Diss. ETH Nr. 15485

Transiente, irreversible Prozesse in ionenselektiven Elektroden-Systemen:

Von erweiterten Modellen zu neuartigen Experimenten und Lösungen

Abhandlung

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

vorgelegt von

Titus Albrecht Zwickl
Dipl. Chem. ETH
geboren am 12. Mai 1969
von St.Gallen-Straubenzell (SG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Ernö Pretsch, Referent
PD Dr. Werner Morf, Korreferent

Zürich 2004

Seite Leer /
Blank leaf

Kajsa,
Morik und Morín
gewidmet

- Ohne Worte -

Seite Leer /
Blank leaf

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Ernö Pretsch* für die Leitung dieser Doktorarbeit. Seine ausserordentliche Begeisterungsfähigkeit und grosse Unterstützung bei der Untersuchung neuer, unbekannter Phänomene, sein breites Fachwissen und die Gewährung grosser Freiheiten in der wissenschaftlichen Arbeit haben entscheidend zu den vorliegenden Entdeckungen und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich möchte mich bei dieser Gelegenheit auch bei Ihm bedanken für die langjährige Beteiligung an unzähligen Diskussionen, Entscheidungen, Publikationen und Kongressen sowie für seine fachlich und menschlich stets grossartige Unterstützung während den Arbeiten an der ETH und auch nach meinem Weggang von der ETH.

Bei Herrn *PD Dr. Werner E. Morf* möchte ich mich für die vielen spannenden fachlichen als auch persönlichen Diskussionen, die äusserst kompetente Beratung in theoretischen Fragen und für die Übernahme des Korreferates ganz herzlich bedanken.

Kajsa Knecht und meinen beiden Kindern *Morik* und *Morín* möchte ich ganz besonders fest danken für die enorme Unterstützung in den zähen Jahren der Fertigstellung der Arbeit nach dem Weggang von der ETH. *Kajsa Knecht* möchte ich ausserdem herzlich danken für das Korrekturlesen des Manuskriptes und die daraus resultierenden fachlichen, sprachlichen und persönlichen Diskussionen.

Dr. Tomasz Sokalski möchte ich danken für die spannende, interessante und produktive gemeinsame Labor- und Forschungszeit, während der wir gemeinsam nicht nur die „Low Detection Limit Electrodes" und die zugehörigen Theorien, Berechnungen, Experimente und Publikationen, sondern auch technologische Neuerungen wie das „Dilutino Subsequent Dilution System", die LawsonLabs Inc. EMF16 Hard- und L-EMF DAQ Software und weitere Messysteme, sowie allerlei Nützliches und Absurdes, wie den unterdessen wohl weltberühmten „LabHoover" oder die fundamentalen Gesetze des noch jungen Fachgebiets der „Random Chemistry" entwickeln konnten. Diese kreative gemeinsame Arbeitsphase, während der viele der in dieser Arbeit beschriebenen Entdeckungen in sich überschlagender Abfolge gefunden und beschrieben werden konnten, dauerte über Jahre nicht nur im Labor, sondern selbst unterwegs auf Schweizerischen

Wanderwegen und Skipisten, per „Goat" oder Boot auf Polnischen Strassen und Seen, mit der Metro unter Paris oder zu Fuss mitten in Warschau und New Orleans ohne Unterbruch an.

Meinen langjährigen Laborkollegen und Freunden *Monia Fibbioli*, *Alan Ceresa* und *Patrick Reichmuth* möchte ich ganz herzlich danken für die gemeinsame gute und spannende Zeit bei der Gruppe Pretsch mit all den vielen gemeinsamen Entdeckungen während der hektischen Zeit der Entwicklung der „Low Detection Limit Electrodes", für das jahrelange gemeinsame Durchstehen von Laborfreuden und -leiden sowie für unvergessliche Exkursionen nach Ungarn, Polen oder zu den geheimen Steinpilzgründen des Tessins.

Der ganzen nachfolgenden Gruppe Pretsch mit ihren wechselnden Mitgliedern - allen voran *Tamás Vigassy*, *Pivo Tompa*, *Jolanda Sutter*, *Zsófi Szigeti* und *Liya Muslinkina* - danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die wohlwollende Aufnahme im Labor, wiederholte Hilfe und Unterstützung in organisatorischen Fragen sowie auch für die zahlreichen spannenden Diskussionen zum aktuellen Stand der Forschung während der späteren Fertigstellung der Arbeit.

Prof. Dr. Ernö Lindner möchte ich für die Zusammenarbeit im Rahmen der gemeinsamen Projekte an der ETH sowie für die vielen hilfreichen und anregenden fachlichen und persönlichen Diskussionen zu verschiedenen Zeitpunkten dieser Arbeit herzlich danken.

Dr. Martin Badertscher danke ich für wiederholte erstklassige Mathematica-Unterstützung und besonders auch für Kaffee und Raclette morgens um 02.18, 03.41 oder auch um 04.17 Uhr.

Rolf Frischknecht danke ich für die Unterstützung bei ICP-MS-Vorversuchen und -Analysen und für viele Mittagspausen in den verschiedenen Mensen der Umgebung.

Pogo Good, *Tsch Maspoli*, *Markus Roggli*, *Petra Valk-Zwickl*, meinen *Eltern* und allen *Freunden*, *Kollegen*, *Verwandten* und *Bekannten*, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und/oder sich ab und zu die damit zusammenhängenden aktuellen Freuden oder Sorgen anhören durften, möchte ich ebenfalls ganz herzlich danken für Ihre langjährige Unterstützung und Geduld.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht [1-13]:

[1] Schneider, B.; Zwickl, T.; Federer, B.; Pretsch, E.; Lindner, E.: *Spectro-potentiometry: A new method for in situ imaging of concentration profiles in ion-selective membranes with simultaneous recording of potential-time transients*; *Anal. Chem.* **1996,** *68*, 4342-4350.

[2] Zwickl, T.; Schneider, B.; Federer, B.; Sokalski, T.; Lindner, E.; Schaller, U.; Z.Cimerman; Pretsch, E.: *Spectropotentiometric Investigations of Solvent Polymer Sensor Membranes*; *Symposium on Chemical and Biological Sensors and Analytical Electrochemical Methods, Sensor and physical electrochemistry divisions*, The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ 08534-2896.; Paris **1997**, *97-19*, 1080-1089.

[3] Sokalski, T.; Ceresa, A.; Zwickl, T.; Pretsch, E.: *Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes*; *J. Am. Chem. Soc.* **1997,** *119*, 11347-11348.

[4] Zwickl, T.; Schneider, B.; Lindner, E.; Sokalski, T.; Schaller, U.; Pretsch, E.: *Chromoionophore-mediated imaging of water transport in ion-selective membranes*; *Anal. Sciences* **1998,** *14*, 57-61.

[5] Lindner, E.; Zwickl, T.; Bakker, E.; Lan, B. T. T.; Tóth, K.; Pretsch, E.: *Spectroscopic in situ imaging of acid coextraction processes in solvent polymeric ion-selective electrode and optode membranes*; *Anal. Chem.* **1998,** *70*, 1176-1181.

[6] Sokalski, T.; Zwickl, T.; Bakker, E.; Pretsch, E.: *Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective Electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes*; *Anal. Chem.* **1999,** *71*, 1204-1209.

[7] Sokalski, T.; Ceresa, A.; Fibbioli, M.; Zwickl, T.; Bakker, E.; Pretsch, E.: *Lowering the Detection Limit of Solvent Polymeric Ion-Selective Membrane Electrodes. 2. Influence of Composition of Sample and Internal Electrolyte Solution*; *Anal. Chem.* **1999,** *71*, 1210-1214.

[8] Zwickl, T.; Sokalski, T.; Pretsch, E.: *Steady-state model calculations predicting the influence of key parameters on the lower detection limit and ruggedness of solvent polymeric membrane ion-selective electrodes*; *Electroanalysis* **1999**, 673-680.

[9] Morf, W. E.; Badertscher, M.; Zwickl, T.; de Rooij, N. F.; Pretsch, E.: *Effects of ion transport on the potential response of ionophore-based membrane electrodes: A theoretical approach*; *J. Phys. Chem. B* **1999,** *103*, 11346-11356.

[10] Qin, W.; Zwickl, T.; Pretsch, E.: *Improved detection limits and unbiased selectivity coefficients obtained by using ion-exchange resins in the inner reference solution of ion-selective polymeric membrane electrodes.*; *Anal. Chem.* **2000,** *72*, 3236-3240.

[11] Morf, W. E.; Badertscher, M.; Zwickl, T.; Reichmuth, P.; de Rooij, N. F.; Pretsch, E.: *Effects of membrane transport on the long-term response behavior of ionophore-based ion-selective electrodes*; *J. Phys. Chem. B.* **2000,** *104*, 8201-8209.

[12] Morf, W. E.; Badertscher, M.; Zwickl, T.; de Rooij, N. F.; Pretsch, E.: *Effects of controlled current on the response behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes*; *J. Electroanal. Chem.* **2002,** *526*, 19-28.

[13] Morf, W. E.; Zwickl, T.; Pretsch, E.; de Rooij, N. F.: *Current response of ionophore-based ion-selective electrode membranes at controlled potential*; *Chimia* **2003,** *57*, 639-642.

Inhaltsverzeichnis

1.	ZUSAMMENFASSUNG	11
2.	SUMMARY	13
3.	EINFÜHRUNG	15
4.	GRUNDPRINZIP	19
5.	FREIE ENTHALPIE UND ELEKTROCHEMISCHES POTENTIAL	23
6.	EMK, SYMMETRIE UND ECHTES GLEICHGEWICHT	31
7.	QUASISTATISCHES GLEICHGEWICHT, GRADIENTEN UND TRANSPORT	37
8.	ENTROPIE UND IRREVERSIBLE PROZESSE	43
9.	ALLGEMEINE BESCHREIBUNG TRANSIENTER ISE-PROZESSE	61
10.	NUMERISCHE TOTALSIMULATION VON ISE-PROZESSEN	75
11.	MODELLIERUNG DES EINFLUSSES VON IONENFLÜSSEN AUF DIE ANTWORTFUNKTION VON ISE	81
12.	EINFLUSS VERSCHIEDENER PARAMETER AUF DIE EMK-FUNKTION VON IONENSELEKTIVEN FLÜSSIGMEMBRAN-ELEKTRODEN	101
13.	DER NACHWEIS VON GRADIENTEN UND FLÜSSEN	125
14.	DURCH KOEXTRAKTION INDUZIERTE FLÜSSE	143
15.	WASSER IN DER ORGANISCHEN PHASE	165
16.	EXPERIMENTELLE ÜBERPRÜFUNG DER MODELL-VORAUSSAGEN	177
17.	OPTIMIERTE ISE UND VERBESSERTE MESSMETHODEN	211
18.	REZIPROZITÄT	229
19.	LITERATURVERZEICHNIS	253
20.	LEBENSLAUF	261

Seite Leer /
Blank leaf

1. Zusammenfassung

Am Anfang dieser Arbeit stand die Untersuchung verschiedener zuvor unbeachteter Phänomene und nicht restlos geklärter Beobachtungen an ***ionenselektiven Elektroden*** (***ISE***), welche mit den gängigen Theorien zu deren Funktionsweise nicht erklärt werden konnten. Beispielsweise stellte man sich die Frage, inwieweit die auf lokalen Gleichgewichten beruhende thermodynamische Beschreibung des Ansprechverhaltens von ISE noch gültig ist, wenn Wasser und osmotische Effekte in der Membranphase eine entscheidende Rolle spielen, wenn die Membranphase Konzentrationspolarisationen unterworfen ist oder wenn sich die Zusammensetzung der Randzonen der Membran von derjenigen im Membraninneren unterscheidet. Mit Hilfe der zur Untersuchung solcher Fragen neu entwickelten *Spektropotentiometrie* konnten erstmals Konzentrationsgradienten in einer ionenselektiven Elektrodenmembran während potentiometrischen Messungen direkt sichtbar gemacht werden. Im Laufe dieser Experimente auftretende zeitliche Potentialänderungen konnten zwar eindeutig mit gleichzeitig dazu in der Membran auftretenden Konzentrationsänderungen in Verbindung gebracht werden, es fehlte jedoch vorerst die passende Theorie zur vollständigen Erklärung der Zusammenhänge zwischen den beiden beobachteten zeitabhängigen Phänomenen. „Potentialdrifts" wurden zuvor mehrheitlich als Artefakte instabiler Elektrodensysteme betrachtet, während es jedoch gleichzeitig allgemein akzeptiert war, dass beispielsweise an der Grenze zwischen einer Referenzelektrode und einer Probenlösung flussabhängige Diffusionspotentiale auftreten. Bereits seit längerer Zeit unverstanden war auch die Beobachtung, dass selbst unter Verwendung hochselektiver Komplexbildner als Ionophore nicht die erwarteten hochselektiven Elektroden mit tiefsten Nachweisgrenzen realisiert werden konnten, sondern dass gegen unten anscheinend eine mysteriöse „magische Grenze" sowohl für die Selektivitätskoeffizienten als auch für die Nachweisgrenzen von ISE zu bestehen schien. Andererseits war seit längerer Zeit bekannt, dass in mit hydrophilen Komplexbildnern gepufferten Lösungen oder mit zu den entsprechenden ISE analogen Optoden die „magische Grenze" durchbrochen werden konnte.

Während dieser Arbeit führte die genauere Untersuchung dieser Ungereimtheiten zu neuen Erkenntnissen und experimentellen Methoden, die es zuletzt erlaubten, sowohl die Nachweisgrenzen für verschiedene Elektroden um bis zu sechs Grössenordnungen zu senken, als auch die wahren Selektivitätskoeffizienten für viele Elektroden und Ionen zu bestimmen.

Die dabei gefundenen Selektivitätskoeffizienten waren teilweise um bis zu zehn Grössenordnungen besser als die bis anhin publizierten Werte.

Der Schlüssel zur Erklärung der Ungereimtheiten und zu dieser deutlichen Verbesserung des Ansprechverhaltens ionenselektiver Flüssigmembranelektroden in tiefen Konzentrationsbereichen lag in der Erkenntnis der fundamentalen Bedeutung von unvermeidbaren, irreversiblen Diffusions-/Migrationsprozessen in ISE-Systemen auf ihr Ansprechverhalten, und in der Folge davon in deren konsequenter Berücksichtigung und Kontrolle im Experiment.

Während die neu entwickelten Messtechniken und -protokolle erstmals erlaubten, ISE zu spurenanalytischen Zwecken einzusetzen, wurde zur Erklärung der beobachteten Phänomene gleichzeitig eine in sich geschlossene Theorie auf der Basis der Thermodynamik irreversibler Prozesse hergeleitet. Mit Hilfe der neu entwickelten umfassenden Theorie lässt sich das zeitliche Ansprechverhalten von ISE durch numerische Totalsimulation richtig abschätzen. Zusätzlich erlaubten weiter vereinfachte Modelle den Einfluss verschiedener Parameter auf das Ansprechverhalten klassischer und modifizierter ISE im stationären Zustand richtig vorauszuberechnen.

Die entwickelten Theorien und durchgeführten Experimente konnten weiter eindeutig zeigen, dass neuartige, zu den üblichen potentiometrischen ISE-Sensoren völlig *reziproke amperometrische ISE-Sensoren* hergestellt und alternativ zu ionenanalytischen Zwecken verwendet werden können.

In der Praxis wurde durch die Umsetzung der Ergebnisse dieser Arbeit für zahlreiche Analyten erstmals Spurenanalyse mit ionenselektiven Sensoren möglich. In Zukunft können infolge dieser Arbeit ganz allgemein robustere und besser kontrollierbare ISE-Sensor-Systeme realisiert werden. Darüber hinaus erlauben die hergeleiteten und verifizierten Modelle eine allgemein gültige, übertragbare Beschreibung und Simulation transienter, irreversibler Phänomene und Diffusions-/Migrationsprozesse in mehrphasigen Elektrolytsystemen.

2. Summary

This work started with investigations of several phenomena that could not be explained by the available theories on the response mechanism of ***ion-selective electrodes*** (***ISE***). For example, it was not clear to what extent the description of the ISE response based on local thermodynamic equilibria is still valid in the presence of water in the bulk of the ISE membrane or when the composition or properties of the membrane/sample interface region deviate from those in the bulk of the corresponding phases, for example, due to concentration polarization in the membrane. To investigate such effects, a new experimental technique called *Spectropotentiometry* was developed first. This technique allowed, for the first time, to observe concentration gradients inside an ion-selective electrode membrane during potentiometric measurements. Transient potential drifts recorded in the course of these experiments have been associated with concurrent concentration changes observed inside the ISE membrane, but – for the time being – the interdependence of the two observed transient phenomena could not be fully explained by theory. Previously, potential drifts were mostly considered to be response artefacts caused by some unknown instabilities of the electrode system, although it was widely accepted that ion flux dependent diffusion potentials are present in the interface between the reference electrode and the sample solution. Furthermore, it was not clear why the lower detection limits of practically all polymer membrane ISEs, even when using highly selective ionophores, were limited to about micromolar concentrations. For both the lower detection limits and for the selectivity coefficients a mysterious „magic limit" seemed to exist. On the other hand, it was well known that lower detection limits and selectivities were much better in the presence of ion buffers or with optodes based on similar membrane compositions.

During this work, a more thorough study of these inconsistencies led to new insights and experimental methods, which finally allowed to lower the detection limit of several ion-selective electrodes by up to six orders of magnitudes. Simultaneously true selectivity coefficients have been determined, which were up to ten orders of magnitude better than the values published hitherto.

The key to the explanation of the mentioned inconsistencies and the significant improvement of the response characteristics of ion-selective liquid membrane electrodes at

low sample concentrations was found in the fundamental influence of unavoidable, irreversible diffusion/migration processes in ISE systems on their response and, as a consequence, in their rigorous consideration and control in the experimental work.

Furthermore, a consistent, closed theory based on the laws of thermodynamics of irreversible processes was developed to describe the observed phenomena. Numerical simulations based on the new comprehensive theoretical model are capable of explaining the transient response behavior of ISE membranes. Additional simplified models have been derived that allow the correct prediction of the response of classical as well as modified ISEs at steady state. All experimental results were in accordance with the simulations.

In addition, *amperometric ISE sensors* have been developed, which were shown by theory to be truly *reciprocal* to the usual potentiometric ISE sensors. They can be used for ion-analytical purposes as an alternative to potentiometric sensors.

The application of the results of this work made, for the first time, trace analysis of several ionic species with ion-selective sensors possible. In the future, more robust ISE sensors may be realized with the acquired extended understanding of their response mechanism. Moreover, the derived and verified models enable the general, transferable description and simulation of transient, irreversible phenomena and diffusion/migration processes in multiple phase systems.

3. Einführung

"...***Ion selective electrodes*** are electrochemical sensors that allow potentiometric determination of the activity of certain ions in the presence of other ions..." [14].

Mit Hilfe eines Drahtes, der mit einer Protonen-selektiven Glasschicht überzogen wurde, realisierte Max Cremer schon zu Beginn dieses Jahrhunderts eine der ersten ***ionenselektiven Elektroden (ISE)*** [15]. Die später weiterentwickelte pH-Glaselektrode ist auch heute noch eine der besten und meist gebrauchten ionenselektiven Elektroden überhaupt.

Ungefähr seit den Dreissigerjahren erlaubten modifizierte Gläser auch die Bestimmung einiger Alkali-Ionen in einem limitierten Konzentrationsbereich [14, 16-19]. Bald konnten auch verschiedene gut funktionierende Festkörperelektroden auf der Basis von Kristallen und Presslingen schwerlöslicher Salze zur Bestimmung weiterer Kationen und Anionen gebaut werden. Auch diese Elektrodentypen werden bis heute sehr häufig verwendet.

Später wurden für eine Vielzahl von Analyten Ionophor-basierte Flüssigmembran-elektroden eingeführt [20-23] und damit der ionenselektiven potentiometrischen Analyse zum Durchbruch verholfen.

Man schätzt, dass heutzutage alleine in klinischen Anwendungen über eine Milliarde ISE Bestimmungen pro Jahr durchgeführt werden [24]. Auch in anderen Fachgebieten wie in der Physiologie, der chemischen Qualitäts- und Prozesskontrolle, der Qualitätskontrolle im Lebensmittelbereich, sowie auch im Umweltbereich gelten ionenselektive Elektroden heute als wichtige und kostengünstige analytische Werkzeuge.

Ionenselektive Sensoren wurden bisher für über 80 Analyten beschrieben [24, 25]. Für ca. 20 davon werden auch in der Praxis ISE Sensoren routinemässig eingesetzt. Die dazu nötigen Elektroden sind bei vielen Herstellern gebrauchsfertig erhältlich.

Der ideale ionenselektive Sensor erlaubt eine schnelle, kontinuierliche und billige Erfassung des Analyten in einem grossen Konzentrationsbereich - meistens ist dazu keine oder nur eine minimale Probenvorbereitung nötig.

Bis vor Kurzem schienen die Nachweisgrenze sowie die anscheinend unzureichenden Selektivitäten der genannten Sensoren unüberwindbare Hindernisse für deren Verwendung in wichtigen Anwendungsgebieten wie der Spurenanalyse oder dem "Monitoring" von Umweltschadstoffen zu sein. Neuste Resultate [1, 3-9, 26-30], die teilweise im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet wurden, zeigen, dass die meisten der bekannten Sensoren in Tat und Wahrheit in Bezug auf Selektivitäten und Nachweisgrenzen bedeutend besser sind als bisher angenommen und in unzähligen Werken publiziert worden ist. Wahre Selektivitäten und tiefstmögliche Nachweisgrenzen können nur erreicht werden durch die Umsetzung der Erkenntnis, dass dynamische Prozesse in ionenselektiven Sensorsystemen unvermeidbar sind und somit explizit berücksichtigt und unter Kontrolle gebracht werden müssen, resp. sogar für analytische Zwecke ausgenützt werden können.

Die Resultate potentiometrischer Messungen sind - in einem weiteren Sinn - nichts anderes als ein Mass für die totale freie Energiedifferenz zwischen zwei galvanischen Halbzellen, welche durch eine dritte, unlösliche, ionenselektive Phase voneinander getrennt sind. Die Lösung in der einen galvanischen Halbzelle ist die Probe; in der anderen befindet sich eine bekannte Referenzlösung.

ISE Messungen werden "stromlos" durchgeführt. Lange Zeit ging man daher davon aus, dass das Systems durch die Formulierung eines elektrochemischen Gleichgewichtes hinreichend beschrieben werden kann. Aus diesem Grund erwartete man damit auch "keine" Beeinflussung der Probe durch den Sensor. Diese Betrachtungsweise widerspricht physikalischen Grundprinzipien und musste daher im Laufe dieser Arbeit aufgegeben werden, obwohl sie - trotz ihrer offensichtlichen Unzulänglichkeit - immer noch viele praktisch relevante Effekte ausreichend zu erklären vermag.

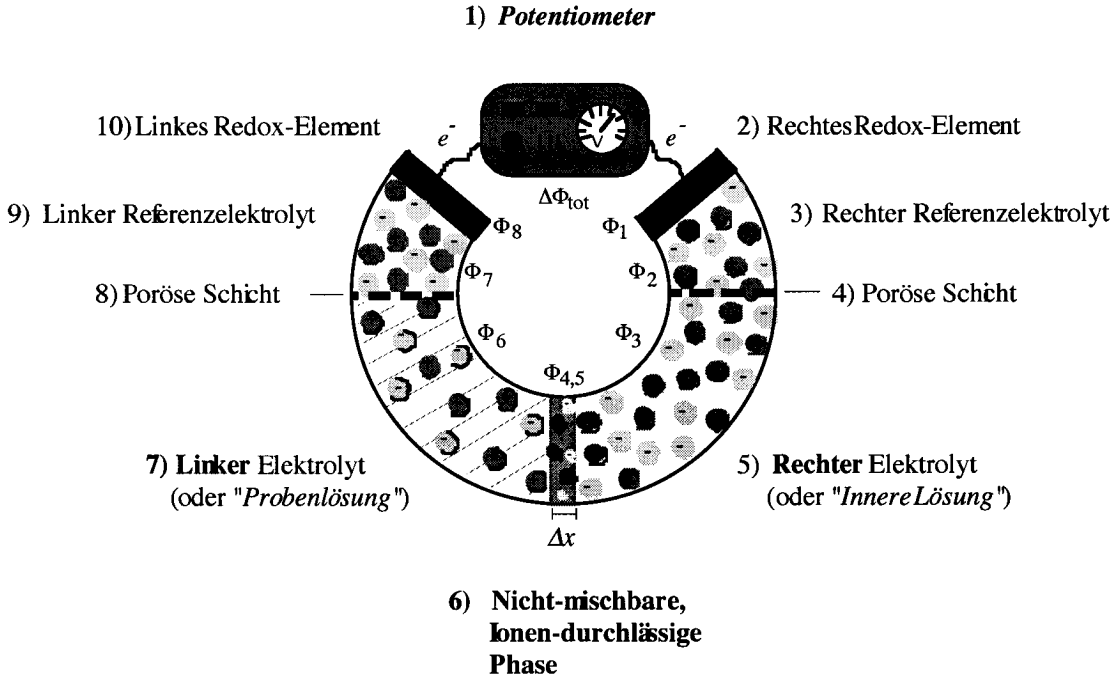
In Wirklichkeit wird echtes elektrochemisches Gleichgewicht im gesamten System nur in **GENAU EINER**, bezüglich dem elektrochemischen Potential völlig symmetrischen resp. homogenen Anordnung der Messkette erreicht. In diesem speziellen Fall zeigt ein angeschlossenes Potentiometer genau 0 Volt an, was nichts anderes heisst, als dass die totale freie Energiedifferenz ΔG ebenfalls Null ist, wie das üblicherweise für eine Gleichgewichtssituation gefordert wird. In allen anderen möglichen Anordnungen befindet sich das System nicht in einem echten thermodynamischen Gleichgewicht, und das Potentiometer zeigt von Null verschiedene Werte an. Das System wird in der Folge bestrebt sein, das Ungleichgewicht

auszugleichen. Dadurch werden, ungeachtet der „Stromlosigkeitsbedingung", Ionenflüsse induziert, die erst dann abklingen, wenn sich das System insgesamt wieder im Gleichgewicht befindet und somit das Potentiometer 0 Volt anzeigt. Potentielle Ionenflüsse werden durch die üblicherweise hochviskose, hydrophobe Phase zwischen den zwei ungleichen Halbzellen stark gedrosselt und sind daher in der Regel extrem klein. Die Ausgleichsprozesse können somit sehr lange andauern. Die dabei auftretenden Ionenflüsse können - besonders im Spurenbereich - jedoch eine enorme Beeinträchtigung der Analysenresultate verursachen.

Die erwähnten Ionenflüsse und ihre Auswirkungen werden im Rahmen dieser Arbeit theoretisch vorausgesagt, experimentell nachgewiesen und im Vergleich mit der Theorie interpretiert. Methoden zur Reduktion, Kontrolle und/oder Ausnutzung der unvermeidbaren Ionenflüsse werden vorgeschlagen.

Seite Leer /
Blank leaf

4. Grundprinzip



Figur 1 : Schematische Darstellung einer symmetrischen potentiometrischen Messkette.

Unter einer potentiometrische Messkette versteht man einen geschlossenen, elektrischen Stromkreis, der üblicherweise als *Galvanische Zelle* bezeichnet wird [31, 32]. Sie besteht aus zwei *galvanischen Halbzellen* (**rechte** und **linke** Halbzelle in Fig.1) und einer sie verbindenden dritten, nicht-mischbaren, dafür aber Ionen-durchlässigen Phase (**6)** in Fig.1). Würde ein nennenswerter Stromfluss nicht durch den hohen Widerstand dieser Membran und vor allem auch durch den des Potentiometers (**1)** in Fig.1) unterdrückt, dann würde von einer bezüglich des elektrochemischen Potentials asymmetrischen Zellanordnung ein Strom geliefert, bis die Zelle völlige Symmetrie erreicht hat (Symmetrie bezüglich der Achse Potentiometer-Nicht-mischbare-Phase (**1)** - **6)** in Fig.1).

Normalerweise enthält jede galvanische Halbzelle eine Elektrode zweiter Art als Ableitelektrode, resp. zur reversiblen Redox-Umwandlung von Ionenstrom in Elektronenstrom und umgekehrt (**2)**, **10)** in Fig.1). Die Elektroden zweiter Art bestehen je aus einer Metallelektrode im Kontakt mit einem schwerlöslichen Salz ihrer Ionen, die

eintaucht in eine Lösung ihrer Ionen oder von Ionen, die mit dem schwerlöslichen Salz im Gleichgewicht stehen. Diese *Referenzelektrolyte* (**3**), **9**) in Fig.1) werden durch eine poröse Schicht (**4**), **8**) in Fig.1), einen Schliff, eine Kapillare oder ähnliches von Probenlösung oder Innenlösung (**5**), **7**) in Fig.1) getrennt. Dadurch wird die Durchmischung der aneinander grenzenden Lösungen stark verlangsamt. Werden die Referenzlösungen dabei konstant und möglichst hoch konzentriert gehalten, liefern diese Elektroden ein konstantes, weitgehend probenunabhängiges Redoxpotential. Einzig über die porösen Kontaktschichten kann noch ein probenabhängiges, bei geeigneter Elektrolytwahl jedoch kleines Diffusionspotential abfallen. Die Kombination aus *Redox-Element*, Referenzelektrolyt und poröser Trennschicht bildet je ein *Referenzelement* oder eine ***Referenzelektrode***.

In der Praxis werden Referenzelektroden häufig als "*Double Junction*" Referenzelektroden gebaut: Auf das eigentliche Referenzelement wird ein weiteres Element, bestehend aus einem an die Probe angepassten *Brückenelektrolyten* und einer weiteren porösen Trennschicht, aufgesetzt. Dies ermöglicht eine weitere Separation von Referenzelement und Probe und dadurch eine weitere Reduktion der Kontamination des Referenzelementes, Reduktion des Diffusionspotentials, sowie die Verhinderung von Proben-Kontaminationen durch den Referenzelektrolyten.

Mit Referenzelektrode im üblichen Sinn wird gewöhnlicherweise das linke Referenzelement bezeichnet (**8**) - **10**) in Fig.1).

Für die weiteren Betrachtungen wird es genügen, die beiden Referenzelemente als nicht genauer definierte, potentialabgreifende Referenzelektroden zu betracheten (Fig.2). Voraussetzung für diese Annahme ist allerdings genau genommen, dass beide Referenzelemente identisch aufgebaut sind.

Die eigentliche ***ionenselektive Elektrode*** (***ISE***) besteht aus der rechten galvanischen Referenz-Halbzelle und der nicht-mischbaren, Ionen-durchlässigen und selektiv Ionen eines bestimmten Typs extrahierenden Phase oder ***Membran*** (**6**) in Fig.1). In der Praxis kann die poröse Trennschicht innerhalb der ISE weggelassen werden, wenn für die Innenlösung eine geeignete Zusammensetzung gewählt wird. Innenlösung und Referenzelektrolyt sind dann identisch. Für spezielle experimentelle Anwendungen oder aus Gründen der Symmetrie kann

jedoch eine Abtrennung des rechten Referenzelementes von der inneren Lösung notwendig oder zumindest sinnvoll sein.

Zwischen ISE und Referenzelektrode befindet sich auf der einen Seite die Probenlösung, auf der anderen Seite ein so genanntes pH-Meter oder ***Potentiometer***. Dies ist heute meist ein digitales Präzisions-Voltmeter mit hoher Eingangsimpedanz (**1**) in Fig.1). Die Eingangsimpedanzen dieser Geräte liegen im Bereich von 1-10 teraOhm. Abhängig von den Membraneigenschaften und der Zusammensetzung der kontaktierenden Lösungen tritt ein messbarer Spannungsabfall über der Membran auf. Dieser wird zusammen mit konstanten weiteren Spannungsabfällen in der Messkette vom Potentiometer erfasst und üblicherweise als ***elektromotorische Kraft*** (***EMK***) der Zelle bezeichnet. Gemäss der „Stockholmer Konvention" von 1953 [31, 32] wird sie definiert als Potential der rechten Halbzelle minus Potential der linken Halbzelle. Der Gesamtstromfluss durch die galvanische Zelle, auch wenn sie beispielsweise 500 mV liefert, wird durch die hohe Eingangsimpedanz des Potentiometers auf maximal 50-500 fA reduziert. Das kommt einem Netto-Ionenfluss von einigen attoMols einfach geladener Ionen pro Sekunde durch die Oberfläche einer Elektrode üblicher Dimension gleich und kann somit sicherlich als makroskopisch vernachlässigbar betrachtet werden.

Für potentiometrische Messungen nimmt man bei rein Nernstscher Beschreibung [31, 32] in der Regel an, dass sich das gesamte System im elektrochemischen Gleichgewicht befinde, und dass überall Elektroneutralität herrsche. Dies trifft unter der vorausgesetzten Stromlosigkeitsbedingung makroskopisch sicherlich auch zu. Mikroskopisch **müssen** jedoch zumindest in den Interfaceregionen der verschiedenen Phasen des Systems geringfügige Ladungstrennungen auftreten, ansonsten könnten keine Potentialdifferenzen existieren [31, 32]. Für ein Interface von einem cm^2 Fläche und einer Dicke von 100 Å genügt bereits ein lokaler Ladungsüberschuss von einigen pMol $\pm e$ um Potentialdifferenzen in der beobachteten Grössenordnung zu erzeugen. Diese Ladungsmenge kann beispielsweise in einer Lösung mit pH 3 in Form von Protonen bereits innerhalb einer Sekunde in das entsprechende Interfacevolumen hinein oder daraus heraus fliessen, wenn über eine Distanz, die 100 mal so gross ist wie die Interface-Dicke, eine Konzentrations-Differenz von nur 1 ppm besteht.

Seite Leer /
Blank leaf

5. Freie Enthalpie und elektrochemisches Potential

In jedem geschlossenen System ist eine von den eingeschlossenen Komponenten und dem Zustand des Systems abhängige, unveränderliche Menge Energie enthalten. In der Thermodynamik spricht man häufig von der *freien Enthalpie* G des Systems. Die freie Enthalpie G setzt sich zusammen aus einem *Enthalpie*-Term und einem *Entropie*-Term. Die Enthalpie H ist das Mass für die *Innere Energie* U, oder die thermische Energie, zuzüglich des Produktes von Druck und Volumen pV eines Systems. Die Entropie S ist das Mass für die "Unordnung" im System, resp. für die Homogenität oder für die Art der Verteilung der gesamten Energie auf die einzelnen Energieträger im Systems. Sie geht in die freie Enthalpie G mit negativem Vorzeichen und multipliziert mit der absoluten Temperatur ein (siehe z.B. Lit. [31-33]).

Die Änderung des Energieinhaltes eines Systems durch Energie-, resp. Substanzaustausch mit seiner Umgebung bezeichnet man als *freie Enthalpieänderung* ΔG.

Falls sich geladene Teilchen im System befinden, sollte – obwohl unüblich in der klassischen Thermodynamik – ein zusätzlicher elektrischer Potential-Term eingeführt und berücksichtigt werden. Der elektrische Potential-Term erfasst dabei die zusätzliche potentielle Energie $q\phi$, die in einem System enthalten ist, in dem elektrisch geladene Teilchen existieren.

Die *molare* Änderung der freien Enthalpie einer einzelnen, reinen Substanz i in einem homogenen, als auch in heterogenen Systemen bezeichnet man als *chemisches Potential* μ_i, resp. als *elektrochemisches Potential* $\tilde{\mu}_i$, wenn das System zusätzlich zu neutralen auch geladene Teilchen enthält. In einem eindimensionalen System gilt:

$$\tilde{\mu}_{i\,(x,t)} = \mu^{\circ}_{i\,(x)} + R\,T_{(x,t)} \cdot ln\,\frac{c_{i\,(x,t)}}{c^{\circ}} + R\,T_{(x,t)} \cdot ln\,y_{i\,(x,t)} + z_i F \cdot \phi_{(x,t)} \qquad (1)$$

$\tilde{\mu}_{i\,(x,t)}$ = elektrochemisches Potential der Spezies i am Ort x zum Zeitpunkt t [J mol^{-1}].

$\mu^{\circ}_{i\,(x)}$ = chemisches Standardpotential der Spezies i am Ort x [J mol^{-1}].

R = universelle Gaskonstante = 8.314 J K^{-1} mol^{-1}.

$T_{(x,t)}$ = absolute Temperatur am Ort x zum Zeitpunkt t [K].

$c_{i(x,t)}$ = Konzentration der Spezies i am Ort x zum Zeitpunkt t [mol m^{-3}].

c° = Einheitskonzentration 1 mol m^{-3}.

$y_{i(x,t)}$ = Aktivitätskoeffizient der Spezies i am Ort x zum Zeitpunkt t, bezogen auf c-Molaritäten [dimensionslos].

z_i = Ladungszahl der ionischen Spezies I, gegeben durch $\frac{q_i}{e}$ [dimensionslos], mit

q_i = elektrische Ladung der Spezies i [C].

e = Elementarladung = 1.602 · 10^{-19} C.

F = Faraday Konstante = 9.649 · 10^{4} C mol^{-1}.

$\phi_{(x,t)}$ = Elektrisches Potential am Ort x zum Zeitpunkt t [V].

Das elektrochemische Potential ist somit gemäss obenstehender Definition und für die nachfolgenden Betrachtungen eine lokale, momentane Grösse in einem eindimensionalen System.

Der Aktivitätskoeffizient $y_{i(x,t)}$ ist ein Mass für die Nichtidealität des Systems. Für ideale Lösungen, resp. unendlich verdünnte Lösungen, strebt $y_{i(x,t)}$ gegen 1 und der zweite Term verschwindet aus obenstehender Gleichung. $y_{i(x,t)}$ ist für geladene, gelöste Teilchen unter anderem stark abhängig von der Ionenstärke und vom Radius der solvatisierten Spezies i, der Temperatur, der Dielektrizität des Mediums sowie dem elektrischen Potential an der Stelle x zum Zeitpunkt t. Einige der Grössen sind ausserdem teilweise selbst wiederum voneinander abhängig. Damit ist $y_{i(x,t)}$ weder unabhängig von $c_{i(x,t)}$ und $\phi_{(x,t)}$, noch zwingend konstant innerhalb einer Phase [14]. Nur wenn in einer Phase eine homogene Verteilung aller genannten Grössen vorliegt und diese sich auch zeitlich nicht mehr ändert, kann $y_{i(x,t)}$ entsprechend als eine Konstante innerhalb der Phase betrachtet werden.

Die so genannten Einzelionenaktivitätskoeffizienten $y_{i(x,t)}$ können experimentell nicht direkt bestimmt werden. Es können i. A. nur mittlere Aktivitätskoeffizienten $y_{\pm(x,t)}$ eines Elektrolyten in Lösung bestimmt werden. Echte Lösungen zur Berechnung individueller Aktivitätskoefffizienten gestalten sich extrem schwierig; genügend gute Näherungen und semi-empirische Methoden zur Berechnung von $y_{i(x,t)}$ sind allerdings bekannt (siehe z.B. [14]).

Die klassische Thermodynamik lehrt, dass die freie Enthalpie jedes Systems nach Möglichkeit einem Minimalwert zustrebt und sich zuletzt nicht mehr verändert. Ist dieser Zustand erreicht, bei dem für das gesamte betrachtete System $\Delta G = 0$ gilt, befindet sich das System in einem Gleichgewichtszustand.

Chemische Potentialunterschiede sind die Triebkräfte sowohl sämtlicher chemischer Reaktionen als auch der meisten mikroskopischen Transportphänomene. Daher kann in einem System in der Regel erst ein echter Gleichgewichtszustand erreicht werden, wenn für sämtliche in einem System enthaltenen Spezies an jeder Stelle des Systems derselbe Wert des chemischen Potentials erreicht worden ist. Es finden also solange chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Komponenten des Systems und/oder Transport der Komponenten im System statt, bis die einzelnen Komponenten im gesamten System in ihren Gleichgewichtskonzentrationen homogen verteilt vorliegen. Berühren sich zwei Systeme mit unterschiedlichen Eigenschaften und unterschiedlicher Zusammensetzung, so finden an der Systemgrenze solange chemische Reaktionen, Druckausgleich oder Volumenänderungen, und/oder Wärme- und Stofftransport statt, bis sich die chemischen Potentiale sämtlicher

vorhandener Spezies im gesamten neuen, kombinierten System wieder ausgeglichen haben und ein neues echtes, makroskopisches Gleichgewicht erreicht worden ist. Wenn für einzelne Komponenten der Teilsysteme eine Angleichung der chemischen Potentiale entweder nicht möglich ist, oder sie sehr langsam abläuft, dann kann für die entsprechenden Komponenten ein stabiler chemischer Potentialgradient erhalten oder zumindest lange erhalten bleiben. Dies kann der Fall sein für Systeme mit unterschiedlichen, nicht mischbaren Phasen, bei denen die einzelnen Phasen, resp. die Matrix der einzelnen Systeme, im Vergleich zu den übrigen Komponenten unverändert, resp. zumindest lange unverändert bleibt. Zuletzt müssen sich jedoch zur Erreichung eines echten, makroskopischen, thermodynamischen Gleichgewichtes auch die chemischen Potentiale dieser Komponenten auf irgendeine Art ausgeglichen haben. Beispielsweise können sich - falls eine Komponente die Systemgrenze nicht überwinden kann - auch alle übrigen Komponenten neu verteilen, um durch die relative Änderung der Konzentration der zurückgehaltenen Komponente deren chemisches Potential zu beeinflussen. Dies spielt beispielsweise bei vielen osmotischen Prozessen eine wichtige Rolle [31]. Sind die sich berührenden Systeme (unendlich) gross im Vergleich zur Kontaktstelle, werden die Zustände der Teilsysteme von ausserhalb der Systeme konstant gehalten und/oder ist die chemische Potentialveränderung einzelner Komponenten durch die Systemgrenze hindurch langsam im Vergleich zur Homogenisierung der chemischen Potentiale dieser Komponenten innerhalb der Teilsysteme, so können deren chemische Potentiale in den Teilsystemen für längere Zeit praktisch konstant und homogenisiert bleiben, während sich über die Systemgrenze hinweg ein lokales Quasi-Gleichgewicht einstellt und sich das gesamte System in einem echten oder scheinbaren stationären Zustand befindet.

Letzteres nutzt man aus zur Konstruktion von ionenselektiven Elektroden. Wie in Fig.1 dargestellt, besteht eine typische ISE in der Regel aus mehreren miteinander nicht mischbaren Phasen. Betrachtet man nun eine der Grenzen zwischen zwei dieser nicht mischbaren Phasen ***A*** und ***B***, so muss auch hier für jede Komponente nach einer gewissen Äquilibrierungszeit t_{eq} gelten:

$$\tilde{\mu}_{i(A,\,t_{eq})} = \tilde{\mu}_{j(A,\,t_{eq})} = \tilde{\mu}_{i(B,\,t_{eq})} = \tilde{\mu}_{j(B,\,t_{eq})} = \ldots \qquad (2)$$

Oder anders formuliert:

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_{i(x,t)}}{\partial i} = \frac{\partial \tilde{\mu}_{i(x,t)}}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{\mu}_{i(x,t)}}{\partial t} = 0 \qquad (3)$$

Für zwei sich berührende, nicht mischbare Phasen ***A*** und ***B***, die nach einer Äquilibrierungszeit t_{eq} einen echten, makroskopischen Gleichgewichtszustand erreicht haben, lässt sich nun aus Gl. 1 und 2 untenstehende Gl. 4 herleiten, falls ***A*** diejenige Phase ist, die links von ***B*** steht:

$$\begin{aligned}\Delta\phi_{(t_{eq})} &= \frac{\Delta\mu_i^{\circ}}{z_i F} + \frac{RT_{(t_{eq})}}{z_i F} \cdot ln\,\frac{c_{i(A,t_{eq})}}{c_{i(B,t_{eq})}} + \frac{RT_{(t_{eq})}}{z_i F} \cdot ln\,\frac{y_{i(A,t_{eq})}}{y_{i(B,t_{eq})}} \qquad (4)\\ &= \frac{\Delta\mu_j^{\circ}}{z_j F} + \frac{RT_{(t_{eq})}}{z_j F} \cdot ln\,\frac{c_{j(A,t_{eq})}}{c_{j(B,t_{eq})}} + \frac{RT_{(t_{eq})}}{z_j F} \cdot ln\,\frac{y_{j(A,t_{eq})}}{y_{j(B,t_{eq})}}\\ &= \ldots\end{aligned}$$

Unter den Annahmen, dass Konzentration und Aktivitätskoeffizient von Spezies *i* in Phase ***B*** unveränderlich seien und sich das gesamte kombinierte System in einem echten Gleichgewicht befinde, gelangt man zu einem der klassischen ***Nernstschen Gleichung*** [14] sehr ähnlichen Ausdruck für die Gleichgewichts-Phasengrenzflächenpotentialdifferenz zwischen ***A*** und ***B***:

$$E_{(t_{eq})} = E_i^{\circ} + \frac{RT_{(t_{eq})}}{z_i F} \cdot ln\, a_{i(A,t_{eq})} = E_j^{\circ} + \frac{RT_{(t_{eq})}}{z_j F} \cdot ln\, a_{j(A,t_{eq})} = \ldots \qquad (5)$$

Will man nun die *EMK* der gesamten galvanischen Zelle „ISE-Messsystem" beschreiben, geht man häufig davon aus, dass die Galvanispannungen der beiden Referenzhalbzellen ($(\Phi_2-\Phi_1)$ und $(\Phi_7-\Phi_8)$ in Fig.1) und die Potentiale Φ_3, Φ_4 und Φ_5 konstant seien, sowie dass die Flüssigkeitspotentialdifferenzen $(\Phi_6-\Phi_7)$ und $(\Phi_3-\Phi_2)$ annähernd konstant und unabhängig von der Messlösung, resp. inneren Lösung, seien. Obenstehende

Gleichung beschreibt dann gerade die übrig gebliebene Grenzflächenpotential-differenz (Φ_5-Φ_6). Dabei stellt ***A*** die Phase der Messlösung (**7**) in Fig.1) dar, i steht für das Mession und die konstanten Beiträge an die *EMK* werden alle in $E°_i$ zusammengefasst. Ferner geht man davon aus, dass sich das betrachtete System stets in einem echten Gleichgewichtszustand befinde bei $t \geq t_{eq}$, und dass die Elektrode einzig ideal selektiv auf i anspreche. Als Erweiterungen zu Gl. 5 sind verschiedene, das reale Verhalten von ISE mehr oder weniger gut beschreibende Modelle zur Berücksichtigung nicht-idealer Selektivität der Elektroden bekannt [14, 24]. Diese Beschreibungen können der entsprechenden Literatur entnommen werden - sie werden an dieser Stelle nicht ausführlicher diskutiert.

Gl. 4 macht deutlich, dass sich zwischen zwei nicht-identischen Phasen selbst bei identischer Aktivität von i in den beiden Phasen in der Regel zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes an der Grenzfläche eine Potentialdifferenz aufbauen **muss**, nur schon um den Unterschied in $\mu°_{i(x)}$ zwischen den beiden Phasen zu kompensieren. Im Einzelionen-Verteilungskoeffizienten k_i, der die hypothetische, thermodynamische Gleichgewichts-Verteilung von i zwischen den zwei Phasen ***A*** und ***B*** charakterisiert, ist bekanntlich das obenstehende $\Delta\mu°_i$ enthalten [14], womit für Gl. 5 zuletzt unter Benutzung der Einzelionen-Verteilungskoeffizienten k_i, k_j, ... auch geschrieben werden kann:

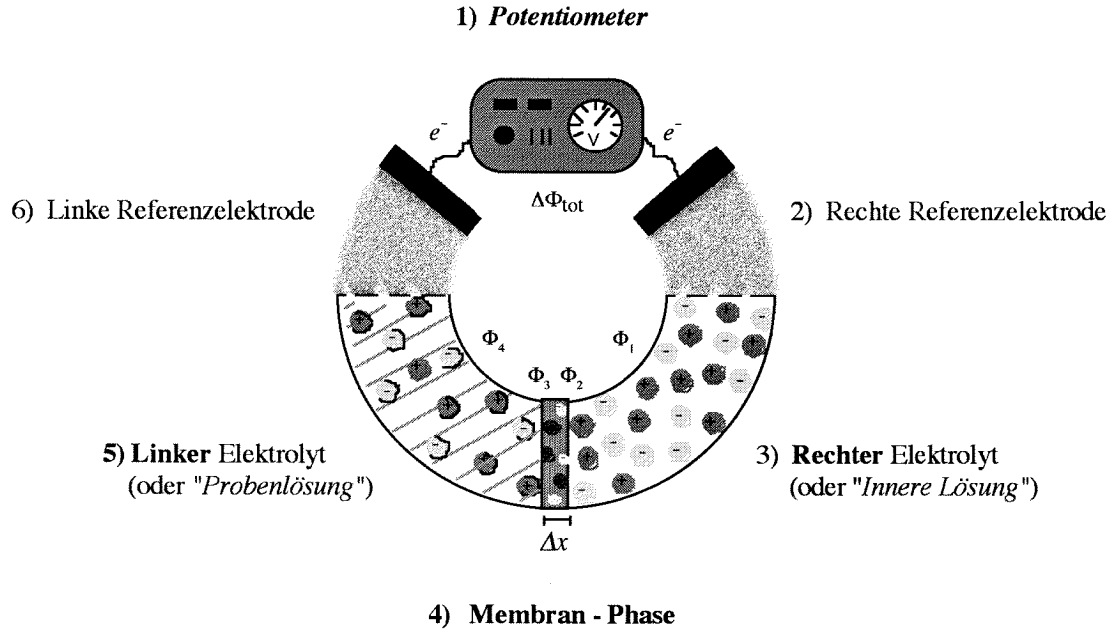
$$E_{(t_{eq})} = \frac{RT_{(t_{eq})}}{z_i F} \cdot ln\left(k_i \cdot \frac{a_{i\,(A,\,t_{eq})}}{a_{i\,(B,\,t_{eq})}}\right) = \frac{RT_{(t_{eq})}}{z_j F} \cdot ln\left(k_j \cdot \frac{a_{j\,(A,\,t_{eq})}}{a_{j\,(B,\,t_{eq})}}\right) = \ldots \quad (6)$$

Daraus kann für zwei einzelne Spezies i und j die Austauschgleichgewichtskonstante K_{exch} [24] konstruiert werden, welche zusammen mit Gl. 6 verdeutlicht, dass - abhängig von den vorhandenen Konzentrationen von i, j, ... und ihren zugehörigen Verteilungskoeffizienten - selbst unter idealen Bedingungen weder jede beliebige Spannung erreicht werden kann, noch die Konzentration einer Spezies in jedem Fall konstant gehalten werden kann, solange es für andere vorhandene Spezies nicht möglich ist, gleichzeitig ebenfalls ihre Gleichgewichtskonzentration zu erreichen.

Die oben dargestellten Zusammenhänge gelten jedoch genau genommen erst für eine einzelne Phasengrenze und können somit bestenfalls das Verhalten einer *Halbzelle* der galvanischen Zelle „ISE-System" hinreichend beschreiben. Um das Verhalten der gesamten galvanischen Zelle zu beschreiben, muss daher in Wirklichkeit stets zumindest noch die zweite Halbzelle berücksichtigt werden.

Seite Leer /
Blank leaf

6. EMK, Symmetrie und echtes Gleichgewicht



Figur 2 : *Symmetrische potentiometrische Messkette mit zwei identischen Referenzelementen.*

Für das tiefere Verständnis der Funktionsweise von ISE können einige einfache Symmetrieüberlegungen sehr hilfreich sein. Dazu nehmen wir vorerst an, dass am benutzten Voltmeter (**1)** in Fig. 2) zwei identische Referenzelemente angeschlossen seien (**2)** und **6)** in Fig. 2), welche als hier nicht näher spezifizierte, ideal reversibel arbeitende Elektroden betrachtet werden sollen. Die Elektroden sollen durch einen ebenfalls nicht näher diskutierten Mechanismus stets je ideal und unverfälscht das Potential Φ_1 des rechten Elektrolyts (*Innere Lösung* **3)** in Fig. 2) und das Potential Φ_4 des linken Elektrolyts (*Probenlösung* **5)** in Fig. 2) abgreifen. Die mit den Elektrolyten unmischbare Membran-Phase (**4)** in Fig. 2) der Dicke Δx separiere die beiden Elekrolytlösungen voneinander. Das betrachtete System sei ausserdem völlig symmetrisch aufgebaut bezüglich der Achse Voltmeter - Membran-Phase (vgl. Fig. 2). Geht man nun wie bereits im vorhergehenden Kapitel wieder davon aus, dass die Innere Lösung und der Zustand der Membranphase auf irgendeine Art konstant gehalten werden könne, während die Probenlösung austauschbar sei, so gelangt man nach Anwendung der zuvor beschriebenen Regeln und Konventionen (siehe Kapitel 5) auch auf diesem Weg wieder zur wohl bekannten Gl. 5 für die *EMK* des beschriebenen ISE-Systems (mit A als

Probenlösungs-Phase). Verwirft man nun die Annahme, dass die „Innere Lösung" und der Zustand der Membranphase jederzeit auf irgendeine Art konstant zu halten sei, berücksichtigt jedoch vorläufig die in der ISE-Lehre weit verbreitete Annahme, dass die ganze Membran-Phase selber sich in einem Gleichgewichtszustand befinden soll und somit die Konzentrationen sämtlicher enthaltener Spezies darin homogen verteilt vorliegen müssen, so muss als Folge von Gl. 2, resp. bei der Postulation einer elektroneutralen Lösung selbst gemäss der Poissonschen Potential-Gleichung [34], auch $\Phi_2 = \Phi_3$ gelten. Daraus folgt nun nach erneuter Anwendung der in Kapitel 5 beschriebenen Regeln und Konventionen sofort, dass die *EMK* des Systems beschrieben werden kann durch:

$$E_{(t_{eq})} = E_i^{\circ} + \frac{R\,T_{(t_{eq})}}{z_i\,F} \cdot ln\,\frac{a_{i\,(A,\,t_{eq})}}{a_{i\,(A',\,t_{eq})}} = E_j^{\circ} + \frac{R\,T_{(t_{eq})}}{z_j\,F} \cdot ln\,\frac{a_{j\,(A,\,t_{eq})}}{a_{j\,(A',\,t_{eq})}} = \ldots \quad (7)$$

wobei ***A*** der Phase der Probenlösung und ***A'*** der Phase des inneren Elektrolytes entspricht. Somit entspricht die gemessene *EMK* einer idealen ISE gerade dem Logarithmus des Verhältnisses der Aktivität des betrachteten Ions in der Probenlösung und in der Referenzlösung. Die Potentiale innerhalb der Membran verschwinden unter der Annahme einer Membran-Phase, welche in sich selbst im Gleichgewicht sein soll, resp. innerhalb derer die Konzentrationen sämtlicher vorhandener Spezies homogen verteilt vorliegen sollen, vollständig aus der *EMK*-Gleichung. Dies ist für eine Membran-Phase im Gleichgewicht selbst dann der Fall, wenn sich die Zusammensetzung der Membran ändern sollte im Laufe eines Experimentes, solange die Änderungen innerhalb der Membran-Phase stets homogenisiert werden. Abweichungen von der unter der Annahme einer Membran-Phase im Gleichgewicht berechneten *EMK* sind für nicht-homogene Membran-Phasen mindestens zu erwarten in der Grössenordnung von:

$$\Delta E_{(t_{eq})} = \frac{R\,T_{(t_{eq})}}{z_i\,F} \cdot ln\,\frac{a_{i\,(B_{A'},\,t_{eq})}}{a_{i\,(B_A,\,t_{eq})}} = \frac{R\,T_{(t_{eq})}}{z_j\,F} \cdot ln\,\frac{a_{j\,(B_{A'},\,t_{eq})}}{a_{j\,(B_A,\,t_{eq})}} = \ldots \quad (8)$$

wobei B_A der Grenzfläche der Membran-Phase B in Kontakt mit der Probenlösung und $B_{A'}$ derGrenzfläche der Membran-Phase B in Kontakt mit der Phase des inneren Elektrolytes entspricht.

Ist das System wie weiter oben beschrieben völlig symmetrisch aufgebaut und liegt ausser an den Phasengrenzen innerhalb jeder Phase jede Spezies homogen verteilt vor, so verschwindet für Elektrolyte, hergestellt aus demselben Lösungsmittel für ein ideales, „Offset-freies" Messgerät selbst E°_i aus der *EMK*-Gleichung. Es wird nun offensichtlich, dass für ein total symmetrisches System, bei dem nun auch Symmetrie für die beiden Elektrolytlösungen gefordert wird (d.h. Probenlösung = Referenzlösung, resp. $A = A'$) zwangsläufig $EMK = 0$ gelten **muss**.

Da ferner nicht gleichzeitig Phase A mit Phase B im Gleichgewicht, Phase B mit Phase A' im Gleichgewicht und die einzelnen Phasen in sich selbst im Gleichgewicht sein können, ohne dass auch Phase A mit Phase A' im Gleichgewicht sein **muss**, kann letztendlich nur die eine einzige, unten bewiesene Schlussfolgerung aus den durchgeführten Symmetriebetrachtungen gezogen werden. Für ein symmetrisches System aus drei sich berührenden Phasen A, B und A' muss gemäss den Gesetzen der Thermodynamik für jede darin vorhandene Spezies i gelten:

$$\tilde{\mu}_{i\,(A,\,t_{eq})} = \tilde{\mu}_{i\,(B,\,t_{eq})} = \tilde{\mu}_{j\,(A',\,t_{eq})} \qquad (9)$$

Somit muss, wenn für die Phasengrenze AB Gl. 4 gilt, auch gelten:

$$\Delta\phi_{(AB,\,t_{eq})} = -\Delta\phi_{(BA',\,t_{eq})} \qquad (10)$$

Die gleiche Regel kann in einem völlig symmetrischen System von der in Fig. 1 oder 2 dargestellten Art auch für alle übrigen Grenzflächenpotentialdifferenzen aller vorhandener Spezies aufgestellt werden. Daraus, resp. aus Gl. 7 und den oben dargestellten Symmetrieüberlegen, folgt direkt, dass die *EMK* des beschriebenen Systems im echten,

makroskopischen Gleichgewicht in der Tat stets Null sein **muss**. Ausgenommen von den obenstehenden, direkt aus den Symmetrieüberlegungen abgeleiteten Schlussfolgerung sind einzig nicht-symmetrische Systeme mit einer ungeraden Anzahl Phasengrenzflächen, wie beispielsweise festkontaktierte ISE. Selbst für diese Fälle **muss** jedoch im echten, makroskopischen Gleichgewicht $EMK = 0$ gelten. Diese Aussage wird untenstehend noch genauer begründet.

Das Produkt aus Ladung und Potentialdifferenz entspricht der elektrischer Arbeit. Gleichzeitig entspricht die durch Prozesse in einem ISE-System maximal geleistete elektrische Arbeit gerade der mit den Prozessen verbundenen Änderung der Freien Enthalpie ΔG des Systems [31] und es gilt folglich:

$$E_{(t)} = -\frac{\Delta G_{(t)}}{z_i F} \qquad (11)$$

Da nun für einen echten, makroskopischen Gleichgewichtszustand eines abgeschlossenen Systems gefordert wird, dass $\Delta G = 0$ sein soll [31], muss dann auch die $EMK = 0$ sein, und zwar unabhängig davon, wie das betrachtete System aufgebaut ist und wie die *EMK* zustande kommt. Zur Zeit $t \geq t_{eq}$ muss dieser Zusammenhang jederzeit gelten; die *EMK* eines Systems kann somit nur zu Zeiten $t < t_{eq}$ von Null verschieden sein. In anderen Worten: Es kann nur an Systemen, die sich **nicht** in einem echten, makroskopischen Gleichgewichtszustand befinden eine $EMK \neq 0$ gemessen werden.

Dieses Resultat ist zwar eindeutig und beweisbar - wie weiter oben bereits bemerkt, ist es jedoch in der Regel nicht das Ziel von ISE-Analysemethoden, jederzeit eine *EMK* von 0 Volt zu messen. Ausserdem würde es für gebräuchliche ISE in den meisten Fällen auch äusserst lange dauern, bis ein echter, makroskopischer Gleichgewichtszustand erreicht worden wäre [14].

Aus diesen Gründen ist es offensichtlich, dass übliche ISE-*EMK*-Messungen im Grunde genommen die Bestimmungen des ***Ungleichgewichtes*** des Systems, resp. die Entfernung eines Systems vom echten, makroskopischen Gleichgewicht ermöglichen. Die gemessene *EMK* ist somit in der Regel ein Mass für ΔG_t des Systems für Zeiten lange vor dem Erreichen des echten, makroskopischen Gleichgewichtszustandes.

Einfach verständlich macht diesen Zusammenhang die oben gezeigte Beschreibung der *EMK* eines symmetrischen ISE-Systemes, die ausgedrückt werden kann alleine durch den Aktivitätsunterschied einer Spezies *i* zwischen Probenlösung und Referenzlösung solange das System sich **nicht** im echten, makroskopischen Gleichgewicht befindet. Der Aktivitätsunterschied, der in diesem Fall die *EMK* des ISE-Systems beschreibt, muss zuletzt ausgeglichen werden, und die *EMK* verschwindet somit zusammen mit dem Aktivitätsunterschied beim Erreichen des echten, makroskopischen Gleichgewichtszustandes des ISE-Systems.

Seite Leer /
Blank leaf

7. Quasistatisches Gleichgewicht, Gradienten und Transport

Die vorangegangenen Kapitel haben bereits wiederholt das grösste und in der klassischen ISE-Literatur dennoch meist stillschweigend akzeptierte und/oder ausser Acht gelassene Dilemma der ISE-Theorie angetönt: Die klassische Beschreibung der *EMK* von ISE-Systemen beruht grösstenteils auf der Annahme verschiedener Gleichgewichtszustände im betrachteten System. Davon ausgenommen - sieht man von wenigen umfassenderen Betrachtungen ab [14] - wurden üblicherweise lediglich einige „Details", wie beispielsweise Diffusionspotentiale in der Grenzzone zwischen Probe und Referenzelektrode oder allenfalls auch innerhalb der ISE-Membran selber. Im Gegensatz zu den weit verbreiteten und allgemein akzeptierten gleichgewichtsbasierten ISE-Theorien lässt sich jedoch - wie in den vorangegangenen Kapiteln durchgeführt - mit wenigen einfachen Überlegungen klar zeigen, dass sich klassische ISE-Systeme in der Regel nicht nur weit weg von einem echten Gleichgewichtszustand befinden, sondern für analytische Zwecke der üblichen Art sogar gänzlich unbrauchbar wären, wenn sie sich tatsächlich in einem echten Gleichgewichtszustand befinden würden (siehe vorangegangene Kapitel). Trotz dieses Gegensatzes haben sich die benutzten, gleichgewichtsbasierten Theorien bis auf verschiedene, weiter unten noch eingehender zu behandelnde Abweichungen vom erwarteten, „theoretischen" Verhalten als über weite Strecken hinreichende Beschreibung für klassische ISE erwiesen. Dieser scheinbar offensichtliche Widerspruch kann nur überbrückt werden durch die Definition ***quasistatischer Gleichgewichtszustände*** [35]: Falls ein System zwar andauernden Zustandsänderungen unterliegt und sich somit nicht in einem echten, makroskopischen Gleichgewicht befinden kann, diese Zustandsänderungen jedoch im Vergleich zur Beobachtungsperiode unendlich langsam vor sich gehen, so kann sich das System in einem *scheinbaren* Gleichgewicht, resp. in einem quasistatischen Gleichgewichtszustand befinden. Besondere Bedeutung erhalten in diesem Zusammenhang heterogene Systeme, in welchen verschiedenste Prozesse voneinander abhängen. Es kann dann vorkommen, dass einige Prozesse sehr rasch einen momentanen und/oder lokalen thermodynamischen Gleichgewichtszustand erreichen, während andere Prozesse unendlich langsam und/oder nur an einigen wenigen Stellen des Systems ablaufen ohne auf einer endlichen Zeitskala jemals ihre Gleichgewichtszustände zu erreichen. Trotzdem können in einem solchen Fall die von den unendlich langsamen Prozessen abhängigen raschen Prozesse stets ihre momentanen und/oder lokalen thermodynamischen Gleichgewichtszustände

einnehmen und sich das System somit während der Beobachtungsphase insgesamt in einem makroskopisch quasistatischen Gleichgewichtszustand befinden.

Die meisten klassischen ISE-Systeme mit typischer Innenlösung (~ mM) und hinreichend hohen Probenkonzentrationen des Messions ($\geq \mu$M) befinden sich in der Regel makroskopisch für eine Beobachtungsdauer von mehreren Minuten bis Tagen oder Wochen in einem solchen quasistatischen Gleichgewicht. Es wird darum oft ein Verhalten der ISE beobachtet, das sich mit den üblichen gleichgewichtsbasierten Theorien hinreichend beschreiben lässt. Ursache dafür, dass ein übliches ISE-System anstelle des echten, makroskopischen Gleichgewichtszustandes für lange Zeit lediglich einen quasistatischen Gleichgewichtszustand einnehmen und aufrecht erhalten kann, ist einerseits die Verwendung „stromloser" Messanordnungen (d.h. die Benutzung sehr hoher Eingangswiderstände an den benutzten Potentiometern) und andererseits die Verwendung von nicht mit den Elektrolytlösungen mischbaren, hydrophoben und in der Regel hoch viskosen Membranphasen, welche für ideale Flüssigmembran-ISE mit Hilfe eines hochselektiven, lipophilen Liganden von meist geringer Mobilität als „Carrier" in der Membran lediglich für das Mession passierbar gemacht wird. Reaktionen oder Austausch zwischen den beiden voneinander durch die Membran separierten Elektrolyten ist somit sowohl geometrisch als auch kinetisch stark limitiert, und die beiden mit der Membran in Kontakt stehenden Elektrolyte benötigen im Verhältnis zur Dauer einer üblichen ISE-Messung unendlich lange bis zur völligen Äquilibrierung, falls die Elektrolytvolumen im Verhältnis zur Membran-Kontaktfläche und zum Volumen der Membran unendlich gross sind. Festkontaktierte Elektroden oder Mikroelektroden mit fehlendem oder kleinem innerem Referenzelektrolytvolumen zeigen daher üblicherweise früher Abweichungen der ISE-*EMK* vom idealen Verhalten [36] als konventionelle ISE mit einem relativ grossen inneren Referenzlösungsreservoir. Man kann nun also davon ausgehen, dass eine sich ideal verhaltende ISE, bei der sich Mess- und Referenzlösung nicht allzu stark voneinander unterscheiden und welche nur für verhältnismässig kurze Zeit für eine Messung mit den entsprechenden Lösungen verwendet wird, einen quasistatischen Gleichgewichtszustand einnimmt, bei welchem die Masse der wässrigen Elektrolytlösungen durch Translations- und Diffusionsprozesse relativ rasch in sich selbst homogen äquilibriert vorliegen dürften und sich ausserdem an den Grenzflächen zwischen den wässrigen Phasen und der Membranphase je ein rasches Verteilungsgleichgewicht einstellen sollte [14]. Die Äquilibrierung des Inneren der viskosen Membranphase kann dabei möglicherweise bedeutend länger dauern und das

gesamte System sich somit insgesamt weit entfernt von einem echten, makroskopischen Gleichgewichtszustand befinden. Auf den Zustand und das Verhalten der Membranphase, der Grenzflächen und der wässrigen Membran-Kontaktschichten wird im Laufe dieser Arbeit noch ausführlich eingegangen. An dieser Stelle genügt bereits eine verallgemeinerte Betrachtung der genannten Zonen, um zu den nächsten bedeutungsvollen Schlussfolgerungen zu gelangen.

Die bisherigen Überlegungen haben uns nun direkt zum eigentlichen Kern des Dilemmas der klassischen Gleichgewichts-ISE-Beschreibung geführt, welcher gleichzeitig auch das Mittel zur Klärung der Ungereimtheiten und zur Entwicklung einer umfassenden, in sich geschlossenen ISE-Theorie darstellt. Wie bereits im vorangegangen Kapitel diskutiert, kann nicht gleichzeitig die Probe-Membran-Grenzfläche ***AB***, die Membranphase ***B*** in sich selber, als auch die Membran-Referenzlösungs-Grenzfläche ***BA'*** in einem echten Gleichgewichtszustand vorliegen, ohne dass sich das gesamte System in einem echten, makroskopischen Gleichgewichtszustand befindet und die gemessene *EMK* folglich 0 Volt beträgt. Trotzdem lehrt die Erfahrung und die gängige Messpraxis mit ISE, dass natürlich sehr wohl *EMK*-Werte ≠ 0 Volt möglich sind. Erklären kann man dies vorerst wie oben beschrieben mit einem makroskopisch quasistatischen Gleichgewicht des Systems, für das wir annehmen, dass sich zumindest die wässrigen Elektrolytlösungen in sich selber sowie die Phasengrenzflächen je in einem sich rasch einstellenden temporären, lokalen thermodynamischen Gleichgewichts-zustand befinden sollen. Weil nun aber bei nicht identischen Lösungen auf den beiden Seiten der Membran nicht gleichzeitig Gl. 3, 9 und 10 erfüllt sein können und wir aufgrund der Messerfahrung mit ISE trotzdem annehmen müssen, dass sich zumindest die Phasengleichgewichte und die „unendlich grossen" Elektrolytreservoire tatsächlich in einem Gleichgewichtszustand befinden müssen, muss daraus folgen, dass zumindest innerhalb der Membranphase für verschiedene Spezies *i* je ein ***Gradient*** des zugehörigen elektrochemischen Potentials existieren **muss**.

Gradienten des chemischen Potentials stellen nun aber bekanntlich die Triebkraft von ***Diffusionsprozessen*** dar [31, 32]. Analog stellen Gradienten des elektrochemischen Potentials die Triebkraft für ***gekoppelte Diffusions-/Migrationsprozesse*** dar.

Wenn nun innerhalb der Membranphase Gradienten des elektrochemischen Potentials existieren, dann **müssen** für ISE-Systeme, die sich nicht im echten, makroskopischen

Gleichgewicht befinden, als Folge der dadurch hervorgerufenen Diffusions-/Migrationsprozesse für verschiedene Spezies *i* ***Flüsse*** in der Membranphase, resp. durch die Membranphase hindurch induziert werden. Der somit einsetzende Transport verschiedener Spezies durch die Membran würde das System nach „unendlich langer" Zeit schliesslich vom quasistatischen Gleichgewichtszustand in einen echten, makroskopischen Gleichgewichtszustand übergehen lassen. Zur Beschreibung dieser Flüsse dient beispielsweise die ***Nernst-Plancksche Flussgleichung*** für die Transportprozesse geladener Teilchen. Für eindimensionale, zeitabhängige Prozesse ist der *Nernst-Plancksche Diffusions-/Migrations-Fluss* folgendermassen definiert [14]:

$$J^{NP}_{i(x,t)} = -\frac{D_{i(x,t)}}{RT_{(x,t)}} \cdot c_{i(x,t)} \cdot \frac{\partial \tilde{\mu}_{i(x,t)}}{\partial x} \qquad (12)$$

Dabei ist $J^{NP}_{i(x,t)}$ der Fluss der Spezies *i* in *x*-Richtung. $D_{i(x,t)}$ ist der momentane, lokale Diffusionskoeffizient der Spezies *i*. Die Diffusionskoeffizienten können bei gleichbleibender Temperatur innerhalb derselben Phase bei geringfügigen Änderungen der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten und Konzentrationen, resp. für verdünnte oder ideale Lösungen, annähernd als Konstanten behandelt werden. Genau genommen sind sie in Wirklichkeit jedoch nicht nur abhängig von Temperatur und Art des Lösungsmittels des Elektrolyten, sondern auch vom Aktivitätskoeffizienten und der Konzentration des betrachteten Ions selber. Eine exakte Beschreibung des Diffusionskoeffizienten kann beispielsweise Lit. [37] entnommen werden.

Unter Berücksichtigung von Gl. 1 kann Gl. 12 expandiert werden zu Gl. 13:

$$\begin{aligned} J^{NP}_{i(x,t)} = & -D_{i(x,t)} \cdot c_{i(x,t)} \cdot \frac{1}{RT_{(x,t)}} \cdot \frac{\partial \mu^{\circ}_{i(x)}}{\partial x} \\ & - D_{i(x,t)} \cdot c_{i(x,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial x} ln \frac{c_{i(x,t)}}{c^{\circ}} \\ & - D_{i(x,t)} \cdot c_{i(x,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial x} ln\, y_{i(x,t)} \\ & - D_{i(x,t)} \cdot c_{i(x,t)} \cdot \frac{z_i F}{RT_{(x,t)}} \cdot \frac{\partial \phi_{(x,t)}}{\partial x} \end{aligned} \qquad (13)$$

Aus obenstehender Gl. 13 verschwindet der erste Term bei Transportvorgängen innerhalb derselben Phase. Der dritte Term verschwindet sowohl bei verdünnten oder idealen Lösungen, als auch innerhalb einer Phase, solange die auftretenden Gradienten nicht allzu gross sind. Eine genügend homogene, nicht von Strom durchflossene Elektrolytlösung kann in der Nähe des Gleichgewichts und in genügend grosser Entfernung von den räumlichen Begrenzungen der Elektrolytphase makroskopisch selbst für Elektrolyte mässiger Leitfähigkeit im elektrostatischen Sinne als Leiter betrachtet werden. In Fällen, wo damit das Innere einer Elektrolytlösung annähernd feldfrei ist [34], kann auch der vierte Term vernachlässigt werden. Übrig bleibt somit häufig nur der zweite Term, welcher sofort zur wohl bekannten ***Fickschen Diffusionsgleichung*** [31] für ungeladene Teilchen reduziert werden kann:

$$J^F_{i(x,t)} = - D_{i(x,t)} \cdot \frac{\partial c_{i(x,t)}}{\partial x} \qquad (14)$$

Gl. 14 kann somit unter bestimmten idealen Bedingungen näherungsweise zur Beschreibung von Teilchenflüssen innerhalb einzelner Phasen eines ISE-Systemes verwendet werden. Zumindest an den Phasengrenzen oder an Stellen, wo sehr starke Konzentrationsänderungen auftreten, **muss** jedoch stets mit der vollständigen Gl. 13 gerechnet werden. Ferner darf die anscheinend simple Reduktion des Transportproblems innerhalb der Phasen nicht darüber hinwegtäuschen, dass für elektrisch geladene Teilchen **nie** ein freier Diffusionsfluss möglich ist und somit sämtliche Bewegungen jedes geladenen Teilchens stets mit den Bewegungen aller übrigen vorhandenen, geladenen Teilchen gekoppelt ist. Dies zwingt uns dazu, entweder die vollständige Beschreibung der Diffusions-/Migrationsflüsse zu verwenden und/oder die zu verwendenden Diffusionskoeffizienten durch so genannte *scheinbare Diffusionskoeffizienten* zu ersetzen, welche implizit die Kopplung mit wechselwirkenden Teilchen berücksichtigen. *Scheinbare Diffusionskoeffizienten* sind stets für genau eine Zone einer Phase des betrachteten Systems mit der momentanen Zusammensetzung gültig. Sie sind in der Regel nicht übertragbar auf andere Zeiten und Zonen des Systems oder gar auf Systeme anderer Zusammensetzung. Sie sind nicht nur abhängig vom Diffusions- und dem Aktivitätskoeffizienten sowie der Konzentration der betrachteten Spezies *i*, sondern zudem stark abhängig von der Ladung von *i*, sowie von den Ladungen, Diffusions- und Aktivitätskoeffizienten sowie von den momentanen Konzentrationen **aller** anderen in der gerade betrachteten Zone einer Phase vorhandenen Spezies. Scheinbare Diffusions-

koeffizienten können somit nur unter ganz bestimmten, annähernd konstanten Bedingungen für einzelne Zonen eines ISE-System als Näherungswerte verwendet werden. Für exaktere und allgemeingültigere Berechnungen sollten die weiter unten diskutierten, gekoppelten Flussgleichungen benutzt werden. Diese berücksichtigen die elektrostatische Kopplung geladener Teilchen ohne Einschränkungen, beruhen aber dennoch auf den tabellierten Diffusionskoeffizienten für einzelne Ionen in Lösung.

Die fundamentale Erkenntnis, dass bei ISE-Systemen, welche sich nicht im echten, makroskopischen Gleichgewicht befinden, stets ein Transport verschiedener Spezies innerhalb der Membranphase, resp. durch die Membranphase stattfinden **muss**, führt zu noch weiter viel reichenden Konsequenzen. Eine wesentliche Tatsache ergibt sich aus dem Massenerhaltungsgesetz, resp. aus der Kontinuitätsgleichung [34]. Wenn nämlich ein Transport einer Spezies *i* durch die Membran und ihre Grenzflächen hindurch stattfindet, so **muss** die transportierte Menge der Spezies in der angrenzenden wässrigen Schicht in gleichem Mass auch wieder auftauchen (resp. verschwinden), wie sie durch die Membrangrenzfläche fliesst. Das heisst, dass auch in den direkt an die Membranphase angrenzenden wässrigen Schichten der Elektrolytreservoire ein Fluss der entsprechenden Spezies existieren **muss** und somit auch ein Gradient derselben. Dies **muss** definitiv Auswirkungen haben auf die gemessene *EMK*. Sowohl die Berücksichtigung veränderter lokaler Kontakt-Konzentrationen an den Grenzen zur Membran (und somit einer Änderung der in Gl. 5, resp. 7 einzusetzenden Aktivitätswerte) als auch die bekannte Tatsache, dass in einem System fliessende Ströme (resp. Ionenflüsse) die betreffenden Spannungen verändern [34], lassen ebenfalls keinen anderen Schluss zu. Die Phänomene sind in verschiedenen Gebieten von Physik und Chemie unter unterschiedlichen Namen bekannt - beispielsweise im Idealfall als *Ohmsches Gesetz* [34] oder als *Strom-Spannungscharakteristik für nicht-Ohmsche Leiter* [34], als *Diffusionspotential*, *Diffusionsüberspannung*, *Polarisations-überspannung*, etc. [31]. Die verschiedenen Begriffe stellen im Grunde genommen jedoch nur verschiedene Beschreibungen und/oder Betrachtungsweisen verschiedener Spezialfälle ein und desselben Phänomens dar, wie wir nachfolgend noch deutlicher sehen werden.

8. Entropie und Irreversible Prozesse

Bereits die vorangegangenen Kapitel haben wiederholt auf die Diskrepanz zwischen der Beschreibung des Verhaltens von ISE durch thermodynamische Gleichgewichts-Funktionen und der gleichzeitigen Verwendung derselben ISE bei Nicht-Gleichgewichtsbedingungen hingewiesen. ISE befinden sich im Normalbetrieb sogar in den allermeisten Situationen weit entfernt von einem echten, makroskopischen Gleichgewicht. Sie werden eigentlich gerade dazu verwendet, die Entfernung des ISE-Systems vom echten, makroskopischen Gleichgewicht in Form der zu $-\Delta G \neq 0$ proportionalen *EMK* als analytische Grösse zu messen. In diesem Kapitel soll nun auf dieses scheinbare Dilemma zwischen Nicht-Gleichgewichtszustand einerseits und Beschreibung desselben durch thermodynamische Gleichgewichtsfunktionen andererseits etwas detaillierter eingegangen werden.

Thermodynamische Beschreibungen ermöglichen grundsätzlich keinerlei Aussagen über zeitabhängige Prozesse. Es können zwar verschiedene Zustände miteinander verglichen werden, und es darf beispielsweise angenommen werden, dass es am wahrscheinlichsten ist, dass ein betrachtetes System im Gleichgewicht den stabilsten, energiegünstigsten Zustand einnimmt. Somit besitzt das betrachtete System die *Tendenz*, spontan auf *irgendeine Art* in diesen Gleichgewichtszustand überzugehen. Ob, wie und wie schnell dieser Zustand tatsächlich erreicht wird, lässt sich jedoch mit Hilfe von gleichgewichts-thermodynamischen Funktionen nicht beschreiben.

Bei jedem spontanen Prozess in einem abgeschlossenen System nimmt gemäss der Clausiusschen Ungleichung die Entropie des Systems insgesamt stets zu, bei reversiblen Prozessen bleibt sie hingegen unverändert [31]. In nicht abgeschlossenen Systemen kann die Entropie auch abnehmen; im kombinierten System, bestehend aus dem nicht-abgeschlossenen System und einem es umgebenden, abgeschlossenen System (zuletzt zumindest dem Weltall), muss die Entropie gemäss der Clausiusschen Ungleichung bei einem spontan ablaufenden Vorgang jedoch insgesamt trotzdem immer zunehmen. Dabei kann so genannter *Entropietransport* von einem System ins andere stattfinden. Wenn sich nun in einem System während eines ablaufenden Prozesses die innere Energie nicht ändert ($dU = 0$) und auch keine Volumenarbeit geleistet wird ($dV = 0$, resp. $dp = 0$), so bleibt von der *Gibbsschen Hauptgleichung* lediglich Gl. 15 übrig [31]:

$$T\,\mathrm{d}S = -\sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i \qquad (15)$$

Daraus wird ersichtlich, wie bei gleich bleibender Temperatur für den spontanen Ablauf eines solchen Prozesses die notwendige Zunahme der Entropie alleine von der Änderung der Mengen der verschiedenen im System vorhandenen Spezies i mit chemischem Potential μ_i abhängt. Ergänzt man nun das Differential der Entropie zum Differentialquotienten nach der Zeit, so gelangt man zum Ausdruck für die so genannte *Entropieproduktion*, bzw. zur *Dissipationfunktion* Gl. 16 [31]:

$$\dot{\sigma} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \qquad (16)$$

Die Entropieproduktion ist im Gegensatz zu den Zustandsfunktionen der Gleichgewichts-Thermodynamik eine zeitabhängige Grösse und somit spielt das zeitliche Verhalten des Systems bei der Bestimmung der Entropieproduktion eine wichtige Rolle.

Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass spontane Prozesse, welche unter Erzeugung von Entropie ablaufen, definitionsgemäss ***irreversibel*** sein müssen [31]. Umgangsprachlich lässt sich diese Tatsache damit ausdrücken, dass beispielsweise ein hüpfender Ball zwar etwas Wärme erzeugt, es jedoch noch nie beobachtet werden konnte, dass ein ruhender Ball durch leichtes Erwärmen angefangen hätte zu hüpfen, oder dass sich ein ins Vakuum expandiertes Gas spontan in seine Druckflasche zurück gezogen hätte, oder dass sich zwei aus separaten Reservoiren ineinander diffundierte Ionenlösungen spontan wieder separiert hätten. Bei den allermeisten ISE-Prozessen haben wir es daher mit höchst irreversiblen Prozessen zu tun. Nebst einigen wenigen unter Umständen als reversibel im thermodynamischen Sinn betrachtbaren Prozessen, wie beispielsweise die Komplexbildungen zwischen Ionophor und den Spezies i innerhalb der organischen Membranphase oder allfälligen Grenzflächen-Verteilungsgleichgewichten, finden praktisch alle übrigen Vorgänge spontan und fast ausschliesslich unter Entropieproduktion als Triebkraft statt. Gemeint sind vor allem auftretende Transport- und Mischprozesse, welche grundsätzlich eine Umverteilung oder Homogenisierung der Dichte der einzelnen Energieträger im System darstellen. Dies

entspricht einem Verlust an „Qualität" der im System enthaltenen Energie [31], was gleichbedeutend ist mit einer Zunahme der theoretischen Grösse ***Entropie***. Dieser Vorgang kann allenfalls lokal, in einem einzelnen Teilsystem wieder rückgängig gemacht werden. In der Regel ist dies allerdings nur durch eine grössere Energieaufwendung im das betroffene System umgebenden Teilsystem möglich, was insgesamt wiederum einer Zunahme der Entropie im kombinierten Gesamtsystem entspricht (zuletzt zumindest im abgeschlossenen, kombinierten System „Weltall") und somit letztendlich, wie von der Clausiusschen Ungleichung gefordert, stets unumkehrbar oder eben irreversibel bleibt [31].

Für alle diese irreversiblen Prozesse innerhalb eines ISE-Systems müssen somit die Regeln der so genannten ***Thermodynamik irreversibler Prozesse*** gelten [31], resp. die Phänomene **müssen** korrekterweise sogar damit beschrieben werden. Unter die als irreversibel zu betrachtenden Phänomene fallen mit Sicherheit sämtliche auftretenden Diffusions-/Migrationsprozesse innerhalb des ISE-Systems. Die Beschreibung von Diffusionsprozessen neutraler Teilchen oder Wärme oder von irreversiblen chemischen Reaktionen sind Standardprobleme der Thermodynamik irreversibler Prozesse [31]. Im Laufe dieser Arbeit (siehe weiter unten) wird die Beschreibung von Diffusionsprozessen ausgeweitet auf die Beschreibung der gekoppelten Phänomene Diffusion und Migration geladener Teilchen. Dadurch wird eine in sich geschlossene, konsistente Beschreibung von ISE-Systemen sowie die plausible Belegung der Reziprozität von in ISE-Systemen auftretenden elektrischen Spannungen und Strömen möglich.

Die oben gezeigte Entropieproduktion (Gl. 16) ist in der Thermodynamik irreversibler Prozesse von zentraler Bedeutung [31]. Die Analyse jedes irreversiblen Prozesses beginnt dabei stets mit der Aufstellung einer Funktion zur Beschreibung der Entropieproduktion [31]. Diese Funktion dient einer Vielzahl von Zwecken. Man kann damit beispielsweise zeigen, dass die Funktion der Entropieproduktion im echten, thermodynamischen Gleichgewicht gerade verschwinden muss, oder dass sie in einem stationären Zustand ein Minimum aufweisen muss, während sie zu Beginn eines Prozesses, der sich weit entfernt vom Gleichgewicht befindet, in der Regel ein Maximum aufweist [31]. Es lassen sich ausserdem viele interessante Parallelen zu anderen, bekannten Phänomenen ziehen. Beispielsweise lässt sich zeigen, dass die Entropieproduktion eines „Ohmschen" elektrischen Systems gerade der elektrischen Leistung dieses Systems, dividiert durch die Temperatur, entspricht [31]. Damit ist der Ohmsche Anteil an der gesamten Entropieproduktion eines ISE-Systemes mit

bekannter *EMK* im Prinzip bereits bekannt, falls der durch das System fliessende Strom gemessen werden kann. Falls nun aufgeschlüsselt werden kann, wo und wie Entropie im ISE-System produziert wird, lässt sich das System damit zusätzlich charakterisieren.

Zur Beschreibung der Entropieproduktion eines Systemes werden in der Thermodynamik irreversibler Prozesse zwei neue Begriffe eingeführt; nämlich diejenigen der ***Flüsse*** und ***Kräfte*** im irreversibel thermodynamischen Sinn [31]. Die Definition dieser Flüsse ist sehr allgemein gehalten [31]: Als *Fluss* J_i wird die zeitliche Änderung irgendeiner auf irgendeine Art direkt oder indirekt messbaren Grösse definiert. Die dazu *korrespondierende Kraft* X_i ist definiert durch die Herleitung der Entropieproduktionsfunktion (vgl. Lit. [31]). Sie beruht im wesentlichen auf einem Mass der Entfernung des Systems zur Gleichgewichtsentropie und muss multipliziert mit dem entsprechenden Fluss stets gerade die Entropieproduktion durch die Spezies oder den Prozess i ergeben. Die gesamte momentane Entropieproduktion eines Systems ergibt sich dann als Summe aller Produkte $J_i \cdot X_i$. Für jede Stelle eines eindimensionalen Systemes lässt sich somit jederzeit schreiben:

$$\dot{\sigma}_{(x,t)} = \sum_i \dot{\sigma}_{i\,(x,t)} = \sum_i J_{i\,(x,t)} \cdot X_{i\,(x,t)} \qquad (17)$$

Die wirkenden Kräfte sollen je die beobachteten Flüsse hervorrufen und jeder Fluss soll somit eine Funktion seiner korrespondierenden Kraft oder Kräfte sein. Falls es sich um „lineare Prozesse" handelt, kann der Zusammenhang zwischen dem Fluss und der korrespondierenden Kraft beschrieben werden durch einen so genannten ***phänomenologischen Koeffizienten L*** [31]. Grundsätzlich kann jeder Fluss auch von verschiedenen Kräften abhängen. Stellt man sich ein System vor, in dem n Flüsse gleichzeitig auftreten, erhält man unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen den Flüssen und den verschiedenen korrespondierenden Kräften ein lineares Gleichungssystem mit einer quadratischen Matrix von phänomenologischen Koeffizienten L_{ij}. In einem eindimensionalen System lässt sich das ***phänomenologische Gleichungssystem*** für einen linearen Prozess an jeder Stelle jederzeit darstellen als:

$$
\begin{aligned}
J_{1\,(x,t)} &= L_{11\,(x,t)} \cdot X_{1\,(x,t)} + L_{12\,(x,t)} \cdot X_{2\,(x,t)} + \cdots\cdots + L_{1n\,(x,t)} \cdot X_{n\,(x,t)} \\
J_{2\,(x,t)} &= L_{21\,(x,t)} \cdot X_{1\,(x,t)} + L_{22\,(x,t)} \cdot X_{2\,(x,t)} + \cdots\cdots + L_{2n\,(x,t)} \cdot X_{n\,(x,t)} \\
&\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \\
J_{n\,(x,t)} &= L_{n1\,(x,t)} \cdot X_{1\,(x,t)} + L_{n2\,(x,t)} \cdot X_{2\,(x,t)} + \cdots\cdots + L_{nn\,(x,t)} \cdot X_{n\,(x,t)}
\end{aligned}
\qquad (18)
$$

mit folgender ***quadratischer Matrix der phänomenologischen Koeffizienten***:

$$
\mathcal{L} = \begin{pmatrix}
L_{11\,(x,t)} & L_{12\,(x,t)} & \cdots\cdots & L_{1n\,(x,t)} \\
L_{21\,(x,t)} & L_{22\,(x,t)} & \cdots\cdots & L_{2n\,(x,t)} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
L_{n1\,(x,t)} & L_{n2\,(x,t)} & \cdots\cdots & L_{nn\,(x,t)}
\end{pmatrix}
\qquad (19)
$$

Onsager konnte zeigen [31], dass diese Matrix nicht nur quadratisch, sondern auch ***symmetrisch*** sein muss. Hat man es ausserdem mit so genannten ***reinen Phänomenen*** zu tun, d.h. mit Phänomenen, deren Flüsse je einzig von einer einzigen korrespondierenden Kraft abhängen, so besitzt die Matrix sogar lediglich die Diagonalelemente $L_{ii(x,t)}$, während alle übrigen phänomenologischen Koeffizienten = 0 zu setzen sind. Ist zumindest ein Koeffizient ausserhalb der Hauptdiagonalen der Matrix von Null verschieden, resp. hängt zumindest ein Fluss von mehr als einer einzigen wirkenden Kraft ab, so spricht man von so genannten ***gekoppelten Phänomenen.***

Für reine Phänomene gilt in einem eindimensionalen System für jeden Fluss die folgende, einfache phänomenologische Gleichung:

$$
J_{i\,(x,t)} = L_{ii\,(x,t)} \cdot X_{i\,(x,t)} \qquad (20)
$$

Je nachdem, ob wir die Entropieproduktion während einer chemischen Reaktion, bei der Wärmeleitung, Diffusion oder eines von sonst einem Phänomen abhängigen Prozesses, resp. von verschiedenen, gekoppelten Phänomenen betrachten, erhalten die $J_{i(x,t)}$ und $X_{i(x,t)}$ natürlich unterschiedliche vom Problem abhängige Bedeutungen. Konzentrieren wir uns im Fall der ISE-Beschreibung vorerst auf Diffusions-/Migrationsphänomene und vernachlässigen gleichzeitig Effekte wie Konvektion (= Druckgradienten), Matrixflüsse, osmotische Effekte, Wärmefluss etc., so kann die reine Diffusion irgendwelcher Teilchen in einer Matrix näherungsweise als reines Phänomen im obenstehenden Sinne betrachtet werden. Es kann dann für die diffusionsabhängige zeitliche Änderung der molaren Konzentration ein Gl. 20 entsprechender Fluss formuliert werden. Damit und durch den Vergleich mit anderen, bekannten Beschreibungen des Diffusionsflusses (siehe vorherige Kapitel) und einer Dimensionsanalyse lässt sich der irreversibel thermodynamische Fluss der Spezies i an der Stelle x in einem eindimensionalen System zum Zeitpunkt t angeben als $[J_{i(x,t)}]$ = mol s^{-1} mit der korrespondierenden Kraft $[X_{i(x,t)}]$ = J K^{-1} mol^{-1} m^{-1} und dem zugehörigen phänomenologischen Koeffizienten $[L_{ii(x,t)}]$ = mol^2 K m J^{-1} s^{-1}. Kraft und phänomenologischer Koeffizient sind dabei definiert durch Gl. 21 und 22:

$$X_{i\,(x,t)} = -\frac{\partial\, \mu_{i\,(x,t)}}{\partial\, x} \cdot T^{-1}_{(x,t)} \qquad (21)$$

$$L_{ii\,(x,t)} = D_{i\,(x,t)} \cdot c_{i\,(x,t)} \cdot \frac{A_{(x,t)}}{R} \qquad (22)$$

R ist die Gaskonstante, $T_{(x,t)}$ die momentane, lokale Temperatur, $A_{(x,t)}$ die momentane Querschnittsfläche des betrachteten eindimensionalen Systems an der Stelle x zum Zeitpunkt t. $D_{i(x,t)}$ ist der momentane Diffusionskoeffizient an der Stelle x ($[D_{i(x,t)}] = m^2\ s^{-1}$), $c_{i(x,t)}$ ist die momentane, lokale molare Konzentration von i ($[c_{i(x,t)}]$ = mol m^{-3}) und $\mu_{i(x,t)}$ das momentane, lokale chemische Potential von i ($[\mu_{i(x,t)}]$ = J mol^{-1}). Die Temperatur ist üblicherweise im ganzen ISE-System konstant und kann durch einen Wert $T = const_{(x,t)}$ ersetzt werden. Ist dies nicht der Fall, so müsste bei der Aufstellung des phänomenologischen Gleichungssystemes zusätzlich zum Materialfluss auch ein Wärmefluss berücksichtigt werden. Die Fläche $A_{(x,t)}$ kann üblicherweise auch durch einen konstanten Wert $A = const_{(x,t)}$ ausgedrückt werden. Betrachtet man hingegen beispielsweise eine spitze, kegelförmige

Elektrode, so kann sich die Schnittfläche $A_{(x,t)}$ in Funktion der Kegelachse (x) ändern. Trotzdem kann in diesem Fall das Problem immer noch auf eine eindimensionale Beschreibung reduziert behandelt werden. Betrachtet man beispielsweise eine Tropfelektrode, so kann die Fläche nebst einer Ortsabhängigkeit auch eine Zeitabhängigkeit aufweisen. Konsequenterweise müsste in diesem Fall übergegangen werden zu einer dreidimensionalen Beschreibung des Problems. Die $L_{ii(x,t)}$ erfahren dadurch keine Änderung, hingegen müsste $X_{i(x,t)}$ ersetzt werden durch $X_{i(x,t)} = T_{(x,t)}^{-1}$ grad $\mu_{i(x,t)}$. Die Temperatur, die Querschnittsfläche und wie bereits früher beschrieben auch der Diffusionskoeffizient können somit in der Regel innerhalb desselben Systems und derselben Phase als Konstanten betrachtet werden. Dadurch können zusätzliche, gekoppelte Wärmeflüsse sowie auch von der Geometrie abhängige Prozesse und weitere Konzentrationsabhängigkeiten vernachlässigt werden. Wie obenstehender Definition entnommen werden kann, sind die Koeffizienten $L_{ii(x,t)}$ selbst zwar ebenfalls abhängig von der Konzentration von i an der beschriebenen Stelle. Nimmt man jedoch an, dass diese Konzentration zumindest für die kurze Zeitdauer der Flussbestimmung annähernd konstant sei, kann der jeweilige mittlere Wert der Konzentration an der betrachteten Stelle als "konstant" während des betrachteten Zustands des Systems zur Berechnung verwendet werden. Die phänomenologischen Koeffizienten sind dadurch allerdings zu jedem Zeitpunkt und an jeder Stelle des Systems für den jeweiligen Zustand neu zu bestimmen. In gleicher Weise wie oben bereits gezeigt, verschwindet der Konzentrations-Term bei der Behandlung von Prozessen in idealer oder verdünnter Lösung zuletzt sogar ganz aus dem Produkt $L_{ii(x,t)} \cdot X_{i(x,t)}$ (siehe Kapitel 7, Gl. 13 & 14). Möglicherweise könnte $c_{i(x,t)}$ auch in $X_{i(x,t)}$ integriert werden. Dazu müsste dann allerdings auch $J_{i(x,t)}$ modifiziert werden, um einer Dimensionsanalyse weiterhin zu genügen.

Mit ISE-Systemen sollen üblicherweise z.B. Ionenaktivitäten in Lösung bestimmt werden, resp. das ISE-Prinzip basiert grundsätzlich auf der elektrochemischen Bestimmung der *EMK* einer galvanischen ISE-Zelle und setzt darum das Vorhandensein irgendwelcher elektrisch geladener Teilchen voraus. Somit kann eine allfällige, auf die elektrisch geladenen Teilchen wirkende elektrostatische Kraft nicht vernachlässigt werden. Die auf ein geladenes Teilchen einwirkenden elektrostatischen Kräfte werden hervorgerufen durch elektrische Felder, welche einerseits von ausserhalb des Systems eingestrahlt werden können oder andererseits bereits durch jedes einzelne geladene Nachbarteilchen hervorgerufen werden. Das bedeutet, dass der Fluss $J_{i(x,t)}$ kein reines Phänomen von der Art von Gl. 20 darstellen

kann, sondern ein zusätzlich von der elektrostatischen Kraft $X_{\Phi(x,t)}$ abhängiges, gekoppeltes Phänomen sein muss. Dabei kann der wirkende elektrostatische Kraft-Term angegeben werden als ($[X_{i(x,t)}] = V\ K^{-1}\ m^{-1} = J\ C^{-1}\ K^{-1}\ m^{-1}$) :

$$X_{\phi(x,t)} = -\frac{\partial \phi_{(x,t)}}{\partial x} \cdot T^{-1}_{(x,t)} \qquad (23)$$

Der zugehörige phänomenologische Koeffizient $L_{i\Phi(x,t)}$ ($[L_{i\Phi(x,t)}] = C\ mol\ K\ m\ J^{-1}\ s^{-1}$) lässt sich durch einen Vergleich mit den früher beschriebenen klassischen Flussgleichungen (in Abhängigkeit vom elektrochemischen Potential einer Spezies *i*) sowie einer weiteren Dimensionsanalyse bestimmen zu:

$$L_{i\phi(x,t)} = z_i \cdot F \cdot D_{i(x,t)} \cdot c_{i(x,t)} \cdot \frac{A_{(x,t)}}{R} = z_i \cdot F \cdot L_{ii(x,t)} \qquad (24)$$

Dabei lässt sich - wie bereits angedeutet - im Ausdruck für $L_{i\Phi(x,t)}$ der bereits bekannte Ausdruck für $L_{ii(x,t)}$ wiedererkennen. Zusätzlich sind darin die Ladungszahl von *i* und die Faraday-Konstante enthalten. Damit erhält der Ausdruck für den Fluss von *i* nun folgende Form:

$$J_{i(x,t)} = L_{ii(x,t)} \cdot X_{i(x,t)} + L_{i\phi(x,t)} \cdot X_{\phi(x,t)} \qquad (25)$$

resp. unter Berücksichtigung von Gl. 24:

$$J_{i(x,t)} = L_{ii(x,t)} \cdot X_{i(x,t)} + z_i \cdot F \cdot L_{ii(x,t)} \cdot X_{\phi(x,t)} \qquad (26)$$

Stellen wir nun für alle uns bekannten chemischen Spezies *i* das resultierende phänomenologische Gleichungssystem auf, so fällt sofort auf, dass die zugehörige Matrix der

phänomenologischen Koeffizienten nicht mehr wie gefordert quadratisch und symmetrisch ist. Es fehlt uns somit eine Flussgleichung zur korrekten Beschreibung des irreversiblen ISE-Systems. Die Lösung des Problems ist ebenso einfach wie naheliegend: Der elektrische Strom ist gemäss obenstehender Definition im Sinne der irreversiblen Thermodynamik eindeutig ein *Fluss*. Berücksichtigt man zur Vervollständigung der Matrix der phänomenologischen Koeffizienten die Symmetrie-Forderung, so gelangt man sofort zu einem Ausdruck für diesen letzten fehlenden Fluss, der sowohl einer Dimensionsanalyse, als auch bekannten Ausdrücken für den Strom-, resp. Ionenfluss in einem Elektrolyten standhält. Der letzte fehlende Fluss unseres phänomenologischen Gleichungssystems für eine ISE lautet daher:

$$I_{(x,t)} = F \cdot \sum_i z_i \cdot L_{ii\,(x,t)} \cdot X_{i\,(x,t)} + F^2 \cdot X_{\phi\,(x,t)} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot L_{ii\,(x,t)} \qquad (27)$$

Dabei entspricht Gl. 28 dem zugehörigen letzten noch fehlenden phänomenologischen Koeffizienten $L_{\Phi\Phi(x,t)}$.

$$L_{\phi\phi\,(x,t)} = F^2 \cdot \sum_i z_i^2 \cdot L_{ii\,(x,t)} \qquad (28)$$

Solange man es mit einem einzigen einfachen eindimensionalen System zu tun hat (d.h., das Gesamt-System besteht bspw. nicht aus mehreren parallel zueinander angeordneten eindimensionalen Systemen), muss als Folge der Kontinuitätsgleichung [34] und der Ausbreitungsgeschwindigkeit elektrischer Felder der durch das System fliessende elektrische Nettostrom nach sehr kurzer Anlaufszeit mit $\tau <\leq$ ns [37] überall im ganzen System den gleichen Wert besitzen und man kann in obenstehender Gl. 27 vereinfachend $I_{(x,t)}$ auch durch den jederzeit messbaren Nettostrom I_t ersetzen.

Mit Gl. 27 ist das phänomenologische Gleichungssystem zur vollständigen Beschreibung eines ISE-Systems nun komplett bekannt und kann mit Hilfe verschiedener weiterer bekannter Zusammenhänge, physikalischer Gesetze und/oder Randbedingungen sowie experimentell bestimmbarer Parameter nach Möglichkeit bereits gelöst werden.

Anhand von Gl. 27 wird nun auch der bereits weiter oben erwähnte Zusammenhang zwischen dem Ohmschen Anteil an der gesamten Entropieproduktion eines ISE-Systems und der Ohmschen elektrischen Leistung besonders offensichtlich:

$$P_{(x,t)} \cdot T^{-1}_{(x,t)} = \dot{\sigma}_{Ohm\,(x,\,t)} = X_{\phi(x,t)} \cdot I_{(x,t)} = F \cdot \sum_i z_i \cdot L_{ii\,(x,t)} \cdot X_{i\,(x,t)} \cdot X_{\phi(x,t)} + F^2 \cdot X^2_{\phi(x,t)} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot L_{ii\,(x,t)} \qquad (29)$$

Dieser Anteil an der Gesamt-Entropieproduktion ist jederzeit direkt zugänglich, sofern man in der Lage ist, experimentell $X_{\Phi(x,\,t)}$ und $I_{(x,\,t)}$ zu bestimmen. In üblichen ISE-Systemen mit $I_{(x,\,t)} \approx 0$ ist dieser Anteil ausserdem vernachlässigbar klein. Vergleicht man das Resultat nun mit der erwarteten Gesamt-Entropieproduktion in einem ISE-System, so wird offensichtlich, dass sich der Ohmsche Entropieproduktions-Term leicht von einem diffusionskontrollierten Entropieproduktions-Term separieren lässt:

$$\dot{\sigma}_{tot\,(x,\,t)} = \dot{\sigma}_{Ohm\,(x,\,t)} + \dot{\sigma}_{Diff\,(x,\,t)} \qquad (30)$$

mit

$$\dot{\sigma}_{tot\,(x,\,t)} = \sum_i L_{ii\,(x,t)} \cdot (X^2_{i\,(x,t)} + z_i^2 \cdot F^2 \cdot X^2_{\phi(x,t)} + 2 \cdot z_i \cdot F \cdot X_{i\,(x,t)} \cdot X_{\phi(x,t)}) \geq 0 \qquad (31)$$

Der diffusionsabhängige Entropieproduktions-Term lässt sich somit ausdrücken durch:

$$\dot{\sigma}_{Diff\,(x,\,t)} = \dot{\sigma}_{tot\,(x,\,t)} - \dot{\sigma}_{Ohm\,(x,\,t)} = F \cdot \sum_i z_i \cdot L_{ii\,(x,t)} \cdot X_{i\,(x,t)} \cdot X_{\phi(x,t)} + \sum_i L_{ii\,(x,t)} \cdot X^2_{i\,(x,t)} \qquad (32)$$

Falls der Ohmsche Entropieproduktionsanteil vernachlässigt werden kann, bleibt nur dieser diffusionsabhängige Entropieproduktions-Anteil übrig, der dann gerade der totalen Entropieproduktion des ISE-Systems entspricht.

Die obenstehenden Gleichungen können zusammen mit einigen fundamentalen, unten aufgeführten Regeln der Thermodynamik irreversibler Prozesse zur detaillierten Analyse oder gar Vorhersage des zu erwartenden Verhaltens eines vorliegenden ISE-Systems benutzt werden. Somit kann abgeschätzt werden, in welchem Zustand sich das System momentan befindet. Beispielsweise kann leicht unterschieden werden, ob sich das System in einem Gleichgewichtszustand, einem stationären Zustand oder mehr oder weniger weit davon entfernt befindet. Anhand des momentanen Zustands kann ausserdem abgeschätzt werden, in welche Richtung sich das System entwickeln kann und in welche Richtung es sich auf gar keinen Fall entwickeln wird. Die dazu benötigten Gesetzmässigkeiten aus der Thermodynamik irreversibler Prozesse sehen folgendermassen aus [31]:

A) Im *echten thermodynamischen Gleichgewicht* müssen sämtliche Flüsse innerhalb eines Systems verschwinden, d.h. es muss gelten $J_{i(x,t)} = 0$ für alle $i = 1, 2, \ldots, n$ sowie $I_{(x,t)} = 0$. Bei einfachen Phänomenen müssen dazu auch sämtliche korrespondierenden Kräfte verschwinden. Bei gekoppelten Phänomenen können sich im Gleichgewicht allenfalls verschiedene gekoppelte Kräfte gerade kompensieren, um ihre korrespondierenden Flüsse zum Verschwinden zu bringen.

B) Im *stationären Zustand* muss ***A***) nicht erfüllt sein, d.h. einzelne Flüsse können im stationären Zustand $\neq 0$ sein. Hingegen darf sich im stationären Zustand keiner der Flüsse, ob $= 0$ oder $\neq 0$, mehr zeitlich verändern. Etwas theoretischer formuliert ist der stationäre Zustand dadurch charakterisiert, dass zumindest **eine** Kraft im System durch irgendwelche Massnahmen **vorgegeben** wird. Sämtliche Kräfte - inklusive die vorgegebenen - müssen ausserdem zeitlich konstant sind. Dabei können einzelne Flüsse $\neq 0$ sein, falls ihre korrespondierenden Kräfte vorgegeben worden sind. Die mit nicht-vorgegebenen Kräften korrespondierenden Flüsse verschwinden hingegen auch im stationären Zustand. Es muss nun also, falls $X_{k(x,t)}$ eine vorgegebene Kraft sei, $J_{k(x,t)} = const_{(x,t)}$ und $J_{i \neq k(x,t)} = 0$ für alle $i \neq k$ gelten. Im Unterschied zum Gleichgewichtszustand verschwinden also im stationären Zustand nicht alle Kräfte und Flüsse, sondern nur ihre Ableitungen nach der Zeit.

Ein abgeschlossenes System kann sich definitionsgemäss nie in einem stationären Zustand befinden, da es ohne die Möglichkeit, von aussen Substanz, Wärme, etc. zuzuführen oder nach aussen abzuführen, unmöglich ist, eine Kraft auf irgendeine Art vorzugeben und konstant zu halten.

Man kann zeigen, dass die partiellen Ableitungen der totalen Entropieproduktion nach den nicht festgehaltenen Kräften eines Systems im stationären Zustand gleich Null sein müssen und dass diese Extrema einem **Minimum** entsprechen müssen. Dies entspricht dem so genannten ***Theorem der minimalen Entropieproduktion*** von *Prigogine* [31].

C) Ein System kann sich spontan grundsätzlich stets nur in Richtung eines stationären Zustandes oder eines Gleichgewichtes entwickeln, nie jedoch davon weg. Dies hängt damit zusammen, dass die Entropieproduktion eines Systems spontan stets nur abnehmen oder gleich bleiben kann, resp. dass die zeitliche Ableitung der Entropieproduktion stets ≤ 0 sein muss. Dieser fundamentale Zusammenhang entspricht dem so genannten ***Evolutionskriterium*** der Thermodynamik irreversibler Prozesse [31]. Man formuliert es üblicherweise so, dass die Summe aller partiellen Ableitungen der Entropieproduktion nach den vorhandenen Kräften stets ≤ 0 sein muss. Stellt diese Summe ausserdem ein vollständiges Differential dar, so stellt die Entropieproduktion eine Zustandsfunktion dar, welche *kinetisches Potential* ***D*** genannt wird. ***D*** muss dann während der zeitlichen Entwicklung eines Systems, das mit linearen phänomenologischen Gleichungen beschrieben werden kann, bis zum Erreichen eines stationären Zustandes oder des Gleichgewichtszustandes abnehmen [31].

Existiert das erwähnte totale Differential, so kann man anhand des Evolutionskriteriums zeigen, dass jeder Zustand auf dem Weg vom Anfangszustand zum stationären oder Gleichgewichtszustand immer nur genau **einmal** durchlaufen werden kann, und dass das System somit niemals zu einem bereits durchlaufenen Zustand zurückkehren kann. Dies bedeutet implizit natürlich auch, dass die Entropieproduktion zu Beginn eines Prozesses stets den grösstmöglichen Wert besitzt und dass sämtliche nachfolgenden Zustände mit einer bestenfalls gleich grossen oder einer geringeren Entropieproduktion verbunden sein **müssen**. In Ausnahmefällen nichtlinearer Prozesse, die sehr weit von einem Gleichgewichts- oder stationären Zustand entfernt sind (z.B. bei so genannten *oszillierenden Reaktionen*, katalytischen Prozessen oder der genetischen Evolution), lässt sich das System in der Regel nicht mehr mit Hilfe der oben beschriebenen *linearen* phänomenologischen Gleichungen beschreiben und es besteht auch kein totales Differential der Entropieproduktion mehr. Damit existiert keine das System eindeutig beschreibende Zustandsfunktion, sondern eine komplizierte, wegabhängige Funktion, die es ermöglichen kann, dass einzelne Zustände eines Systems mehrmals durchlaufen werden können [31]. Sämtliche ISE-Prozesse - mitsamt den gekoppelten Diffusions-/Migrationsprozessen und allfälligen parallel dazu im System

ablaufenden chemischen Reaktionen - können jedoch zweifellos mit den besprochenen linearen, phänomenologischen Gleichungen ausreichend gut beschrieben werden [31].

Man kann mit Hilfe des Evolutionskriteriums ausserdem theoretisch zeigen, dass auch für den stationären Zustand ein dem *Prinzip des kleinsten Zwanges* der Gleichgewichts-Thermodynamik entsprechendes Prinzip gelten muss [31]: d.h. das System reagiert auf jede Störung dX_λ des stationären Zustandes mit einem Fluss, der geeignet ist, die Störung zu kompensieren.

D) Abgeschlossene Systeme streben **immer** einem Gleichgewichtszustand zu, während nicht abgeschlossene Systeme entweder einem stationären Zustand oder ebenfalls einem Gleichgewichtszustand zustreben - je nachdem ob Kräfte auf irgendeine Art vorgegeben werden oder nicht.

Da die *EMK* ein direktes Mass für $-\Delta G$ eines ISE-Systems darstellt, muss in einem nicht-abgeschlossenen System, das vorwiegend irreversiblen Transportprozessen unterliegt, einerseits der Absolutbetrag der gemessenen *EMK* gerade der momentanen, den Prozess treibenden dS entsprechen und andererseits natürlich die absolute zeitliche Änderung der *EMK* zu jedem Zeitpunkt ein direktes Mass für die momentane Gesamt-Entropieproduktion darstellen (vgl. Gl. 11, 15 & 16).

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die zur Vervollständigung des linearen phänomenologischen Gleichungssystems zur Beschreibung eines ISE-Systems eingeführte und zum elektrischen Stromfluss korrespondierende elektrostatische Kraft streng genommen nicht unabhängig ist von den übrigen Kräften. Gemäss der Poisson-Gleichung ist div grad $\Phi_{(x,t)}$ proportional zur momentanen Ladungsdichte an der Stelle x [34]. $\Phi_{(x,t)}$ ist somit in einem Elektrolyten stets auch abhängig von allen momentanen Ionenkonzentrationen an der Stelle x. Die Verwendung von $X_{\Phi(x,t)}$ als individuelle Kraft ist jedoch gemäss dem sehr weit gefassten Verständnis von Flüssen und Kräften der Thermodynamik irreversibler Prozesse durchaus erlaubt und erfüllt ihre Aufgabe, wie wir weiter unten noch sehen werden, vollauf. Man muss sich bei der Analyse oder Voraussage verschiedener Zustände eines ISE-Systemes jedoch stets bewusst sein, dass in einem System, in dem sämtliche $X_{i(x,t)}$ auf irgend eine Art vorgegeben sind, im Prinzip indirekt bereits auch $X_{\Phi(x,t)}$ vorgegeben ist und somit

ausser im Falle eines echten, makroskopischen Gleichgewichtes auch der korrespondierende elektrische Strom-Fluss $I_{(x,t)}$ entgegen der Forderung ***B***) im stationären Zustand nicht zwangsläufig vollständig verschwindet. Durch die Vorgabe aller $X_{i(x,t)}$ ist somit die lokale Entropieproduktion an jeder Stelle des Systems jederzeit eindeutig bestimmt. Die gesamte Entropieproduktion des Systems ist ein Weg-Integral über die lokalen Entropieproduktionen im System. Die dazu proportionale absolute *EMK*-Änderung als zeitliche Ableitung des Weg-Integrals über die $-X_{\Phi(x,t)}$ eines ISE-Systemes ist zuletzt natürlich *wegabhängig* im eigentlichen Sinn; d.h. bezüglich dem *Weg* auf der x-Achse durch das ISE-System und nicht bezüglich dem Weg des Prozesses des Systems im Zustandsraum, für den wir oben gefordert haben, dass er keinen Einfluss auf die Entropieproduktion in einem bestimmten Zustand haben soll. Die zeitliche Entwicklung der Gesamt-Entropieproduktion (resp. der dazu proportionalen Entwicklung von $|dEMK/dt|$) ist somit in einem ISE-System hauptsächlich auf eine Entwicklung in x-Richtung zurückzuführen und nicht auf eine eigentliche Entwicklung an den einzelnen Stellen des Systems.

Betrachtet man nun ein gesamtes ISE-System, so können damit noch weitere Bedingungen formuliert werden. Beispielsweise müssen im stationären Zustand zusätzlich zu den zeitlichen Ableitungen der Flüsse und Kräfte infolge des Massenerhaltungsgesetzes auch die örtlichen Ableitungen der Flüsse an jeder Stelle des Systems verschwinden (resp. an jeder Stelle des Systems muss für alle i $\operatorname{div} J_{i(x,t)} = 0$ gelten). Damit müssen im stationären Zustand auch die einzelnen örtlichen Ableitungen der Kräfte innerhalb derselben Phase mit derselben Matrix verschwinden (resp. es muss innerhalb derselben Phase $\operatorname{div} X_{i(x,t)} = 0$ gelten für alle i). An Phasengrenzen können infolge der starken Änderung der Matrixeigenschaften allerdings sprungartige Änderungen der Kräfte auftreten, ähnlich wie dies auch für das elektrische Feld der Fall sein kann. Hingegen **muss** $\operatorname{div} J_{i(x,t)} = 0$ auch über Phasengrenzen hinweg gelten. Damit lässt sich für die ***chemische Flussdichte*** j_i im ***chemischen Potentialfeld*** die Kontinuitätsgleichung Gl. 33 definieren:

$$\frac{\partial c_{i(\vec{p},t)}}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_{i(\vec{p},t)} = 0 \qquad (33)$$

mit

$$\vec{j}_{i(\vec{p},t)} = \lim_{\Delta A_{(\vec{p},t)} \to 0} \frac{\Delta \vec{J}_{i(\vec{p},t)}}{\Delta A_{(\vec{p},t)}} \qquad (34)$$

wobei das Flächenelement ΔA an der Stelle des Ortsvektors $\vec{p}$ senkrecht zum hindurch fliessenden Fluss ΔJ_i steht.

Sofern es sich bei i um ein ideales, ungeladenes Teilchen handelt, erhält man aus Gl. 33 durch Ersetzen des Flusses ΔJ_i in Gl. 34 durch Gl. 26 sofort die bekannte 2. Ficksche Gleichung [31]. Für den gekoppelten Fluss eines geladenen Teilchens ergibt sich aus Gl. 33 direkt ein komplexeres Analogon dazu (siehe weiter unten).

Für das chemische Potential muss auch eine zugehörige Poissonsche Potentialgleichung existieren. Unter der Annahme, dass nur eine Phase mit konstantem Querschnitt $\Delta A = const(p,t)$ betrachtet werde, in der ausserdem D_i konstant sei, ergeben sich für diffusionsabhängige Konzentrationsquellen von c_i die folgenden, je äquivalenten Potentialgleichungen:

$$\text{div } \vec{X}_{i(\vec{p},t)} = -\frac{R}{D_i} \cdot \frac{\partial \ln c^{Diff}_{i(\vec{p},t)}}{\partial t} \qquad (35\,a)$$

$$\text{div grad } \mu_{i(\vec{p},t)} = \frac{RT}{D_i} \cdot \frac{\partial \ln c^{Diff}_{i(\vec{p},t)}}{\partial t} \qquad (35\,b)$$

Da das chemische und das elektrische Potentialfeld additiv sind, lassen sich entsprechend auch die untenstehenden äquivalenten elektrochemischen Potentialgleichungen für die Gesamt-Konzentrationsquelle des üblicherweise verwendeten (vermischten) elektrochemischen Potentials aufstellen:

$$\text{div}\left(\vec{X}_{i(\vec{p},t)} + z_i F \vec{X}_{\phi(\vec{p},t)}\right) = -\frac{R}{D_i} \cdot \frac{\partial \ln c^{Tot}_{i(\vec{p},t)}}{\partial t} \qquad (36\,a)$$

$$\text{div grad } \tilde{\mu}_{i(\vec{p},t)} = \frac{RT}{D_i} \cdot \frac{\partial \ln c^{Tot}_{i(\vec{p},t)}}{\partial t} \qquad (36\,b)$$

$$\text{div}(\text{grad } \mu_{i(\vec{p},t)} + z_i F \text{ grad } \phi_{(\vec{p},t)}) = \frac{RT}{D_i} \cdot \frac{\partial \ln c^{Tot}_{i(\vec{p},t)}}{\partial t} \qquad (36\,c)$$

$$\text{div grad } \mu_{i(\vec{p},t)} + z_i F \text{ div grad } \phi_{(\vec{p},t)} = \frac{RT}{D_i} \cdot \frac{\partial \ln c^{Tot}_{i(\vec{p},t)}}{\partial t} \qquad (36\,d)$$

$$\text{div grad } \mu_{i(\vec{p},t)} + z_i F \text{ div grad } \phi_{(\vec{p},t)} = \frac{RT}{D_i} \cdot \frac{\partial \ln c^{Diff}_{i(\vec{p},t)}}{\partial t} - \frac{\rho_{(\vec{p},t)}}{\varepsilon} \qquad (36\,e)$$

Dabei ist der letzte Term in Gl. 36 e proportional zur momentanen elektrischen Ladungsdichte ρ an der Stelle p, wobei $\varepsilon = \varepsilon^\circ \cdot \varepsilon_r$ entspricht, d.h. dem Produkt der elektrischen Feldkonstanten ε° und der relativen Dielektrizitätszahl ε_r des Mediums der betrachteten Phase:

$$\rho_{(\vec{p},t)} = F \cdot \sum_i^n z_i \, c_{i(\vec{p},t)} \qquad (37)$$

Aus Gl. 36 d und Gl. 36 e folgt ferner, dass auch die Gleichungen Gl. 38 a und 38 b gelten müssen. Durch Ersetzen des ersten Terms von Gl. 38 b durch das *zweite Ficksche Diffusionsgesetz* [31] gelangt man schlussendlich zu Gl. 38 c:

$$\frac{\partial \ln c_{i(\vec{p},t)}^{Tot}}{\partial t} = \frac{\partial \ln c_{i(\vec{p},t)}^{Diff}}{\partial t} - \frac{D_i}{\varepsilon} \cdot \frac{z_i F}{RT} \cdot \rho_{(\vec{p},t)} \qquad (38\,a)$$

$$\frac{\partial c_{i(\vec{p},t)}^{Tot}}{\partial t} = \frac{\partial c_{i(\vec{p},t)}^{Diff}}{\partial t} - \frac{D_i}{\varepsilon} \cdot \frac{z_i F}{RT} \cdot c_{i(\vec{p},t)} \cdot \rho_{(\vec{p},t)} \qquad (38\,b)$$

$$\frac{\partial c_{i(\vec{p},t)}^{Tot}}{\partial t} = \vec{\nabla}^2 c_{i(\vec{p},t)} - \frac{D_i}{\varepsilon} \cdot \frac{z_i F}{RT} \cdot c_{i(\vec{p},t)} \cdot \rho_{(\vec{p},t)} \qquad (38\,c)$$

Gelingt es, Lösungen für die Potentialgleichungen Gl. 35 a oder b, resp. 36 a oder e zu finden, so lässt sich damit eine Lösung für die momentane Konzentration von *i* an der Stelle *p* eines Systems angeben. Gl. 36 e und 38 b zeigen, dass sich die beiden Probleme tatsächlich separieren und einzeln lösen lassen, wie wir das bei der Einführung der elektrostatischen Kraft während der Vervollständigung des phänomenologischen Gleichungssystems vorweg genommen hatten. Aus Gleichung Gl. 38 c wird zudem ersichtlich, dass die Änderung der Konzentration von *i* an der Stelle *p* dann näherungsweise durch das zweite Ficksche Diffusionsgesetz [31] wiedergegeben werden kann, wenn die Ladungsdichte an der Stelle *p* vernachlässigbar klein wird, resp. wenn an der Stelle *p* so genannte *Elektroneutralität* herrscht.

Beschränkt man sich bei der Aufstellung und Lösung der Potentialgleichungen nicht wie obenstehend auf eine einzige Phase konstanten Querschnittes, in der ausserdem D_i, und ε als konstant betrachtet werden, sondern möchte auch Phasenübergänge beschreiben können, so behalten zwar Gl. 33 und 34 ihre Gültigkeit, die aufzustellenden Potentialgleichungen werden jedoch bereits äusserst komplex und es dürfte damit sehr schwierig werden, analytische Lösungen dafür zu finden.

Zur Lösung beliebig komplexer Differentialgleichungssysteme werden allerdings heutzutage - insbesondere in den Ingenieurwissenschaften und in vielen Gebieten der angewandten Physik - leistungsstarke numerische Methoden angewendet. Bei diesen so

genannten *Finite Difference* oder *Finite Element Methoden* (*FEM*) wird das System in eine geeignete Zahl (sehr) kleiner (finiter) Elemente mit bestimmten, zugeordneten Eigenschaften zerlegt und die zu modellierenden Flüsse und Kräfte physikalischer Grössen auf numerische Flüsse und Kräfte zwischen diesen Elementen abgebildet. Mit Hilfe solcher Methoden gelingt es, auch äusserst komplexe, analytisch unlösbare Probleme innert weniger Minuten, Stunden oder Tage numerisch mit hoher Genauigkeit zu lösen.

Als Vereinfachung kann man sich zur Beschreibung eines ISE-Systemes in der Regel auf die Membranphase und die direkt daran angrenzenden, durch Konvektion unveränderlichen, wässrigen Diffusionsschichten beschränken, sofern der Rest der Elektrolyt-Reservoire im Verhältnis zu diesem Sub-System unendlich gross ist. Das Membran-Subsystem stellt dann ein nicht-abgeschlossenes System dar, in welchem sämtliche $X_{i(x,t)}$ an den Grenzen durch die „konstanten" Konzentrationen in den umgebenden Elektrolyt-Reservoir-Systemen jederzeit von aussen vorgegeben werden und welches sich somit stets einem makroskopisch stationären Zustand (oder im seltenen Spezialfall einem echten, makroskopischen Gleichgewichtszustand) entgegen entwickeln muss.

9. Allgemeine Beschreibung transienter ISE-Prozesse

Einer der wichtigsten Aspekte und Grundvoraussetzung für möglichst ideales Verhalten von ionenselektiven Elektroden ist nach wie vor das thermodynamische Verhalten der verschiedenen Membrankomponenten (selektive Liganden, lipophile Gegenionen, Matrix, Additive, etc.) [24] und der mit diesen in lokalem, thermodynamischem Quasi-Gleichgewicht stehenden Elektrolytlösungen. Die Selektivität gegenüber verschiedenen Analyten, die thermodynamischen idealen Nachweisgrenzen einer ISE und damit auch deren Verwendbarkeit und Einsatzbereich werden weitgehend durch diese thermodynamischen Eigenschaften diktiert [14, 24]. Der die *EMK* erzeugende, elektrisch/physikalische Ansprechmechanismus einer ISE kann hingegen sowohl mit klassischen, idealisierten Gleichgewichtsbeziehungen [14, 24] als auch ausschliesslich mit Fluss/Kraft-Modellen auf der Basis der Thermodynamik irreversibler Prozesse beschrieben werden (siehe Kapitel 8). Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen phänomenologischen Gleichungssysteme lassen sich problemlos mit weiteren Flüssen und Kräften kombinieren, welche chemische Reaktionen und die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Komponenten eines Systems sowie deren Kopplung mit den gleichzeitig stattfindenden Diffusions-/Migrationsprozessen berücksichtigen [31]. Solche Problemstellungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse sind in der Praxis verbreitet und können z.B. für ganze chemische Produktionsanlagen gelöst werden. Sie stellen unter anderem die fehlende Verbindung zwischen Thermodynamik und Kinetik her. Falls nötig können zusätzlich Matrixflüsse, Wärmefluss, Konvektion, magnetische Einflüsse, etc. in die gekoppelten phänomenologischen Gleichungssysteme integriert werden. Damit gelangt man zu einer **vollständigen** Beschreibung des Systems. Häufig genügen allerdings bereits auch unvollständigere, einfachere Beschreibungen für eine genügend gute Näherungslösung. Beispielsweise kann bei der Betrachtung der üblicherweise eher langsamen, transienten ISE-Prozesse in der Regel in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass sich die lokalen thermodynamischen Gleichgewichte der beteiligten chemischen Reaktanden im Vergleich zur Zeitskala der übrigen Prozesse stets "sofort", resp. diffusionskontrolliert einstellen. Diese werden daher im Rahmen dieser Arbeit als bekannt und jederzeit an jeder Stelle des Systems sofort berechenbar vorausgesetzt und sind somit nicht von primärem Interesse. Es wird hingegen versucht, die transienten Übergänge zwischen einzelnen, klassisch nicht verknüpfbaren Gleichgewichtszuständen zu beschreiben.

Gleichzeitig soll die Lücke zwischen Quasi-Gleichgewichtsbeschreibung von ISE und der experimentellen Realität mit Hilfe der Fluss-Modelle geschlossen werden.

Die erwarteten Reaktionen und thermodynamischen Gleichgewichte verschiedenster Ionophore und Membranadditive sind seit Jahrzehnten hinreichend bekannt [14, 24]. Verwunderlich war in der Vergangenheit lediglich, warum einzelne optimierte Ionophore kein verbessertes Selektivitätsverhalten zeigten, obwohl dies anhand thermodynamischer Berechnungen erwartet worden wäre. Wie wir im Laufe dieser Arbeit sehen werden, liegt die Ursache dafür in der Vernachlässigung der nicht eliminierbaren, irreversiblen Prozesse in ISE-Systemen bei der idealisierten Gleichgewichts-thermodynamischen Betrachtungsweise. In diesem Sinne stellt diese klassische Behandlung von ISE lediglich einen stark vereinfachten Spezialfall der allgemeinen Beschreibung dar. Die dabei durchgeführte Reduzierung der Dimensionen des Problems kann auf keine Art rückgängig gemacht werden. Aus diesem Grund wurden in der Gleichgewichts-thermodynamischen Betrachtungsweise verschiedentlich diverse Korrekturterme zur Berücksichtigung der nicht beschriebenen Abweichungen realer Systeme vom Modell eingeführt [24]. Das hier gewählte Vorgehen basiert auf dem umgekehrten Ansatz: Es wird versucht solange als möglich sämtliche Phänomene allgemein zu beschreiben und diese dann in einzelnen angebrachten Fällen auf einfachere Lösungen zu reduzieren.

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass mit Ausnahme der die Selektivität einer Elektrode definierenden Komplexbildungs- und Austausch-Gleichgewichte [24] fast sämtliche im ISE-System ablaufenden Prozesse grundsätzlich irreversibel sind und darum korrekterweise auch mit der Thermodynamik irreversibler Prozesse beschrieben werden sollten. Irreversibilität der Prozesse heisst hier aber nicht, dass das System nicht auf irgendeine Art wieder in die Ausgangslage zurückgebracht werden kann, nachdem während einiger Zeit ein Prozess abgelaufen ist. Sie bedeutet lediglich, dass die Entropie grundsätzlich stets zunimmt und somit das System nur unter Aufwand von zusätzlicher Energie zurück in den Ausgangszustand gebracht werden kann. Diese Tatsache ist experimentell leicht erkennbar: Eine ISE, welche mit einer gegenüber der Referenzlösung verdünnten Messlösung in Kontakt war, kann problemlos wieder in ihren Ausgangszustand mit der ursprünglichen *EMK* zurückgebracht werden - allerdings nur unter Verwendung einer höher konzentrierten Lösung als Messlösung. Die höhere Konzentration dieser energiereicheren, resp. entropieärmeren Lösung kann nur erreicht werden durch den Einsatz von unter Aufwand von Energie gereinigten, resp. aufkonzentrierten Salzen.

Auch am unterschiedlichen Verlauf von Konzentrationsprofilen innerhalb einer ISE-Membran auf dem Hin- und Rückweg eines solchen Prozesschrittes kann die Irreversibilität der Prozesse bereits abgelesen werden. Die Gesamt-Entropieproduktion des ISE-Systems entspricht dem Integral von Gl. 31 über die gesamte Länge des Systems. Diese muss nach Theorie stets ≥ 0 sein. $X_{i(x,t)}$ und $z_i \cdot X_{\Phi(x,t)}$ stehen als Quadrate unter dem Integral und besitzen ohne die Einwirkung externer elektrischer Felder grundsätzlich entgegengesetzte Vorzeichen; $X_{\Phi(x,t)}$ muss ausserdem im Inneren eines elektrischen Leiters verschwinden, falls kein signifikanter Nettostrom fliesst. Damit ist die Entropieproduktion tatsächlich stets positiv, solange irgendwo im System entweder $X_{i(x,t)}$ und/oder $z_i \cdot X_{\Phi(x,t)}$ einen von Null verschiedenen Wert besitzt. Dies ist sowohl beim anfänglichen ISE-Prozess im Kontakt mit der verdünnten Lösung, als auch beim Versuch, diesen umzukehren, stets der Fall. Da die Entropieproduktion des ISE-Systems, welche proportional zur absoluten zeitlichen *EMK*-Änderung der ISE ist, gemäss dem Evolutionskriterium am Anfang eines spontanen Prozesses maximal ist und bis zum Erreichen eines stationären oder Gleichgewichtszustands kontinuierlich abnimmt, müssen die zugehörigen *EMK*-Kurven stets einen erst steileren, in Richtung der 0 Volt -Linie auf-, resp. absteigenden Verlauf zeigen und schliesslich beim Erreichen eines stationären Zustandes oder eines Gleichgewichtszustandes völlig konstant werden, resp. gegen 0 streben. Sowohl Konzentrationsprofile in ISE-Systemen als auch zeitliche *EMK*-Verläufe werden in den nachfolgenden Kapiteln experimentell und anhand von Modellrechnungen analysiert.

Um Voraussagen über das Verhalten von ISE machen zu können, resp. um mit experimentell beobachteten Resultaten übereinstimmende theoretische Berechnungen realisieren zu können, muss aufbauend auf den Grundlagen der vorangegangenen Kapitel ein allgemeingültiges Modell zur Beschreibung von ISE-Prozessen und -Eigenschaften entwickelt werden.

Allgemeines Modell transienter ISE-Prozesse und Ansprechfunktionen

Für jedes von einer Oberfläche A umhüllte Volumenelement eines Systems muss wiederum jederzeit die aus dem Satz von Gauss folgende Kontinutitätsgleichung des elektrischen Stromes gelten [34]. Bei senkrecht zur Flussrichtung stehendem Flussquerschnitt $A_{(x,t)}$, resp. bei senkrecht zur Flussrichtung stehendem, zeitlich konstantem Flussquerschnitt

$A_{(x)}$, muss also auch an jeder Stelle x eines Systems jederzeit folgende Kontinuitätsgleichung gelten [34]:

$$\frac{\partial \rho_{(x,t)}}{\partial t} + \text{div}\, j_{(x,t)} = 0 \qquad (39)$$

Dabei sind $j_{(x,t)} = I_t \cdot A_{(x)}^{-1}$ die elektrische Stromdichte, I_t der durch den Querschnitt $A_{(x)}$ der Zelle geleitete elektrische Nettostrom und $\rho_{(x,t)}$ die elektrische Ladungsdichte an der Stelle x zum Zeitpunkt t. Die Kontinuitätsgleichung besagt, dass sich die elektrische Ladungsdichte (und damit das elektrische Feld) an jeder Stelle ändert, an der sich die Stromdichte örtlich ändert (div $j_{(x,t)} \neq 0$). Entsprechend kann die Stromdichte an einer Stelle x des Systems nur örtlich konstant sein (d.h. div $j_{(x,t)} = 0$), falls sich dort die elektrische Ladungsdichte zeitlich nicht mehr verändert. Es kann gezeigt werden [37], dass bereits nach einer sehr kurzen Anlaufzeit ($\ll$ ns) die durch das System geschickte Stromdichte an jeder Stelle des Systems konstant wird und infolge der Reibung mit der Matrix einen bestimmten Maximalwert erreicht [37]. Wird der jederzeit absolut bestimmbare, durch das System fliessende Nettostrom I_t auch zeitlich nicht variiert, so besitzt $j_{(x,t)}$ stets an jeder Stelle des Systems denselben Wert.

Damit lässt sich für ein eindimensionales System bei kontantem Druck und konstanter Temperatur ($T_{(x,t)} = const(x,t)$) durch Auflösen des phänomenologischen Gleichungssystems, definiert durch Gl. 18-28, nach $J_{i(x,t)}$ unter Eliminierung von $X_{\Phi(x,t)}$ folgende Gleichung für den Fluss einer Spezies i zur Zeit t an der Stelle x herleiten:

$$J_{i(x,t)} = \frac{1}{\sum_{i}^{n} z_i^2 \cdot L_{ii(x,t)}} \cdot \left(I_t \cdot \frac{z_i \cdot L_{ii(x,t)}}{F} + \sum_{j \neq i}^{n-1} z_j \cdot L_{ii(x,t)} \cdot L_{jj(x,t)} \cdot (z_j \cdot X_{i(x,t)} - z_i \cdot X_{j(x,t)}) \right) \qquad (40)$$

Dabei haben F und z_i die übliche Bedeutung, $J_{i(x,t)}$ entspricht dem im Sinne der irreversiblen Thermodynamik definierten molaren Fluss für i ($[J_{i(x,t)}]$ = mol s^{-1}) und die phänomenologischen Koeffizienten $L_{ii(x,t)}$ ($[L_{ii(x,t)}]$ = mol^2 K m J^{-1} s^{-1}) und die Kräfte $X_{i(x,t)}$ ($[X_{i(x,t)}]$ = J K^{-1} mol^{-1} m^{-1}) sind gemäss Gl. 22 und 21 des vorher gehenden Kapitels 8 definiert.

Der Term der elektrostatischen Kraft $X_{i\Phi(x,t)}$ (vgl. Kap. 8) wurde bei der Auflösung des phänomenologischen Gleichungssystems nach $J_{i(x,t)}$ zwar eliminiert, ist jedoch indirekt durch die Kopplungen im Ausdruck der Flussgleichung Gl. 34 enthalten. Die Berücksichtigung der Kopplung der Teilchenbewegungen über den elektrischen Feld-Term hat direkte und weit reichende Konsequenzen. Aus der Flussgleichung für $J_{i(x,t)}$ wird klar ersichtlich, dass kein Fluss eines geladenen Teilchens i unabhängig von den auf alle anderen geladenen Teilchen $j \neq i$ wirkenden Kräften und den zugehörigen Koeffizienten oder unabhängig vom durch die Zelle fliessenden Nettostrom sein kann. Freie Diffusion existiert in einem solchen System somit nie. Jeder auftretende Diffusionsfluss ist über das elektrische Feld jederzeit mit allen übrigen Flüssen gekoppelt. Der individuelle Fluss $J_{i(x,t)}$ lässt sich gemäss Gl. 40 jedoch immer in einen rein elektrischen Migrationsanteil und einen auf der gekoppelten Diffusion beruhenden Anteil aufspalten:

$$J_{i(x,t)} = J^{Mig}_{i(x,t)} + J^{Diff}_{i(x,t)} \qquad (41)$$

Der vom Diffusionsanteil separierbare Migrationsterm ist offensichtlich durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$J^{Mig}_{i(x,t)} = \frac{z_i \cdot L_{ii(x,t)}}{\sum_i^n z_i^2 \cdot L_{ii(x,t)}} \cdot \frac{\boldsymbol{I_t}}{F} = \frac{t_{i(x,t)}}{z_i \cdot F} \cdot \boldsymbol{I_t} \qquad (42)$$

Der erste Bruch weist grosse Ähnlichkeit mit der üblichen Definition [14] der Überführungszahl $t_{i(x,t)}$ auf und kann in Gl. 42 wie gezeigt durch die nachfolgende Gl. 43 ersetzt werden:

$$t_{i(x,t)} = \frac{z_i^2 \cdot L_{ii(x,t)}}{\sum_i^n z_i^2 \cdot L_{ii(x,t)}} \qquad (43)$$

Der durch gekoppelte Diffusion verursachte Flussanteil am durch Gl. 40 beschriebenen Gesamtfluss von *i* ist wie folgt definiert:

$$J_{i(x,t)}^{Diff} = \frac{\sum_{j \neq i}^{n-1} z_j \cdot L_{ii(x,t)} \cdot L_{jj(x,t)} \cdot (z_j \cdot X_{i(x,t)} - z_i \cdot X_{j(x,t)})}{\sum_{i}^{n} z_i^2 \cdot L_{ii(x,t)}} \qquad (44)$$

In Anlehnung an die Definition der *reduzierten Masse* [38] kann eine ***reduzierte ionische Mobilität*** $\omega_{ij(x,t)}$ eingeführt werden, welche die Auswirkungen der Kopplung zweier elektrisch geladener Teilchensorten *i* und *j* über das elektrische Feld zum Ausdruck bringt:

$$\omega_{ij(x,t)} = \frac{z_i^2 \cdot z_j^2 \cdot L_{ii(x,t)} \cdot L_{jj(x,t)}}{\sum_{i}^{n} z_i^2 \cdot L_{ii(x,t)}} \qquad (45)$$

Die auf die Teilchen I^{zi} der reduzierten Mobilität $\omega_{ij(x,t)}$ in Anwesenheit von Teilchen J^{zj} wirkende Kraft ($X_{i(x,t)} \cdot z_i^{-2} - X_{j(x,t)} \cdot z_i^{-1} \cdot z_j^{-1}$) ist eine so genannte ***gekoppelte*** oder ***effektive Kraft*** und wird nachfolgend mit $\chi_{ij(x,t)}$ bezeichnet:

$$\chi_{ij(x,t)} = \left(\frac{X_{i(x,t)}}{z_i^2} - \frac{X_{j(x,t)}}{z_i \cdot z_j} \right) \qquad (46)$$

Der Anteil der gekoppelten Diffusion am Gesamtfluss von *i* kann somit zusammengefasst werden:

$$J_{i(x,t)}^{Diff} = \sum_{j \neq i}^{n-1} \omega_{ij(x,t)} \cdot \chi_{ij(x,t)} \qquad (47)$$

Mit Gl. 40 oder den obenstehenden Gleichungen Gl. 41-47 kann der individuelle Fluss einer geladenen Spezies *i* an der Stelle *x* eines Systems zu jedem Zeitpunkt *t* exakt bestimmt werden, sofern die betreffenden Konzentrationsprofile, die Diffusionskoeffizienten im entsprechenden Medium und der durch das System fliessende Nettostrom bekannt sind. Es wird deutlich, dass dieser Fluss überall und jederzeit über das elektrische Feld mit den Flüssen sämtlicher anderer geladener Teilchen im betrachteten System gekoppelt ist. Lediglich der Fluss ungeladener Teilchensorten wird unabhängig von den übrigen beweglichen Spezies im System und entspricht formal der bekannten Fickschen Diffusionsgleichung. Umgekehrt beeinflussen diffundierende Neutralteilchen auch diffundierende Ionen nicht direkt. Einen pseudo-Fickschen Fluss erhält man im Falle diffundierender Ionen nur genau dann, wenn in einem völlig stromlosen System genau zwei diffundierende Spezies gleicher (resp. entgegengesetzt gleicher) Ladung mit exakt gleichem Diffusionskoeffizienten und genau gleichem (resp. entgegengesetzt gleichem) Wert des Konzentrationsgradienten an der Stelle *x* vorliegen. In jedem anderen Fall weicht der reale, gekoppelte Ionenfluss der Spezies *i* mehr oder weniger stark vom Fickschen Diffusionsfluss ab. Berechnet man beispielsweise individuelle Ionenflüsse durch eine Grenzfläche ("Liquid Junction"), an der sich eine verdünnte Lösung eines wenig beweglichen Ions (z.B. Mg^{2+}) und eine konzentriertere saure Lösung berühren, so weichen die Resultate für den gekoppelten Diffusionsfluss um Grössenordnungen von dem mit dem Fickschen Ansatz berechneten Diffusionsfluss ab.

Als weiteres eindrückliches Beispiel kann gezeigt werden, dass in einem anfänglich elektroneutralen und stromlosen System, bestehend aus zwei in entgegengesetzter Richtung diffundierenden einwertigen Kationen und einem homogen verteilten, einwertigen Anion, ein Fluss des Anions in der Richtung des Flusses des mobileren Kations einsetzt. Dabei wird der Fluss der beiden Kationen nicht nur beeinflusst durch die Rückkopplungskraft des entstehenden Anionenkonzentrationsgradienten, sondern auch direkt durch die Mobilität des Anions. Durch den Fluss des Anions verändern sich nach Einsetzen des beschriebenen Transportprozesses also auch die Flüsse der beiden Kationen, was sich wiederum auf den Fluss des Anions auswirkt, usw. Diese Prozesse regeln sich gegenseitig solange, bis die Summe der Flüsse verschwindet. Dabei **muss** der Gradient der Anionenkonzentration zuletzt von Null verschieden sein, da man sonst wieder zum Anfang des beschriebenen Prozesses zurück gelangen würde, was gemäss dem Evolutionskriterium spontan nicht möglich ist. Im Gegensatz dazu erfolgt eine vollständige Entkopplung der Kationenflüsse vom Anionenfluss für ein Mehr-Kationen-System mit gemeinsamem, vollständig immobilem Anion. Falls neben

dem immobilen Anion nur eine einzige Kationensorte vorhanden ist, sagen dieselben Gleichungen das vollständige Verschwinden aller Flüsse im stromlosen System voraus.

Durch die Separierbarkeit des Migrationsanteils vom individuellen Fluss von I^{zi} durch die ISE kann der Einfluss eines durch den elektrischen Leiter fliessenden, konstanten elektrischen Nettostroms jederzeit berechnet werden. Ein minimaler Stromfluss durch die ISE ist unvermeidbar, um eine Spannungsmessung zu ermöglichen. Der entsprechende Strom fliesst bereits nach extrem kurzer Anlaufzeit mit konstanter Stärke (siehe oben) und verändert sich während der Dauer eines ISE-Experimentes nicht mehr. Die auftretenden Nettoströme sind bei guten Messgeräten allerdings sehr klein (fA) und der Migrationsflussanteil kann damit zur Beschreibung konventioneller ISE-Anwendungen in der Regel vollständig vernachlässigt werden.

Das Innere eines hinreichend homogenen Leiters ist im stromlosen Zustand praktisch feldfrei [34]. Dies gilt selbst für Leiter, in denen - fast ausschliesslich auf die Grenzflächen verteilt - eine gewisse Netto-Ladung enthalten ist. Lediglich wenn ein Strom durch den Leiter fliesst, ist das elektrische Feld an jeder Stelle des Leiters von Null verschieden (d.h. $-d\Phi_{(x,t)}/dx \neq 0$, resp. $X_{\Phi(x,t)} \neq 0$). Innerhalb eines nahezu homogenen Leiters (z.B. einer ISE-Membran oder wässrigen Lösung) unterliegen dann sämtliche gleich geladenen Teilchen an jeder Stelle des Systems dem gleichen elektrischen Feld und erfahren somit die gleiche elektrostatische Kraft. Kann die Homogenität des Systems auch bei Stromtransport aufrecht erhalten werden, werden geladene Teilchen somit vorerst voneinander entkoppelt und unabhängig von anderen Prozessen bewegt, alle angetrieben durch dieselbe elektrostatische Kraft $X_{\Phi(x,t)} = -d\Phi/dx\, T^{-1} = const \neq 0$.

Für das elektrische Feld an der Stelle x lässt sich aus dem phänomenologischen Gleichungssystem ein wohl bekannter, auch aus der Nernst-Planck-Gleichung in ähnlicher Form herleitbarer Ausdruck ableiten:

$$-\frac{\partial \phi_{(x,t)}}{\partial x} = X_{\phi(x,t)} \cdot T = \frac{1}{\kappa_{(x,t)} \cdot A_{(x)}} \cdot \left(I_t - F \cdot \sum_i^n z_i \cdot L_{ii\,(x,t)} \cdot X_{i\,(x,t)} \right) \qquad (48)$$

mit

$$\kappa_{(x,t)} = \frac{F^2}{A_{(x)}T} \cdot \sum_i^n z_i^2 \cdot L_{ii\,(x,t)} \qquad (49)$$

Dabei stellt $\kappa_{(x,t)}$ ($[\kappa_{(x,t)}] = \Omega^{-1}\ m^{-1}$) die spezifische elektrische Leitfähigkeit an Stelle x zur Zeit t dar (vgl. [14]). Integriert man diesen Ausdruck über den gesamten betrachteten Stromkreis, so erhält man als Resultat gerade einen der *EMK* proportionalen Ausdruck (siehe Gl. 51). Im Falle eines stromlosen Systems mit nur einer einzigen mobilen ionischen Spezies, deren Aktivität sich an genau einer Stelle des Systems signifikant ändert, führt die mit Gl. 49 und 50 aus Gl. 48 ableitbare Gl. 51 sofort zur wohl bekannten Nernstschen Gleichung.

Der gesamte Ohmsche Widerstand $R^{\Omega}_{tot,\,t}$ eines ISE-Systems zur Zeit t kann durch Gl. 50 ausgedrückt werden. Dabei muss grundsätzlich über den gesamten Weg der Länge l des betrachteten Stromkreises integriert werden (Ort *0:* Anschluss der Referenzelektrode, resp. Referenzpunkt des Messgerätes; Ort *l:* ISE-Anschluss am Messgerät):

$$R^{\Omega}_{tot,t} = \int_0^l \frac{1}{\kappa_{(x,t)} \cdot A_{(x)}}\,dx = \int_0^l \frac{1}{A_{(x)} \cdot \sum_i^n \kappa_{i\,(x,t)}}\,dx = \frac{T}{F^2} \cdot \int_0^l \frac{1}{\sum_i^n z_i^2 \cdot L_{ii\,(x,t)}}\,dx$$

(50)

Damit kann die messbare Gesamtspannung $V_{tot,t}$ des entsprechenden Systems zur Zeit t nun in einer Gleichung ausgedrückt werden (Gl. 51), die der üblichen Beschreibung einer Spannungsquelle mit einer dem $X_{i(x,t)}$-Term proportionalen Quellspannung, innerem Widerstand $R^{\Omega}_{tot,\,t}$ und der *Klemmenspannung* $V_{tot,t}$ unter Belastung der Zelle mit einem Strom I_t entspricht. Der elektrische Nettostrom I_t fliesst dabei gemäss der physikalischen Definition des elektrischen Stroms [31, 34, 38] stets in Richtung des elektrischen Feldvektors, resp. in Richtung des Transportes positiver Netto-Ladung.

$$V_{tot,t} = -T \cdot \int_0^l X_{\phi(x,t)}\, dx =$$

$$\int_0^l \frac{\partial \phi_{(x,t)}}{\partial x}\, dx = \frac{T}{F} \cdot \int_0^l \cdot \sum_i^n \frac{t_{i(x,t)}}{z_i} \cdot X_{i(x,t)}\, dx - R^{\Omega}_{tot,t} \cdot I_t$$

(51)

Aus Gleichung Gl. 51 wird deutlich, dass sich die auftretende Spannung formal in einen durch den Stromfluss dominierten Term (sogennantes *Ohmsches Migrationspotential*) und in einen durch Diffusionsflüsse kontrollierten Term (so genanntes *Diffusionspotential*) separieren lässt. $R^{\Omega}_{tot,t}$ ist in der Regel unabhängig von den übrigen Grössen und annähernd konstant. Dies ist allerdings nicht mehr der Fall, wenn eine Zone im System signifikant an Elektrolyt verarmt und dadurch ein konstanter Stromfluss nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. In diesem Fall nimmt der Widerstand drastisch zu und die gemessene absolute Spannung steigt gleichzeitig stark an. Dabei wird der erste Term in Gl. 51 gegenüber dem zweiten praktisch bedeutungslos und die gemessene Spannung hängt nur noch von der Stelle geringster Leitfähigkeit im System ab. Andererseits wird deutlich, dass Gradienten des chemischen Potentials systeminterne Quellen für diffusionsinduzierte Stromflüsse darstellen. Der erste Term in Gl. 51 integriert im Wesentlichen die Summe der Produkte von lokalem Widerstand (= $\kappa^{-1}_{tot(x,t)}$) und diffusionsinduzierten Teilstromdichten (= $j^{diff}_{i(x,t)}$ = $T \cdot \kappa_{i(x,t)} \cdot X_{i(x,t)}$) über den gesamten Stromkreis. Grosse Beiträge an das Integral entstehen somit hauptsächlich an jenen Stellen des Systems, wo gleichzeitig der lokale Widerstand gross ist und die diffusionsinduzierten Stromdichten möglichst deutlich von Null verschieden sind. Der lokale Gesamtwiderstand setzt sich nach Gl. 50 aus n parallel geschalteten Widerständen für die einzelnen "Ionenleitungspfade" zusammen. Ionen geringer Mobilität und/oder Konzentration beeinflussen damit den lokalen Gesamtwiderstand kaum, solange leitfähigere "Pfade" vorhanden sind. Ionen hoher Mobilität und/oder Konzentration können dagegen den lokalen Gesamtwiderstand stark verringern. Der Ohmsche Gesamtwiderstand des Systems entspricht schliesslich dem Integral aller lokalen Gesamtwiderstände und repräsentiert somit eine Serieschaltung der lokalen Widerstände. Dazu tragen Stellen mit hohem lokalem Gesamtwiderstand natürlich am stärksten bei, Stellen hoher lokaler Leitfähigkeit hingegen kaum.

Theoretische Überlegungen legen nahe, dass in den meisten Fällen von einem praktisch konstanten $R^{\Omega}_{tot,t}$ während der Dauer der Versuche ausgegangen werden kann (z.B. kontrolliert durch konstante Ionenstärke in allen Lösungen sowie in der Membran). Dies erleichtert die Interpretation von Gleichung Gl. 51 erheblich. Die theoretisch erwartete annähernde Konstanz von $R^{\Omega}_{tot,t}$ für Systeme mit konstant gehaltener Ionenstärke kann experimentell überprüft werden (z.B. mit cyclischer Differential-Puls Voltammetrie (CDPV); siehe Kapitel 18). Falls nun also $R^{\Omega}_{tot,t}$ konstant und der durch das entsprechende System geleitete Nettostrom vernachlässigbar klein ist, so liefert Gl. 51 unter der hypothetischen Annahme, dass aussschliesslich das Mession durch die Membran überführt werde, wiederum sofort die Nernstsche Gleichung (siehe Gl. 52).

Die Summe aller Überführungszahlen $t_{i(x,t)}$ beträgt stets 1. Jedes $t_{i(x,t)}$ besitzt somit einen Wert $0 \leq t_{i(x,t)} \leq 1$, der anzeigt, welchen Anteil des an der Stelle x fliessenden Gesamtstroms die entsprechende Spezies i transportiert ($t_{i(x,t)} = \kappa_{i(x,t)} \cdot \kappa^{-1}_{tot(x,t)}$). Innerhalb der wässrigen Phasen eines Systems sind die einzelnen $t_{i(x,t)}$ üblicherweise konstant. In der Nähe der Membran, innerhalb der Membran und insbesondere in den Grenzflächen der Membran sind die $t_{i(x,t)}$ hingegen nicht zwingend konstant. Überall dort im System, wo $D_{i(x,t)} \cdot c_{i(x,t)} >> D_{j(x,t)} \cdot c_{j(x,t)}$ für alle $j \neq i$ gilt, strebt $t_{i(x,t)}$ gegen 1; dort, wo $D_{i(x,t)} \cdot c_{i(x,t)} << D_{j(x,t)} \cdot c_{j(x,t)}$ für alle $j \neq i$ gilt, strebt $t_{i(x,t)}$ gegen 0. Falls ein Kation i und sein zugehöriges, entgegengesetzt gleichwertiges Anion A zufällig ähnliche $D_{i(x,t)} \cdot c_{i(x,t)} \approx D_{A(x,t)} \cdot c_{A(x,t)} >> D_{j(x,t)} \cdot c_{j(x,t)}$ besitzen, so gilt $t_{i(x,t)} \approx t_{A(x,t)} \approx {}^1/_2$.

Grundsätzlich wird der Ausdruck des Integrals in Gl. 51 von denjenigen Zonen des Systems dominiert, in denen $\Sigma\, t_{i(x,t)} \cdot X_{i(x,t)}$ besonders gross ist, und dort dominiert wiederum diejenige Spezies i, deren Term $t_{i(x,t)} \cdot X_{i(x,t)}$ relativ zu den anderen den absolut grössten Wert besitzt. An der Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und Membran treten in der Regel starke Änderungen der Matrixeigenschaften auf. Damit ändert sich in der Regel auch die Mobilität eines Teilchens i stark auf dem Weg von der wässrigen Lösung in die Membran hinein von $D_{i(aq,t)}$ zu $D_{i(org,t)}$. Die Grössenordnung der Änderung von $D_{i(x,t)}$ zwischen wässriger Phase und organischer Membranphase beträgt für konventionelle Flüssigmembran-Elektroden etwa 10^{-3} bis 10^{-5} m^2 s^{-1} (siehe folgende Kapitel). Für den stationären Quasi-Gleichgewichtszustand an der Grenzfläche kann unter der Annahme, dass kein nennenswerter elektrischer Nettostrom durch die Grenzfläche fliesse, aus der Kontinuitätsgleichung Gl. 33

und der Diffusionsflussgleichung Gl. 47 direkt ein Analogon zu den experimentell nicht direkt bestimmbaren Einzelionen-Verteilungsgleichgewichts-„Konstanten" k_i für die Verteilung des Ions i zwischen einer wässrigen und einer organischen Membranphase abgeleitet werden. Dabei wird deutlich, dass die k_i in Wirklichkeit komplizierte, nicht-konstante Funktionen der beiden sich berührenden Elektrolyte und ihrer Eigenschaften und Zusammensetzungen darstellen.

Falls der Spezialfall vorliegt, dass das Mession in der Membran durch die Überführungszahl $t_{i(x,t)} \approx 1$ charakterisiert werden kann, während für alle anderen Ionen $t_{j(x,t)} \approx 0$ gilt, so reduziert sich die auf dem phänomenologischen Gleichungssystem Gl. 18 - 28 basierende Gl. 51 für vernachlässigbare elektrische Nettoströme ($I_t \approx 0$) unmittelbar zur Nernstschen Elektrodengleichung:

$$V_{tot} = EMF \approx E_o^{'} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \cdot ln\, a_{i\,(aq)} \qquad (52)$$

Ist der fliessende elektrische Nettostrom zwar klein, aber dennoch von Null verschieden, so macht sich dieser selbst unter Nernstschen Bedingungen noch störend bemerkbar, falls $a_{i(aq)}$ in der Nähe der Elektrodenmembran durch den Migrationsfluss signifikant verändert wird. Während der Strom-abhängige Wert von $I_t \cdot R^{\Omega}_{tot,t}$ in Gl. 51 lediglich zu einem Spannungs-Offset im ISE-Messsystem führt, beeinflusst der strominduzierte Migrationsfluss jedoch unter Umständen direkt die Nachweisgrenze der Elektrode.

Die zu einem Zeitpunkt t gemessene Spannung stellt ein Mass für den Zustand des Systems, bzw. für die Entfernung des Systems vom makroskopischen Gleichgewichtszustand dar. Sie sagt jedoch isoliert von ihrer zeitlichen Entwicklung betrachtet nichts darüber aus, wie dieser Zustand zustande gekommen ist oder wie sich das System weiter entwickeln wird. Ausserdem kann mit Gleichung Gl. 52 nie beschrieben werden, wie sich der fliessende Nettostrom auf die zum Zeitpunkt t bestehenden Flüsse auswirkt, ausgewirkt hat oder in Zukunft auswirken wird. Problemlos deutlich wird der Zusammenhang zwischen dem fliessenden Nettostrom I_t und dem Ionenfluss $J_{i(x,t)}$ hingegen bereits in Gl. 40.

Es lässt sich anhand der phänomenologischen Gleichungen belegen, dass die Phänomene Teilchenfluss und elektrischer Strom-Fluss in einem ionenselektiven Elektrodensystem so genannte ***reziproke*** Phänomene darstellen. Diese Tatsache wird in Kapitel 18 dieser Arbeit noch genauer untersucht und beschrieben werden.

Seite Leer /
Blank leaf

10. Numerische Totalsimulation von ISE-Prozessen

In den vorangegangenen Kapiteln sind die Grundlagen zur Berechnung von irreversiblen, dynamischen Prozessen in ionenselektiven Elektrodensystemen erarbeitet worden. Mit Hilfe der hergeleiteten Gleichungen ist es nun grundsätzlich möglich, zu jedem Zeitpunkt eines Prozesses für jede Stelle eines ISE-Systems den aktuellen, lokalen Zustand und die makroskopischen Grössen *EMK* und/oder fliessender Nettostrom zu berechnen. Tatsächlich ist es jedoch mathematisch äusserst schwierig, nur schon für stark vereinfachte Probleme eine analytische Lösung der dargestellten Differentialgleichungssysteme zu finden. Heutzutage können jedoch mit Hilfe numerischer Berechnungen nach der so genannten *Finite Element Method* (*FEM*) auf schnellen, leistungsstarken Rechnern sehr komplexe Probleme (wie beispielsweise das Verhalten ganzer Flugzeuge) problemlos mit ausreichender Präzision berechnet werden. Zur Demonstration der Möglichkeit der numerischen Totalsimulation von theoretisch vollständig beschriebenen ISE-Systemen wurde ein einfacher Prototyp eines numerischen *FEM-Solvers* entwickelt und die damit berechneten Resultate mit experimentellen Daten verglichen. Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung des zeitlichen Verlaufs der simulierten mit experimentellen ISE-Ansprechfunktionen erzielt werden.

Dieses Kapitel dient zur Illustration des Potentials numerischer Methoden zur vollständigen Lösungen von ISE-Problemen, es wird jedoch an dieser Stelle nicht im Detail auf die Einzelheiten der Konstruktion des FEM-Solvers und der damit durchgeführten Simulationen eingegangen. Grundsätzlich wird zur Definition eines FEM-Systems das reale, physikalische System sowohl geometrisch als auch zeitlich aufgeteilt in möglichst kleine, aber endliche ("finite") Elemente. Den einzelnen Elementen oder Knoten werden momentane, lokale Eigenschaften zugeordnet, wie beispielsweise die lokalen Konzentrationen aller im System vorkommenden chemischen Spezies, Matrix-abhängige Eigenschaften wie Diffusionskoeffizienten oder Dielektrizitätswerte, die lokale elektrische Feldstärke, Temperatur, etc. Die einzelnen Elemente stehen in Kontakt mit ihren jeweiligen Nachbarelementen. Dabei können nebst den räumlichen und zeitlichen Dimensionen auch weitere Dimensionen, wie beispielsweise Reaktionskoordinaten eingeführt werden. Das so

aufgebaute "Netz" zur Abbildung der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Systems ist grundsätzlich auch für Systeme höherer Dimensionalität nicht viel schwieriger zu berechnen als für einfachere Systeme; mit zunehmender Dimensionalität wird die Lösung des Problems jedoch zunehmend Rechenkosten-intensiver.

Wird nun in ein solches System, welches zuvor homogen initialisiert worden ist, eine lokale, momentane Störung eingebracht (in zumindest einem Element), so entstehen zwischen den einzelnen Elementen virtuelle, numerische Kräfte und davon abhängig auch entsprechende Flüsse. Dabei stellen diese virtuellen Kräfte und Flüsse ein möglichst exaktes Abbild der realen, physikalischen oder chemischen Kräfte und Flüsse dar. Im Unterschied zu den echten, kontinuierlichen Funktionen wie sie in den vorangehenden Kapiteln dargestellt worden sind, verwendet man jedoch im FEM-System nach Möglichkeit lineare Beziehungen zwischen den einzelnen Elementen; d.h. zur Linearisierung des Problems wird beispielsweise bei der Berechnung einer Kraft anstelle der echten Ableitung einer a priori unbekannten lokalen Funktion für die Zeitabhängigkeit der logarithmische Aktivität $ln\ a_{i(x,t)}$ im sehr schmalen Bereich zwischen zwei Knoten der momentane Differenzenquotient der beiden logarithmischen Knotenaktivitäten und der Distanz zwischen den Knoten verwendet. Man lässt dann die hervorgerufenen virtuellen Flüsse für eine kontrollierte, kurze Zeit fliessen und berechnet damit die während dieser Zeit stattgefundenen Änderungen aller Knoteneigenschaften. Aus dem damit erhaltenen neuen Zustand des Systems lassen sich nun wiederum die neu wirkenden Kräfte und davon hervorgerufenen Flüsse berechnen, usw. Dieses Vorgehen wiederholt man solange, bis das System entweder einen stationären Zustand oder einen Gleichgewichtszustand erreicht hat oder erneut durch eine von aussen eingebrachte Störung beeinflusst wird. Der grosse Vorteil der Methode ist, dass sich damit im Prinzip die physikalischen oder chemischen Flüsse und die ganzen davon abhängigen Prozesse mehr oder weniger wahrheitsgetreu in Form virtueller, numerischer Flüsse nachbilden lassen, ohne dass man für die Probleme exakte, analytische Beschreibungen kennen muss. Für eine unendlich grosse Anzahl von Knoten mit unendlich kleinem Abstand und einer unendlichen Anzahl unendlich kleiner Zeitschritte geht das System über in die echte, exakte Lösung. In Wirklichkeit muss natürlich ein Kompromiss gefunden werden zwischen der Genauigkeit der Lösung und einer möglichst kleinen Anzahl endlicher Elemente sowie einer möglichst geringen Anzahl von Intervallen, da sonst auch die Rechenzeit zur Lösung des Problems gegen unendlich strebt. Die minimal notwendige Anzahl an Elementen und der längste zulässige Zeitschritt lassen sich in der Regel vorausberechnen und es können Systeme mit

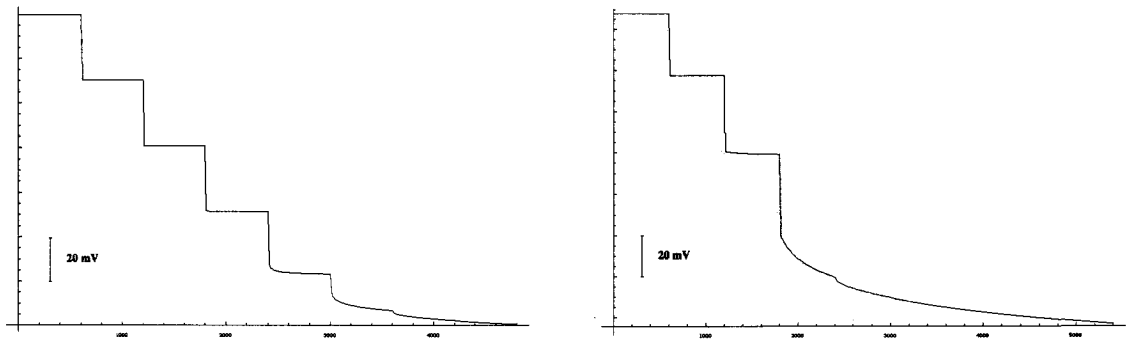
variablen Elementzahlen und Zeitschritten entworfen werden. Dadurch können kritische Stellen oder Phasen, an oder während denen grosse lokale oder kurzfristige Flussänderungen auftreten, angemessen berücksichtigt werden. An Stellen, an denen wenig geschieht oder während Zeiten des Prozesses, wo nur geringfügige Veränderungen des Systems auftreten, kann hingegen zur Einsparung von Rechenzeit mit reduzierter Präzision gearbeitet werden.

Der entwickelte FEM-Solver berücksichtigte nebst den in den vorhergehenden Kapiteln hergeleiteten eindimensionalen Gleichungen für die entstehenden Flüsse und Kräfte im simulierten ISE-System zur Vereinfachung des Problems unter der Annahme schneller, diffusionskontrollierter Quasi-Gleichgewichte an den Phasengrenzen zusätzlich auf experimentell bestimmten Selektivitätswerten basierende Austauschgleichgewichte. Innerhalb der verschiedenen Phasen wurden unter denselben Annahmen zwischen einzelnen Spezies die chemischen Flüsse entlang der Reaktionskoordinaten ebenfalls ersetzt durch rasche Quasi-Gleichgewichte; bspw. Ionen-Ionophor-Gleichgewichte, Ionen-Puffer-Gleichgewichte, etc. Es wurden jedoch jederzeit sämtliche Flüsse dieser über Gleichgewichte gekoppelten Spezies wie bspw. von Puffern, Ligand, Gegenionen, etc. im Raum berücksichtigt.

Der FEM-Solver wurde entwickelt mit *Mathematica 2.2* (Wolfram Research Inc., Champaign, IL, USA) unter Verwendung möglichst vieler precompilierbarer Funktionen zur Beschleunigung des eher langsamen Interpreters. Die Berechnungen wurden auf zwei *Silicon Graphics Workstations* (*SGI Iris Crimson* und *SGI Octane*, Silicon Graphics Inc., Mountain View, CA, USA) ausgeführt und dauerten für eine virtuelle ISE-Kalibrationsserie mit 10 Verdünnungsschritten sowie Intervallen von 10 Minuten Wartezeit zwischen den Verdünnungsschritten je nach Komplexität des Problems und Exaktheit der gewünschten Lösung zwischen ca. 20 min und 12 h.

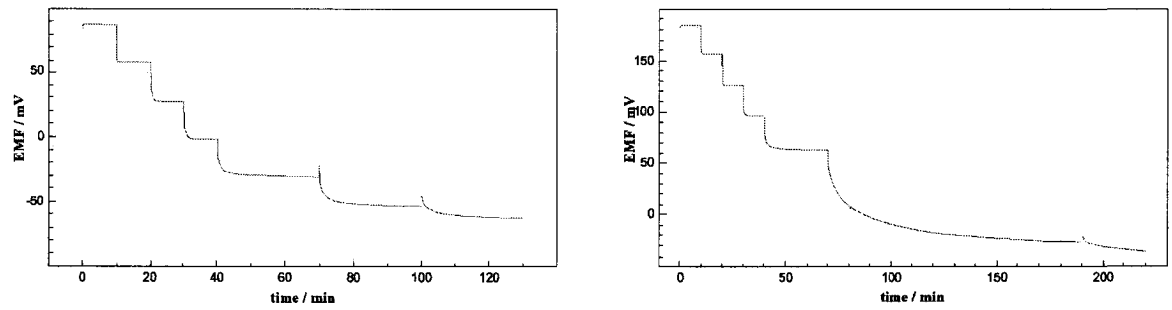
Zur Illustration der Machbarkeit von numerischen Totalsimulationen werden unten schematisch zwei Beispiele gezeigt, für die die inneren Zustände der ISE, das Flussverhalten im gesamten System und die daraus resultierenden zeitabhängigen *EMK*-Ansprechfunktionen für zwei Ca-selektive ISE mit unterschiedlichen Innenlösungen simuliert wurden (Fig. 3 & 4). Die Simulationen wurden durchgeführt mit Parametern, die in der Zusammensetzung und den Bedingungen den zum Vergleich mit dem Experiment benutzten realen ISE-Systemen ähnlich waren. Die experimentellen, zeitlichen Ansprechkurven wurden in einer Durchflusszelle mit den weiter unten (Kapitel 16) beschriebenen Membranen M4 und den zugehörigen

Innenlösungen B und C mit Konditionier- und Start-Probenlösungen von 10^{-3} M $CaCl_2$, 10^{-5} M NaCl und 10^{-5} M HNO_3 in einem Konzentrationsbereich von 10^{-3}-10^{-9} M $CaCl_2$ durch sukzessive Verdünnung im Verhältnis 1:10 durchgeführt (Fig. 5 & 6). Die genaue Zusammensetzung und die experimentellen Bedingungen können im Detail Kapitel 16 entnommen werden.



Figur 3 : *(links) Numerische Simulation der EMK-Ansprechkurve einer guten klassischen Ca-ISE bei sukzessiver Verdünnung der Startlösung von 10^{-3} M $CaCl_2$ im Verhältnis 1:10 in Intervallen von 10 Minuten*

Figur 4 : *(rechts) Numerische Simulation der EMK-Ansprechkurve einer super-Nernst-schen Ca-ISE bei sukzessiver Verdünnung der Startlösung von 10^{-3} M $CaCl_2$ im Verhältnis 1:10 in Intervallen von 10 Minuten*



Figur 5 : *(links) Experimentelle EMK-Ansprechkurve einer guten klassischen Ca-ISE bei sukzessiver Verdünnung der Startlösung von 10^{-3} M $CaCl_2$ im Verhältnis 1:10 in Intervallen von anfänglich 10 und zuletzt 30 Minuten*

Figur 6 : *(rechts) Experimentelle EMK-Ansprechkurve einer super-Nernstschen Ca-ISE bei sukzessiver Verdünnung der Startlösung von 10^{-3} M $CaCl_2$ im Verhältnis 1:10 in Intervallen von anfänglich 10 und zuletzt 30 - 120 Minuten*

Obwohl in diesen numerischen Simulationen zur Beschleunigung des Berechnungsverfahrens so viele Vereinfachungen wie möglich benutzt wurden und ausserdem in den Simulationen die zeitlich variablen Längen der Verdünnungsintervalle nicht berücksichtigt wurden, konnte bereits eine bemerkenswert hohe Übereinstimmung der zusammengehörigen Ansprechkurven Fig. 3 und 5 sowie Fig. 4 und 6 erzielt werden. Die zeitlichen Verläufe der Messkurven können somit durch die numerischen Simulationen eindeutig richtig wiedergegeben werden. Zudem sind für jeden simulierten Zeitschritt nebst den *EMK*-Werten auch alle Konzentrationen an jeder Stelle des virtuellen ISE-Systems zugänglich, wobei die Auflösung vom gewählten Netz abhängt. Die hier durchgeführten Simulationen mit Hilfe des beschriebenen FEM-Solver-Prototypen stellten lediglich

Vorversuche zur Machbarkeit numerischer Totalsimulationen für ISE-Systeme dar. Zweifellos kann der Solver noch stark ausgebaut werden, um die System, bzw. Prozesse möglichst vollständig modellieren zu können. Unter Verwendung von bereits wieder um Grössenordnungen schnelleren Computern und insbesondere auch von effizienterem Code, beispielsweise basierend auf C/C++, dürfte die zur Lösung eines ISE-Problemes benötigte Rechenzeit auf einen Bruchteil der hier aufgewendeten Zeit zusammenschrumpfen.

Zu bemerken bleibt an dieser Stelle, dass *Buck et al.* und weitere Arbeitsgruppen bereits seit den Siebzigerjahren mit Erfolg auf ähnlichen Modellen aufsetzende numerische Simulationen von Prozessen in ISE-Systemen durchgeführt haben. Beispiele dazu findet man beispielsweise in Lit. [39-41]. Arbeiten auf diesem Gebiet sind kürzlich auch von *Sokalski und Lewenstam* [42] durchgeführt und publiziert worden. Dabei konnten sie vergleichbare Probleme bereits in weniger als einer Minute Rechenzeit besser als bisher beschrieben lösen. Die erwähnten Arbeitsgruppen sind zu vergleichbaren Resultaten und zu einer übereinstimmenden Beurteilung der Machbarkeit und Qualität numerischer Totalsimulationen von ISE gelangt. Die Methoden und Möglichkeiten zur exakten Berechnung von ISE-Prozessen durch numerische Totalsimulation bleiben somit für die Zukunft nicht nur äusserst interessant und vielversprechend, sondern stellen möglicherweise die einzige Möglichkeit zur eindeutigen Klärung von noch offenen Fragen im Zusammenhang mit ISE-Prozessen dar.

11. Modellierung des Einflusses von Ionenflüssen auf die Antwortfunktion von ISE

Die Prozesse, die die Nachweisgrenzen von ionenselektiven Elektroden (ISE) bestimmen, werden hier näherungsweise mit Hilfe eines vereinfachten Ionen-Fluss-Modells beschrieben, das stationären Zustand und Stromlosigkeit im ISE-System voraussetzt. Dieses Modell basiert auf Ionenaustausch- und Koextraktions-Gleichgewichten auf beiden Seiten der Membran, welche Konzentrationsgradienten innerhalb der organischen Membranphase induzieren und über die dadurch hervorgerufenen Ionenflüsse die Nachweisgrenzen beeinflussen. Das Modell erlaubt mit einfachen Berechnungen die Erklärung eines grossen Teils der Effekte, die durch Ionenflüsse hervorgerufen werden sowie die grobe Voraussage des möglichen Verhaltens von verschiedenen ISE-Systemen. Die Resultate zeigen, dass allein durch das Verändern der inneren Lösung einer ISE deren untere Nachweisgrenze bereits um mehr als 5 Grössenordnungen variiert werden kann. Das Modell zeigt einerseits, wie übermässig grosse Konzentrations-Gradienten in der Membran zu signifikanter Analyt-Verarmung in der Probenlösung vor der ISE-Membran und somit zu scheinbar super-Nernstschen Ansprechkurven der Elektroden führen können; andererseits wird ersichtlich, wie bereits geringe Änderungen von Konzentrationsprofilen in der Membran dramatische Auswirkungen auf deren Ansprechfunktion im sub-mikromolaren Bereich haben können. Damit können allgemeine Empfehlungen zur Verbesserung der Nachweisgrenze von ISE formuliert werden.

In den meisten bisher beschriebenen Fällen lag die Nachweisgrenze von ISE im mikromolaren Bereich [24, 25, 43]. Signifikant tiefere Werte waren bisher nur erreicht worden, wenn die Analytkonzentration mit Hilfe von Ionen-Puffern unter Kontrolle gehalten wurde [44, 45]. Solche Puffer vermögen Ionen, die aus einer entsprechenden ISE-Membran in die Probe hineinströmen, zu komplexieren. Fehlen solche Puffer, so verursacht das Ausströmen von Ionen aus der Membran in die Probe in der Nähe der Membrangrenzfläche gegenüber dem Rest der Probe signifikant erhöhte Analytkonzentrationen [46, 47]. Ein möglicher Grund für den Ausfluss von Ionen aus der Membran in die Probe kann die erhöhte Salz-Koextraktion aus dem inneren Elektrolyt der Elektrode in die Membran sein, welche in

der Folge einen Fluss von Messionen in Richtung der Probe verursacht [26]. Experimente mit ISE mit verschiedenen inneren Lösungen, die eine relativ hohe Analytkonzentration und/oder lipophile Salze enthielten, zeigten, dass solche Koextraktionsprozesse die Nachweisgrenze in der Tat negativ beeinträchtigen können [26]. Mit verdünnten inneren Lösungen zeigten sich dagegen keine Korrelationen zwischen berechneten und beobachteten Nachweisgrenzen. Dies war ein Hinweis darauf, dass zusätzliche Effekte einen wesentlichen Einfluss auf die Nachweisgrenze von ISE haben müssen. Tatsächlich waren bereits experimentelle Befunde bekannt, welche darauf hinwiesen, dass der Analyt abhängig von Ionenaustauschprozessen an den Membrangrenzflächen und von den Transporteigenschaften der verschiedenen beteiligten Spezies durch die Membran transportiert wird [48, 49]. Kürzlich konnte die Nachweisgrenze von Elektroden bis in den picomolaren Bereich verschoben werden, indem die innere Lösung auf eine niedrige Analyt-Konzentration gepuffert wurde, während gleichzeitig die Konzentration des Hintergrundelektrolyten in der Innenlösung hoch gehalten wurde [3]. Wenn dagegen dieser Störionenhintergrund in der inneren Lösung ebenfalls sehr tief gehalten wurde, wurde keine Verbesserung der Nachweisgrenze beobachtet [50]. Diese Beobachtungen wurden als Hinweise auf zugrunde liegende Ionenaustauschprozesse interpretiert, welche Flüsse der beteiligten Ionen durch die ISE-Membran hindurch auslösen. Dabei dürften mit der beschriebenen Anordnung Analyt-Ionen in Richtung der inneren Lösung transportiert werden, so dass das oben beschriebene Ausfliessen von Analytionen in die Probenlösung verhindert wird [3]. Das im Folgenden beschriebene, vereinfachte Modell erlaubt für einfache ISE-Systeme (Anzahl von Kationen-Spezies $i \leq 2$, Ladungszahlen $z_i \leq 2$) im stationären, stromlosen Zustand eine rasche und einfache qualitative Abschätzung der zu erwartenden Effekte der verschiedenen Zusammensetzungen von Membran und Elektrolytlösungen. Obwohl die Gültigkeit des Modells damit auf einige wenige spezielle Fälle von ISE-Systemen limitiert ist, kann es trotzdem für das qualitative Verständnis der Einflüsse verschiedener Schlüsselparameter auf die Nachweisgrenze von ISE herangezogen werden. Weiter unten dargestellte experimentelle Daten [7] können mit den hier getroffenen Voraussagen verglichen und in diesem Sinne interpretiert werden.

Theorie

Das Modell basiert auf dem Grenzflächenpotential-Modell unter Berücksichtigung von Ionenaustausch- und Koextraktions-Gleichgewichten [24] und auf Flussgleichungen unter der Voraussetzung von stationärem Zustand und Stromlosigkeit im ganzen System [14, 40]. Um die Haupteffekte von Ionenflüssen auf die Antwortfunktion von ISE zu untersuchen wurden verschiedene Parameter als vernachlässigbar klein angenommen und eine Reihe von Vereinfachungen eingeführt: Es wurde beispielsweise angenommen, dass die ionischen Phasentransfer-Reaktionen viel schneller sind als die berücksichtigten Diffusionsprozesse, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Grenzflächen stets in einem lokalen Quasi-Gleichgewichtszustand befinden. Ferner wurde die Bildung von Ionenpaaren in der organischen Phase vernachlässigt und es wurde angenommen, dass die vorhandenen lipophilen gegenionischen Zentren homogen in der Membranphase verteilt vorliegen, dass die Komplexbildung in der Membran ausreichend stark sei, so dass Flüsse von unkomplexierten Ionen vernachlässigt werden können, und dass sich das Membranpotential einzig aus den Grenzflächenpotentialen zusammensetze und keine signifikanten Diffusionspotentiale innerhalb der Membran auftreten. Ausserdem wurde vorausgesetzt, dass sich das System jederzeit in einem stationären Zustand befinde, und dass daher alle auftretenden Konzentrationsprofile ausschliesslich näherungsweise linear seien. Analoge Annahmen wurden bereits früher bei der Aufstellung des Grenzflächenpotential-Modells getroffen [24], sowie bei Ansätzen zur Beschreibung der Nachweisgrenze von Festkörperelektroden [46, 47] und Flüssigmembranelektroden [51].

Für untenstehende Berechnungen wurden folgende zusätzliche Annahmen zur weiteren Vereinfachung des Modells getroffen:

1) Das System enthält nur zwei monovalente Kationen (I^+, J^+), welche mit dem Ionophor 1:1-Komplexe bilden.

2) In den wässrigen Lösungen ist nur eine einzige Sorte eines monovalenten Anions vorhanden. Seine Konzentration ist in der Nernstschen Diffusionsschicht vor der Membran konstant und dieselbe wie im Rest der wässrigen Lösung. Die lipophilen Anionen innerhalb der Membran sind ebenfalls einfach geladen und stets homogen verteilt.

3) Die Aktivitätskoeffizienten werden überall jederzeit gleich Eins gesetzt. Anstelle von Aktivitäten kann somit mit Konzentrationen gerechnet werden.

4) Die Konzentration jeder ionischen Spezies ist in der inneren Lösung konstant (z.B. durch ein unendliche grosses inneres Reservoir oder durch entsprechende Pufferung).

5) Die Diffusionskoeffizienten innerhalb jeder Phase sind konstant. Ausserdem sind sie für sämtliche Spezies innerhalb der Membran näherungsweise gleich gross.

Untenstehend wird die Gleichung für die *EMK* zunächst in der üblichen Notation dargestellt [14]. Das Mession I^+ und das Störion J^+ bilden mit dem Ionophor L die Komplexe IL^+ und JL^+. Die über der Membran gemessene Spannung kann dann unter Berücksichtigung der Grenzflächenpotentiale auf beiden Seiten der Membran traditionell beschrieben mit Gl. 53:

$$\mathrm{EMF} = E^{\circ} + \frac{RT}{F}\ln\frac{c_I'[\mathrm{L}]'}{[\mathrm{IL}^+]'} - \frac{RT}{F}\ln\frac{c_I''[\mathrm{L}]''}{[\mathrm{IL}^+]''} \qquad (53)$$

Dabei ist ***EMF*** die gemessene *EMK*, resp. Potentialdifferenz. Alle konstanten Beiträge zu dieser Potentialdifferenz werden in E° zusammengefasst. Ferner sind c_I, [L] und $[IL^+]$ die Konzentration des Messions in wässriger Lösung, die Konzentration des freien Ionophors und die seines Komplexes mit dem Analyt-Ion in der Membran. R, T und F haben ihre übliche Bedeutung. Die Parameter mit einfachem Strich gelten für die probenseitige Grenzfläche und diejenige mit doppeltem Strich für die innere Grenzfläche der Membran.

An den Grenzflächen zwischen den wässrigen Lösungen und der Membran kann der Ionenaustausch von Mession und Störion mit der Austausch-Gleichgewichtskonstanten K_{exch} beschrieben werden:

$$K_{\mathrm{exch}} = \frac{[\mathrm{JL}^+]'c_I'}{[\mathrm{IL}^+]'c_J'} = \frac{[\mathrm{JL}^+]''c_I''}{[\mathrm{IL}^+]''c_J''} \qquad (53)$$

Die Koextraktion von Analyt-Kationen mit Gegenionen aus der wässrigen in die organische Membranphase kann mit der Koextraktionsgleichgewichtskonstanten K_{coex} quantifiziert werden:

$$K_{\text{coex}} = \frac{[\text{IL}^+]'[\text{A}^-]'}{c_\text{I}' c_\text{A}'[\text{L}]'} = \frac{[\text{IL}^+]''[\text{A}^-]''}{c_\text{I}'' c_\text{A}''[\text{L}]''} \qquad (53)$$

Weiter muss die Massenerhaltung für den Ionophor sowie die Ladungserhaltung in der Membran berücksichtigt werden. Dabei müssen die beiden simultan auftretenden Komplexe der kationischen Spezies mit dem Ionophor, das koextrahierte Anion A^- sowie die lipophilen anionischen Zentren innerhalb der Membran berücksichtigt werden.

Die allgemeine Nernst-Planck-Flussgleichung wird auf Fick's erstes Diffusionsgesetz reduziert, falls Migration und Konvektion gänzlich vernachlässigt werden. Die Forderung nach der überall im System stets herrschenden Elektroneutralität, welche in etwa gleichbedeutend mit der Forderung nach Stromlosigkeit ist, schliesst Migrationseffekte a priori aus, resp. geht von der individuellen Diffusion von sich wie Neutralteilchen verhaltenden Teilchen aus. Umgekehrt enthält die Vernachlässigung der Migration implizit die Forderung nach überall stets herrschender Elektroneutralität. Für ein eindimensionales System im stationären Zustand kann geschrieben werden:

$$J_i = -D_i \frac{\Delta c_i}{\Delta x} \qquad (53)$$

Dabei ist in jeder Phase je J_i der Fluss der Spezies i ($[J_i]$ = mol cm^{-2} s^{-1}), D_i der Diffusionskoeffizient der entsprechenden Spezies i und $\Delta c/\Delta x$ deren Konzentrationsgradient. Das Massenerhaltungsgesetz fordert die Gleichheit der Flüsse in jeder Phase, falls nicht zusätzliche Senken oder Quellen (bspw. in Form von chemischen Reaktionen) innerhalb einer Phase vorhanden sind. Damit folgt aus Gl. 56:

$$(c_\text{I}' - c_\text{I}(\text{bulk}))\frac{D_{\text{I,aq}}}{\delta_{\text{aq}}} = ([\text{IL}^+]'' - [\text{IL}^+]')\frac{D_{\text{IL,m}}}{\delta_{\text{m}}} \qquad (53)$$

sowie auch

$$(c_J' - c_J(\text{bulk}))\frac{D_{J,aq}}{\delta_{aq}} = ([JL^+]'' - [JL^+]')\frac{D_{JL,m}}{\delta_m} \qquad (53)$$

wobei δ_{aq} und δ_m die jeweilige Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht und der Membran bedeuten.

Wendet man von den aufgeführten Modell-Annahmen Nr. 1 und 5 auf die allgemeine Form des Massenwirkungsgesetzes für einen Liganden an, der 1:1 Komplexe mit jedem *i* bildet, so reduzieren sich die Flussgleichungen zu:

$$[IL^+]'' - [IL^+]' + [JL^+]'' - [JL^+]' + [L]'' - [L]' = 0 \qquad (53)$$

Die Stromlosigkeits-, resp. Elektroneutralitätsforderung verlangt schliesslich die Erfüllung folgender Gleichung:

$$\sum_i z_i J_i = 0 \qquad (53)$$

Mit dem hier benutzten vereinfachten Modell kann damit Gl. 59 ersetzt werden durch Gl. 61:

$$[IL^+]'' - [IL^+]' + [JL^+]'' - [JL^+]' + [A^-]'' - [A^-]' = 0 \qquad (53)$$

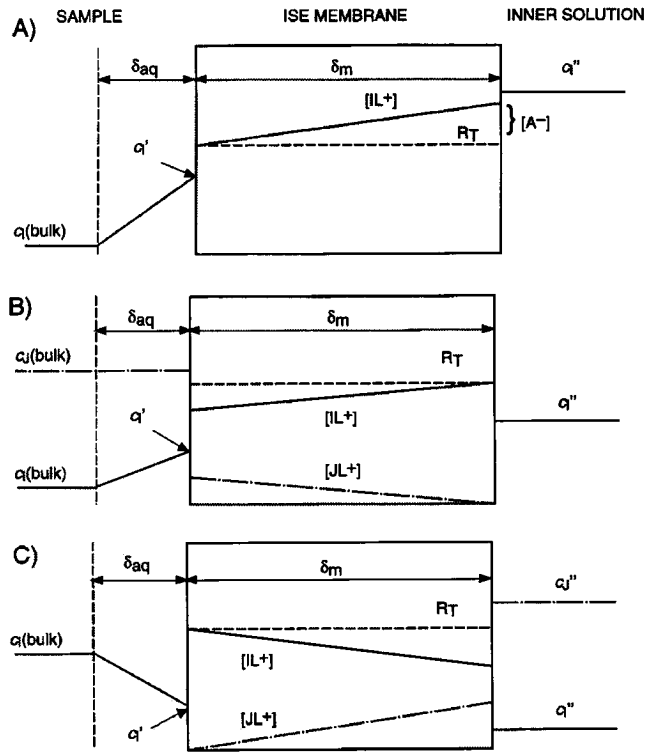
Berechnungen

Sämtliche Berechnungen wurden mit Hilfe von *Mathematica 3.0* (Wolfram Research Inc., Champaign, IL, USA) auf einer *Silicon Graphics Octane Workstation* (Irix 6.4; Silicon Graphics Inc., Mountain View, CA, USA) ausgeführt. Resultate für ausgewählte Fälle werden untenstehend präsentiert. Der Basisdatensatz für die Beispiele wurde mit folgenden Parametern berechnet: $R_T = 1 \times 10^{-4}$ M, $L_T = 2 \times 10^{-4}$ M, $\log K_{IJ}^{pot} = \log K_{exch} = -11$, $\log K_{coex} = -1$, $D_{I,aq} = 1.356 \times 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} (Annahme: Na^+ als I^+), $D_{J,aq} = 9.321 \times 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} (Annahme: H^+ als J^+), $D_{IL,m} = D_{JL,m} = D_{A,m} = D_{L,m} = 5 \times 10^{-7}$ cm^2 s^{-1} (Annahme), $\delta_{aq} = 60$ μm, $\delta_m = 100$ μm, $c_J'' = 0.1$ M und $c_J(bulk) = 10^{-7}$ M. Der Wert für K_{exch} widerspiegelt die Annahme einer hohen Selektivität der Elektrode für das Mession, während K_{coex} ungefähr in dem Bereich liegt, wie er beispielsweise für Valinomycin-Elektroden in Wirklichkeit gefunden wird [26]. Die Konzentration des Messions in der inneren Lösung, c_I'', wurde zwischen 1 und 10^{-15} M in Schritten von je einer Dekade variiert. Für jede dieser auf diese Art definierten ISE mit entsprechender Innenlösung wurde deren modellierte Ansprechfunktion durch Variation der Messionenkonzentration im Bereich von 1 bis 10^{-15} M in Schritten von 0.1 logarithmischen Einheiten berechnet. Zuerst wurden die Oberflächenkonzentrationen aller relevanten Spezies in der inneren Grenzfläche der Membran ($[IL^+]''$, $[JL^+]''$, $[L]''$, $[A^-]''$) für jede ISE mit Hilfe von Gl. 54 und 55 und den entsprechenden zugehörigen Massen- und Ladungsbilanzen berechnet. Mit diesen Werten und mit Hilfe der Gl. 54, 55 und 57, 58, 59 resp. 61 wurden die zugehörigen Werte auf der Probenseite der Membran ($[IL^+]'$, $[JL^+]'$, $[L]'$, $[A^-]'$) sowie in der angrenzenden Nernstschen Diffusionsschicht (c_I', c_J') berechnet. Zuletzt konnten mit Hilfe von Gl. 53 die gesuchten *EMK*-Werte als Funktion von $c_I'(bulk)$ berechnet werden. Zu Darstellungszwecken wurden sie bei $c_I'(bulk) = 10^{-2}$ M auf 200 mV normiert.

Resultate und Diskussion

Im stromlosen Zustand muss der Fluss von Messionen überall innerhalb der Membran jederzeit entweder durch einen gleich grossen Fluss koextrahierter Gegenionen in der gleichen Richtung oder durch einen insgesamt gleich grossen, entgegengesetzten Fluss von Störionen, resp. durch eine entsprechende Summe dieser Flüsse kompensiert werden.

Störionen müssen dafür über entsprechende Ionenaustausch-Prozesse in die Membran gelangen können. Die beschriebenen Situationen werden in Fig. 7 schematisch gezeigt. Gleichzeitig werden die Einflüsse von koextraktionsinduzierten Ionenflüssen oder von Ionenaustausch-induziertem Ionen-Gegentransport auf die Analytkonzentration in der Nähe der Membrangrenzfläche angedeutet.

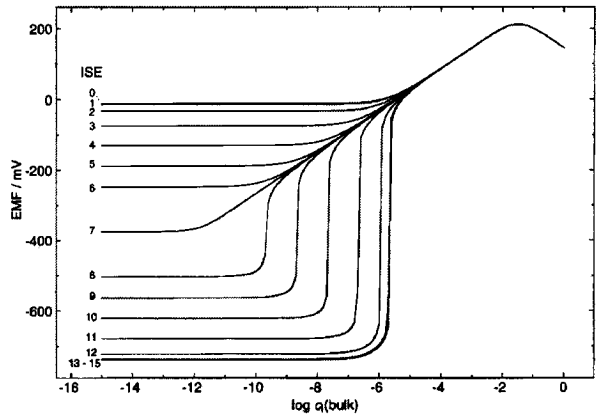


Figur 7 : *Schematische Darstellung der die untere Nachweisgrenze beeinflussenden Prozesse an einer ISE-Membran, die den Ionophor L enthält, welcher mit dem monovalenten Mession I^+ und dem Störion J^+ 1:1-Komplexe bildet. Es bilden sich Konzentrationsgradienten in der Nernstschen Diffusionsschicht (Dicke δ_{aq}) durch die Koextraktion von I^+ und A^- aus der inneren Lösung (**A**) in die Membran, resp. durch den Austausch eines Teils des Messions in der Membran durch Störionen. Dies kann entweder auf der Seite der Probenlösung (**B**) oder auf der Seite der Referenzlösung (**C**) geschehen.*

Darstellung **A** in Fig. 7 zeigt eine Situation bei der Kationen und Anionen aus der relativ konzentrierten inneren Lösung in die Membranphase koextrahiert werden, gemeinsam durch die Membran wandern und zuletzt in die verdünnte Probe gelangen. Die Nachweisgrenze ist unter diesen Bedingungen durch die Analytkonzentration in der wässrigen Grenzfläche direkt vor der Membran gegeben. Diese kann lokal signifikant höher sein als die Analytkonzentration im Rest der Probe. Darstellung **B** zeigt eine Situation bei der Ionenflüsse aus der inneren Lösung zur Probe sogar dann auftreten können, wenn Koextraktionseffekte aus der inneren Lösung vernachlässigbar klein sind. In diesem Fall induziert ein partieller Ionenaustausch auf der Probenseite Konzentrationsgradienten in der Membran und in der Folge einen Analyt-Transport aus der inneren Lösung in die Probe. Gleichzeitig fliessen in entgegengesetzter Richtung Störionen aus der Probe in Richtung innere Lösung. Dasselbe geschieht in entgegengesetzter Richtung in Darstellung **C**, wo ein partieller Ionenaustausch auf der inneren Seite der Membran Konzentrationsgradienten in der Membran und in der Folge einen Analyt-Transport aus der Probe in die innere Lösung hervorruft. Bei sorgfältiger Wahl der Bedingungen können sich die Effekte **A**, **B** und **C** im Idealfall allenfalls gerade kompensieren. Die in einem solchen Fall erwartete ideale Elektrode sollte eine signifikant tiefere Nachweisgrenze aufweisen als Elektroden von Typ **A** oder **B**, während eine Elektrode von Typ **C** in der Regel eine stark *super-Nernstsche Ansprechfunktion* zeigt.

Unter Berücksichtigung der Koextraktions- und Ionenaustauschprozesse auf beiden Seiten der Membran wurden *EMK*-Funktionen für eine Serie von ISE mit derselben Membran aber verschiedenen Konzentrationen des Messions in der inneren Lösung (1 - 10^{-15} M) berechnet. Die berechneten Kurven sind in Fig. 8 dargestellt. Die Kurven sind jeweils mit dem negativen Logarithmus der Messionenkonzentration der zugehörigen inneren Lösung beschriftet. Die Konzentration des stark diskriminierten Störions J^+ (log K_{IJ}^{pot} = -11) betrug in allen Fällen sowohl in der inneren als auch in der Probenlösung 10^{-7} M. Die einzelnen Kurven besitzen durch die unterschiedlichen inneren Lösungen verschiedene $E°$-Werte und werden somit um diese verschoben. Um die berechneten Kurven einfacher direkt vergleichen zu können, wurden die Kurven so normiert, dass sie bei c_I(bulk) = 10^{-2} M die gleiche *EMK* aufwiesen (200 mV). Bei Konzentrationen von c_I(bulk) > 10^{-3} M verschwinden die Einflüsse der inneren Lösung auf die Ansprechfunktion praktisch gänzlich und die Kurven fallen somit in diesem Bereich zusammen. Die obere Nachweisgrenze der ISE, die durch die Koextraktion von I^+ und A^- in die Membran gegeben ist, liegt in allen Fällen bei c_I(bulk) = $10^{-1.5}$ M. Bei tieferen Analytkonzentrationen hat die Zusammensetzung der inneren Lösung einen

dramatischen Einfluss auf die Ansprechfunktionen der Elektroden: Durch Reduktion der Messionenkonzentration in der inneren Lösung von 1 auf 10^{-7} M (ISE 0-7 in Fig. 8) verbessert sich die Nachweisgrenze von $10^{-5.5}$ auf $10^{-11.8}$ M.



Figur 8 : *Berechnete EMK-Funktionen für eine Serie von ISE mit derselben Membran aber verschiedenen Messionenkonzentrationen, c_I'', von 1 bis 10^{-15} M in der inneren Lösung. Die einzelnen Kurven sind mit dem zugehörigen negativen Logarithmus von c_I'' beschriftet; alle übrigen verwendeten Parameter werden im Text beschrieben.*

Mit einer weiteren Verringerung von c_I'' um einen Faktor 10 ändert sich die Form der Ansprechfunktion der ISE (ISE 8) abrupt, und es tritt eine super-Nernstsche Antwortfunktion auf. Für c_I(bulk) zwischen 10^{-9} und 10^{-10} M fällt die *EMK* plötzlich ca. 200 mV ab und wird bei Konzentrationen von c_I(bulk) < 10^{-11} M nicht mehr durch die Probenkonzentration von I^+ beeinflusst. Der nutzbare, lineare Messbereich von ISE 8 ist damit im Vergleich mit der idealen ISE 7 deutlich kleiner. Obwohl durch eine weitere Reduktion der Messionenkonzentration in der inneren Lösung bis auf 10^{-15} M das Endpotential der Elektroden insgesamt um weitere ~240 mV abnimmt, nimmt der brauchbare, lineare Messbereich für die Elektroden ISE 9-15 weiter ab und wird für ISE 15 zuletzt sogar kleiner als für ISE 0 (vgl. Fig. 8).

Für 6 verschiedene ISE, die aus den in Fig. 8 dargestellten ausgewählt wurden, werden die auftretenden Flüsse von I^+, J^+ und L in Fig. 9 quantitativ dargestellt. Die zugehörigen berechneten Konzentrationen werden in untenstehender Tab. 1 aufgelistet.

Tabelle 1. *Molare Konzentrationen für die ISE 0, 2, 7, 8 und 15 als Funktion der Messionenkonzentration c_I(bulk).*

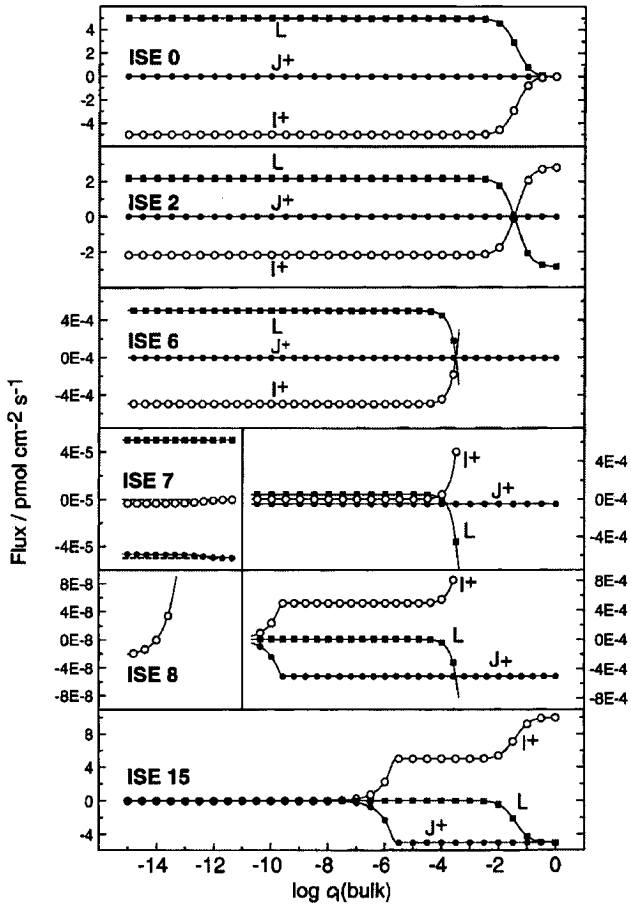
	sample			membrane boundary layer on sample side	
inner membrane side	c_I(bulk)	c_I'	c_J'	$[IL^+]'$	$[JL^+]'$
ISE 0 ($c_I'' = 1$ M)	1	1	1.00×10^{-7}	1.99801×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[IL^+]'' = 1.99819 \times 10^{-4}$ M	10^{-3}	10^{-3}	1.00×10^{-7}	1.00100×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[JL^+]'' = 1.99819 \times 10^{-16}$ M	10^{-6}	3.21×10^{-6}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
	10^{-9}	2.21×10^{-6}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
	10^{-12}	2.21×10^{-6}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
	10^{-15}	2.21×10^{-6}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
ISE 2 ($c_I'' = 10^{-2}$ M)	1	1	1.00×10^{-7}	1.99801×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[IL^+]'' = 1.43408 \times 10^{-4}$ M	10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-7}	1.00100×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[JL^+]'' = 1.43408 \times 10^{-14}$ M	10^{-6}	1.96×10^{-6}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
	10^{-9}	9.61×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
	10^{-12}	9.60×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
	10^{-15}	9.60×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
ISE 7 ($c_I'' = 10^{-7}$ M)	1	1	1.00×10^{-7}	1.99801×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[IL^+]'' = 1.00000 \times 10^{-4}$ M	10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-7}	1.00100×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[JL^+]'' = 1.00000 \times 10^{-9}$ M	10^{-6}	1.00×10^{-6}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
	10^{-9}	1.00×10^{-9}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	1.00003×10^{-13}
	10^{-12}	2.07×10^{-12}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	4.83319×10^{-11}
	10^{-15}	1.49×10^{-12}	1.00×10^{-7}	9.99999×10^{-5}	6.72138×10^{-11}
ISE 8 ($c_I'' = 10^{-8}$ M)	1	1	1.00×10^{-7}	1.99801×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[IL^+]'' = 9.99901 \times 10^{-5}$ M	10^{-3}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-7}	1.00100×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[JL^+]'' = 9.99901 \times 10^{-9}$ M	10^{-6}	1.00×10^{-6}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	$<10^{-15}$
	10^{-9}	7.81×10^{-10}	1.00×10^{-7}	1.00000×10^{-4}	1.28082×10^{-13}
	10^{-12}	1.01×10^{-14}	1.00×10^{-7}	9.99901×10^{-5}	9.85426×10^{-9}
	10^{-15}	1.01×10^{-14}	1.00×10^{-7}	9.99901×10^{-5}	9.89941×10^{-9}
ISE 15 ($c_I'' = 10^{-15}$ M)	1	1	4.22×10^{-7}	1.99801×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[IL^+]'' = 9.99001 \times 10^{-8}$ M	10^{-3}	1.00×10^{-3}	4.22×10^{-7}	1.00100×10^{-4}	$<10^{-15}$
$[JL^+]'' = 9.99001 \times 10^{-5}$ M	10^{-6}	1.08×10^{-11}	2.45×10^{-7}	4.52999×10^{-5}	5.47001×10^{-5}
	10^{-9}	$<10^{-20}$	1.00×10^{-7}	1.45100×10^{-7}	9.98549×10^{-5}
	10^{-12}	$<10^{-20}$	1.00×10^{-7}	9.99453×10^{-8}	9.99001×10^{-5}
	10^{-15}	$<10^{-20}$	1.00×10^{-7}	9.99001×10^{-8}	9.99001×10^{-5}

Mit Ausnahme von stark konzentrierten Probenlösungen, bei denen I^+ und A^- aus der Probe in die Membran koextrahiert werden, ist für ISE 0 die Konzentration von IL^+ an der inneren Membrangrenzfläche, $[IL^+]''$, etwa um 10^{-4} M höher als an der äusseren Grenzfläche (vgl. Tab. 1, Kolonnen 1 und 5). Bei tiefen Konzentrationen verursacht der durch die entsprechenden Gradienten hervorgerufene Analyt-Fluss in Richtung der Probe eine durch diese weitgehend unbeeinflusste, lokale Konzentration von ca. $c_I' = 2.2 \times 10^{-6}$ M in der Nernstschen wässrigen Grenzschicht vor der Membran. Mit ISE 2, deren Konzentration der inneren Lösung von 10^{-2} M der üblicherweise in ISE benutzten entspricht, führt der oben beschriebene Koextraktions-Einfluss immer noch zu einer Konzentrationsdifferenz von 0.43×10^{-4} M zwischen $[IL^+]''$ und $[IL^+]'$ (vgl. Tab. 1, Kolonnen 1 und 5). Als Folge davon erhalten

in diesem Fall in stark verdünnten Proben die entsprechenden Flüsse eine weitgehend konstante, lokale Konzentration von ca. $c_I' = 9.6 \times 10^{-7}$ M in der wässrigen, Nernstschen Grenzschicht vor der Membran aufrecht.

Die in ISE 7 auftretenden Gradienten sind im Vergleich viel kleiner für $c_I(bulk) < 10^{-2}$ M. Man erhält damit unter den gegebenen Bedingungen ein optimales Ansprechverhalten in verdünnten Probenlösungen sowie die Fluss-diktierte, ideale Nachweisgrenze von $c_I' = 1.49 \times 10^{-12}$ M.

Auf der inneren Seite der Membran von ISE 15 wird 99.9% von I^+ durch J^+ ersetzt (vgl. Tab. 1, Kolonne 1). Dadurch wird, falls die Probe genügend I^+ enthält, tendenziell ein starker Fluss des Messions in Richtung der inneren Lösung induziert. Bei hohen Probenkonzentrationen von I^+ kann dieser Fluss problemlos aufrecht erhalten werden ohne dass dadurch c_I' nennenswert von $c_I(bulk)$ abweichen würde. Der entgegengesetzte Fluss von J^+ aus der inneren Lösung in die Probe hinein erhöht dabei bei einer Erhöhung von $c_I(bulk)$ von 10^{-9} M auf 10^{-3} M in der Nernstschen Grenzschicht die Konzentration von c_J' von 1×10^{-7} auf 4.22×10^{-7} M. Verkleinert man die Analyt-Konzentration auf weniger als 10^{-6} M, so fällt c_I' bei $c_I(bulk) = 10^{-6}$ M stark ab bis auf einen Wert von 1.08×10^{-11} M, darunter strebt c_I' gegen Null. Bei einer Konzentration von $c_I(bulk) = 10^{-6}$ M verarmt die Nernstsche Diffusionsschicht an I^+ und der bei höheren Konzentrationen beobachtete Fluss von I^+ in Richtung der inneren Lösung der Elektrode kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Das Verarmen der wässrigen Diffusionsschicht an I^+ und der durch die Transportphänomene erhöhte Anteil an J^+ in der Schicht führt dazu, dass über 50% von I^+ auf der Probenseite der Membran durch J^+ ersetzt werden. Wird die Probe weiter verdünnt, wird I^+ in der Membran praktisch vollständig durch J^+ ersetzt und die ISE verliert ihre Sensitivität gegenüber I^+. Sie spricht somit in diesem Bereich bereits auf J^+ an (vgl. Tab. 1).



Figur 9 : *Flüsse [pmol cm^{-2} s^{-1}] von I^+, J^+ und L in der Membran von 6 verschiedenen Elektroden (vgl. Fig. 8) als Funktion der Messionenkonzentration in der Probe, log c_I(bulk). Ein positives Vorzeichen deutet auf einen Fluss in Richtung innere Lösung der Elektrode hin.*

Die berechneten Flüsse für die Ionen I^+ und J^+ sowie für den freien Ionophor L werden in Fig. 9 dargestellt. Obwohl angenommen wurde, dass die totale Ligandkonzentration L_T in der Membran konstant ist, variiert die Konzentration des freien Liganden und der Komplexe sobald Koextraktion von I^+ (und/oder J^+) und A^- in die Membran hinein auftritt. Sind ausschliesslich Koextraktions-induzierte Effekte für die auftretenden Gradienten verantwortlich, so werden auch Flüsse des freien Liganden L in der Membran induziert. Sind

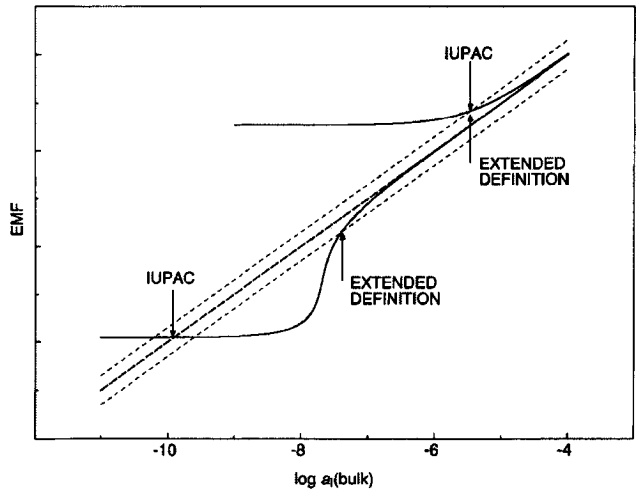
dagegen aussschliesslich Ionenaustausch-Prozesse involviert, so gleichen sich Transport und Gegentransport verschiedener Komplexformen unter den gegebenen Bedingungen aus. Für ISE 0 mit c_I'' = 1 M ist Koextraktion die hauptsächliche Ursache für die Gradienten. Der dadurch bei tieferen Probenkonzentrationen angeregte starke Fluss von Messionen in Richtung der Probe (negatives Vorzeichen in Fig. 9) wird durch einen ebenso starken Rückfluss von freiem Ligand auf die andere Seite der Membran begleitet. Der Fluss wird schliesslich bei hohen Konzentrationen von c_I(bulk) ≥ 1 M durch auch auf der Probenseite einsetzende Koextraktion ausgeglichen. Die Situation für ISE 2 ist ähnlich, ausser dass hier die auftretenden Flüsse insgesamt kleiner sind und dass zwischen 10^{-2} und 10^{-1} M ein Inversionspunkt für die Richtung der Flüsse auftritt, bei dem der Fluss von Messionen seine Richtung ändert. Bei tieferen Probenkonzentrationen fliessen Messionen aus der Innenlösung in die Probe hinein, bei höher konzentrierten Proben fliessen sie aus der Probe in die Innenlösung. Mit den ISE 6-8 werden in stark verdünnten Proben nur noch vergleichsweise sehr kleine Flussraten erwartet. Durch ISE 7 existiert in der Nähe und oberhalb der oberen Nachweisgrenze ein Fluss von Messionen in Richtung der inneren Lösung. Etwas unterhalb der oberen Nachweisgrenze bricht der Fluss zusammen und es fliessen oberhalb der unteren Nachweisgrenze von ISE 7 (~1.5 x 10^{-12} M) nur noch äusserst geringe Mengen von Messionen durch die Membran in Richtung der Innenlösung. Bei der Nachweisgrenze wird die Flussrichtung der Messionen auch in diesem Fall invertiert und nimmt an Stärke bis auf -3.4 x 10^{-6} pmol cm^{-2} s^{-1} zu. Es verbleibt somit zuletzt ein schwacher Fluss von I^+ aus der Membran heraus in die Probe hinein. Dieser minimale Fluss genügt, um eine konstante, durch die Probe kaum mehr beeinflusste Messionenkonzentration in der Grössenordnung von 10^{-12} M in der wässrigen Grenzschicht vor der Membran aufrecht zu erhalten. Der grosse Unterschied zwischen den Elektroden ISE 6, 7 und 8 ist eine Umkehrung der Flussverhältnisse in der Membran: Während bei ISE 6 (c_I'' = 10^{-6} M) noch im gesamten relevanten Konzentrationsbereich ausschliesslich der Koextraktionsfluss von I^+ und A^- aus der inneren Lösung in die Probe das Verhalten der Elektrode dominieren und ein Transport von J^+ durch die Membran praktisch vernachlässigbar ist, wird in ISE 8 (c_I'' = 10^{-8} M) durch partiellen Ionenaustausch bereits ein schwacher Fluss von I^+ aus der Probe in Richtung innere Lösung und ein dazu entgegengesetzt gleich grosser Fluss von J^+ aus der inneren Lösung in Richtung Probe induziert. Der induzierte minime Fluss von weniger als einem fmol cm^{-2} s^{-1} kann unterhalb von c_I(bulk) = 10^{-9} M durch den korrespondierenden Fluss durch die Nernstsche Diffusionsschicht nicht mehr aufrecht erhalten werden, die Zone verarmt an I^+ und wird an ausfliessendem J^+ angereichert (vgl. Tab. 1). Dadurch verschiebt sich das

Ionenaustausch-Gleichgewicht in der Membrangrenzfläche stärker zugunsten von JL^+ (vgl. Tab. 1, Kolonne 3) und die bestehenden Konzentrationsgradienten werden mehr und mehr abgeschwächt. Zuletzt wird dadurch die Flussrichtung invertiert und es gibt unterhalb von $c_I(bulk) = 10^{-13}$ M einen sehr geringen Fluss von einigen wenigen Millionen einzelner I^+-Ionen pro cm^2 und Sekunde aus der Membran in die Probe. Dieser Fluss genügt in diesem Fall, um in diesem Bereich eine konstante, durch die Probe kaum mehr beeinflusste Messionenkonzentration in der Grössenordnung von 10^{-14} M in der wässrigen Grenzschicht vor der Membran aufrecht zu erhalten. Im Konzentrationsbereich, in dem die wässrige Grenzschicht an Analyt verarmt und eine partielle Umkonditionierung der Membrangrenzfläche induziert wird, zeigt sich in der Ansprechkurve von ISE 8 ein grösserer super-Nernstscher *EMK*-Abfall. Die Elektroden ISE 5 bis 0 stellen eine Serie von Elektroden vom Typ ISE 6 dar, wobei von ISE 6 bis 0 der beschriebene Effekt immer ausgeprägter wird. Die Elektroden ISE 9 bis 15 stellen eine Serie von Elektroden vom Typ ISE 8 dar, wobei von ISE 8 bis 15 der Effekt zunimmt. ISE 7 stellt den *idealen Grenzfall* zwischen den beiden Typen ISE 6 und 8 dar, bei dem sich die entgegengesetzten Effekte grösstenteils kompensieren.

Die oben beschriebenen Szenarien haben enorme Bedeutung für die Entwicklung von ISE. Die Beispiele zeigen, dass das perfekte ISE-System allein durch Optimierung der inneren Lösung nicht unbedingt erreicht werden kann. Für sehr tiefe Konzentrationen des Messions in der Innenlösung (ISE 8-15) wird bei hohen Analytkonzentrationen in der Probe ein starker Fluss des Messions in Richtung innere Lösung induziert. Dieser kommt durch gleichzeitig auftretende Koextraktions- und Ionenaustausch-Prozesse zustande und wird somit einerseits von einem A^--Fluss in Richtung Innenlösung und andererseits auch durch je einen Fluss von J^+ und L in entgegengesetzter Richtung begleitet. Bei tieferen Konzentrationen der Probenlösungen verschwinden für diese Elektroden die Koextraktions-induzierten Anteile an den Flüssen und es tritt, solange die Nernstsche Diffusionsschicht vor der Membran nicht an Analyt verarmt, ein mehr oder weniger konstanter Fluss von Messionen zur Innenlösung auf, der von einem entsprechenden, entgegengesetzten Fluss von J^+ begleitet ist. Sobald die Nernstsche Diffusionsschicht vor der Membran an Analyt verarmt, bricht dieser Fluss in der Regel zusammen und die Flussrichtung kann je nach Innen- und Aussenlösung sogar noch invertiert werden, so dass zuletzt ein zwar äusserst geringer, aber konstanter, durch die Probe kaum mehr beeinflusster Ausfluss von Messionen aus der Innenlösung das Ansprechverhalten der Elektrode diktiert. Dies kann u.U. verhindert werden, solange die Innenlösung gleich oder niedriger konzentriert an I^+ ist als die Probenlösung. Sämtliche Elektroden des Typs ISE 6-0

unterliegen bei tieferen Analytkonzentrationen in der Probe, insbesondere unterhalb der Fluss-diktierten Nachweisgrenze, ausschliesslich Koextraktions-induzierten Ausfluss-Phänomenen. Auch bei sehr niedrigen Konzentrationen und/oder erhöhter Störionenkonzentration bleiben sie in diesem Bereich „blind" und praktisch unbeeinflusst durch die Probe. ISE 7 stellt einen idealen, jedoch instabilen Übergangsszustand zwischen den beiden Elektroden-Typen dar. Geringfügige Änderungen der Zusammensetzung der Membran, der Innenlösung und/oder der Probenlösungen verwandeln die ideale ISE 7 rasch in eine Elektrode vom Typ ISE 0-6 oder ISE 8-15. Bedeutend komplizierter werden die Verhältnisse zudem, wenn man von weniger starken Vereinfachungen und weniger idealisierten Modellannahmen ausgeht, beispielsweise von mehr als zwei Kationen-Typen, mehreren Anionen-Typen, verschieden und höher geladenen Ionen, verschiedenen Mobilitäten für verschiedene Spezies innerhalb der Membran, erlaubten Anionen- und Pufferflüssen, verschiedenen $1{:}n_L$ - Komplexen, mobilen lipophilen Anionen, Ionenpaaren sowie Wasser in der Membran, von Eins verschiedenen Aktivitätskoeffizienten, endlichem Volumen der inneren Lösung, Diffusionsschichten und Konzentrationsprofilen in der inneren Lösung, Berücksichtigung von Migrations- und Konvektionseffekten, dynamischen Prozessen anstelle von stationären Zuständen, etc.

Basierend auf den gefundenen qualitativen Resultaten der Modellrechnungen und auf weiter unten dargestellten, korrespondierenden experimentellen Befunden wurde angeregt [6], die IUPAC-Empfehlung zur *Definition der Nachweisgrenzen von ISE* [52] zu überdenken (vgl. Fig. 10).



Figur 10 : *Definition der unteren Nachweisgrenze einer ISE gemäss IUPAC und gemäss der neuen, erweiterten Definition.*

Die Nachweisgrenze einer ISE ist gemäss der bestehenden IUPAC-Empfehlung durch den Schnittpunkt der zwei sich schneidenden linearen Bereiche der Ansprechfunktion unterhalb und oberhalb der Nachweisgrenze gegeben. In Fällen, wo die *Nikolsky-Gleichung* gilt [53], entspricht dies einer Abweichung von der extrapolierten Nernstschen Ansprechkurve der ISE um RT/z_iF ln 2. Würde man die gültige IUPAC-Definition beispielsweise auf die oben beschriebene ISE 15 anwenden, ergäbe sich eine theoretische Nachweisgrenze von 10^{-21} M I^+, obwohl die Elektrodenfunktion schon um 10^{-5} M I^+ signifikant vom ideal Nernstschen Verhalten abweicht und unterhalb dieser Konzentration mit dieser Elektrode im allgemeinen keine aussagekräftigen Messungen mehr durchgeführt werden können. Messungen unterhalb der Nachweisgrenze oder im nicht-Nernstschen *EMK*-Bereich können in speziellen Fällen sehr interessante Resultate liefern [54, 55]. Für typische, klassische ISE-Anwendungen wird jedoch eine erweiterte Definition der Nachweisgrenze im Sinne einer Beschreibung übermässigen Abweichens vom klassisch linearen, Nernstschen Ansprechverhalten nötig. Es wird vorgeschlagen, die Nachweisgrenzen von ISE als die Aktivität zu definieren, bei der die

Abweichung vom extrapolierten, ideal Nernstschen Ansprechverhalten einer Elektrode $\pm RT/z_iF$ ln 2 erreicht (vgl. Fig. 10). Für konventionelle ISE stimmen die so berechneten Nachweisgrenzen genau [53] oder annähernd [56] mit denen überein, die man nach der IUPAC-Methode erhält. Ferner lässt sich die Methode genauso für die untere, wie auch für die obere Nachweisgrenze anwenden. Berechnet man die Nachweisgrenzen der oben beschriebenen theoretischen ISE 0-15, so erhält man die tiefste Nachweisgrenze für ISE 7 (10^{-12} M); für die zuvor erwähnte ISE 15 beträgt die nach der erweiterten Definition berechnete Nachweisgrenze nur noch $10^{-5.4}$ M anstelle von 10^{-21} M gemäss der IUPAC-Methode.

Schlussfolgerungen

Auch wenn eine allgemeingültige Definition der ***idealen ISE*** schwierig ist, lässt sich aus den angestellten Modellrechnungen ableiten, dass sich ISE umso mehr der idealen ISE annähern, als jegliche Ionenflüsse aus der Membran in die Probe, als auch von der Probe in die Membran verhindert oder zumindest minimiert werden. Die auftretenden Flüsse werden durch Konzentrationsgradienten in der ISE-Membran getrieben. Die Gradienten werden durch rasche quasistatische Austausch-Gleichgewichte induziert, die sich an den Membrangrenzflächen zwischen der organischen Phase und den angrenzenden wässrigen Phasen lokal einstellen. Zusätzlich spielen die durch Konvektion unveränderten wässrigen Diffusionsschichten vor den Grenzflächen zur Membran eine sehr bedeutende Rolle. Diese können in tiefen Konzentrationsbereichen einer Verarmung oder Anreicherung durch verschiedene Spezies unterliegen und dadurch die resultierende *EMK* stark beeinflussen.

Genauso wie die *EMK* ein Mass für die freie Gesamt-Enthalpie des Systems ist, sind die Gradienten und die daraus resultierenden Flüsse grundsätzlich eine Folge des Bestrebens des Systems, diese zu minimieren und schlussendlich ein echtes, makroskopisches Gleichgewicht oder zumindest einen makroskopisch stationären Zustand des Systems zu erreichen. Durch die Trägheit der Membran-internen Prozesse werden die Ausgleichsprozesse stark verlangsamt und asymmetrische Quasi-Gleichgewichtszustände werden für lange Zeit „konserviert". Mit realen Elektroden werden selbst die oben beschriebenen stationären Zustände erst nach relativ langer Driftzeit erreicht; zur Erreichung eines echten

makroskopischen Gleichgewichts im gesamten System würde es noch bedeutend länger dauern.

Einerseits verursachen Konzentrationsunterschiede zwischen der inneren und der äusseren Lösung durch die Induktion von Gradienten und Flüssen in der Membran Störungen des idealen Verhaltens von ISE, andererseits machen ebensolche Differenzen die Messung von EMKs $\neq 0$ überhaupt erst möglich. Dies stellt wie bereits in früheren Kapiteln beschrieben ein gewisses Dilemma dar, das dem Problem der elektrischen Spannungsmessung sehr ähnlich ist: Eine elektrische Spannung zwischen zwei Punkten wird durch jeden dazwischen fliessenden Strom beeinflusst; ohne den Fluss eines minimalen Stromes ist hingegen keine Messung der Spannung möglich. Wenn es also gelingt, die auftretenden Flüsse bestmöglich zu minimieren, resp. zumindest zu kontrollieren oder zu berücksichtigen, so können die Ansprechfunktionen von ISE besser verstanden und die Nachweisgrenzen drastisch verbessert werden.

Insbesondere der Einfluss von koextraktionsbedingten Flüssen aus hoch konzentrierten Innenlösungen in verdünnte Probenlösungen kann weitgehend eliminiert werden. Die meisten der bisher beobachteten und beschriebenen eher schlechten Nachweisgrenzen von ISE sind in den allermeisten Fällen auf diesen Effekt und nicht auf die ungenügende Selektivität der verwendeten Ionophore zurückzuführen. Durch Ionenaustausch hervorgerufene Flüsse sollten durch die Wahl hochselektiver Ionophore, Optimierung von Membranparametern, durch geeignete Innenlösungen sowie angepasstes experimentelles Design ebenfalls so stark als möglich minimiert werden. Zu berücksichtigen bleibt bei solchen Überlegungen, dass im Spurenbereich auch kleinste Flüsse dramatische Auswirkungen auf die Ansprechfunktionen der entsprechenden ISE haben können und dass das dynamische Verhalten realer ISE im allgemeinen während langen Driftperioden vom oben beschriebenen abweicht. Die beobachtete EMK fällt demnach nur im Idealfall und nach genügend langen Wartezeiten mit der hier vorausgesagten zusammen. Trotzdem vermitteln die dargestellten vereinfachten Abschätzungen qualitativ ein gutes Bild der zu erwartenden Effekte und Tendenzen.

Die Einflüsse verschiedener Parameter werden in Kapitel 12 im Detail untersucht und später mit entsprechenden experimentellen Befunden verglichen.

Seite Leer /
Blank leaf

12. Einfluss verschiedener Parameter auf die EMK-Funktion von ionenselektiven Flüssigmembranelektroden

Mit Hilfe des in Kapitel 11 beschriebenen, vereinfachten Modells wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die Ansprechfunktion von ionenselektiven Flüssigmembranelektroden untersucht. Dabei wurden die Aktivitäten von Mess- und Störionen sowohl in der Probe als auch in der inneren Lösung, die Selektivitätskoeffizienten, die Lipophilie des Analyten, die Konzentration des Ionophors und der lipophilen ionischen Zentren in der Membran, die Dicke der Nernstschen Diffusionschicht und der Membran, sowie die Diffusionskoeffizienten verschiedener Spezies in den wässrigen Lösungen und der organischen Phase systematisch variiert. Die Resultate und die daraus gewonnenen qualitativen Aussagen liefern wertvolle Hinweise zur Verbesserung von potentiometrischen Sensoren im Allgemeinen. Insbesondere können Bedingungen für robustere Sensoren mit tieferen Nachweisgrenzen formuliert werden.

Lange wurde davon ausgegangen, ISE würden während einer Messung die Probe, in die sie eintauchen, nicht oder nur vernachlässigbar beeinflussen (siehe frühere Kapitel). Ersteres würde allgemeingültigen physikalischen Gesetzten widersprechen, zweiteres wäre allenfalls möglich, wobei "vernachlässigbar" relativ ist und deshalb Definitionssache bleibt. In den letzten Jahren häuften sich Beobachtungen, welche klar auf eine Beeinflussung einer Probe durch eine darin eingetauchte ISE hinwiesen. Beispielsweise liess die Tatsache, dass gemessene Nachweisgrenzen mit einem der Messlösung beigegebenen Komplexbildner sehr viel tiefer waren als ohne diesen [44, 45], den Verdacht aufkommen, dass die gemessene Nachweisgrenze nicht eine eindeutige, spezifische Funktion der ISE sein könnte. Die offensichtliche Diskrepanz zwischen diesen Beobachtungen konnte noch einige Zeit nicht eindeutig einer bestimmten Ursache zugeordnet werden. Andererseits war seit Jahrzehnten bekannt, dass sowohl bei Festkörperelektroden [46, 57] als auch bei Flüssigmembranelektroden [14, 51] der wässrige Grenzbereich vor der Membran, auf den die Elektrode zur Hauptsache anspricht, in seiner Zusammensetzung grundsätzlich von jener der übrigen Probe abweichen kann. Ebenso war der Transport von Ionen aus der inneren Lösung zur Probe unter dem Einfluss von pH- [48, 49] oder anderen Konzentrationsgradienten [49] bereits vor Jahren beobachtet und quantitativ erfasst worden. Kopfzerbrechen bereitete in den letzten Jahren

auch die Diskrepanz zwischen den sich z.T. sehr unterscheidlichen Nachweisgrenzen für Optoden und ihre potentiometrischen Analoga [50]. Grosse Unterschiede ergaben sich auch zwischen den Ansprechfunktionen von ISE **bevor** und **nachdem** sie mit dem bevorzugten Messsion in Kontakt gebracht worden waren [27]. Diese Beobachtungen legten nahe, dass die eigentlichen Selektivitätskoeffizienten für die benutzten Ionophore viel besser sein müssen als die bisher bestimmten Werte. Alle Effekte können durch ein Ausfliessen von Messionen aus der inneren Lösung in die niedrig konzentrierte Probenlösung erklärt werden. Verschiedene *EMK*-Messungen in stark verdünnten Lösungen legten nahe, dass die Messionenkonzentration in der Nernstschen Diffusionsschicht direkt vor der ISE-Membran sich um mehrere Grössenordnungen von der eigentlichen Konzentration der Probe unterscheiden kann [6]. Üblicherweise werden durch Auslaufen von Messionen verursachte, stark erhöhte Konzentrationen vor der Membran beobachtet. Konventionelle ISE-Membranen enthalten nach der Konditionierung eine relativ hohe Menge an Messionen, welche durch partiellen Ionenaustausch mit Störionen an der Membran-Probe-Grenzfläche und/oder durch Auswaschung oder Zersetzung von Ionophor oder in der Membran enthaltenen lipophilen Gegenionen eine bedeutende Kontaminationsquelle für niedrig konzentrierte Proben darstellen kann. Vergleichsweise viel bedeutender ist in konventionellen Systemen jedoch der Transport von Messionen aus der inneren Lösung durch die Membran hin zur Probenlösung, der entweder durch Koextraktionseffekte oder durch entgegengesetzten Transport von Störionen induziert wird (siehe Kapitel 11). Durch die Minimierung von koextraktionsbedingten Flüssen kann die Nachweisgrenze von ISE um etliche Grössenordnungen verbessert werden [26]. Durch die Verwendung von auf tiefe Messionenkonzentrationen gepufferten Innenlösungen mit hohem Störionenhintergrund konnten die Nachweisgrenze um bis zu sechs Grössenordnungen herabgesetzt werden und ISE gebaut werden, die bis in den picomolaren Bereich einsatzfähig waren [3]. Dabei verhinderte ein partieller Ionenaustausch an der inneren Membrangrenzfläche durch Erzeugung eines nach innen abfallenden Messionengradienten und somit eines Flusses von Messionen aus der Probenlösung zur inneren Lösung das Auslaufen von Messionen in die Probe.

Das im vorhergeneden Kapitel 11 beschriebene Modell zur Abschätzung der Einflüsse verschiedener Membranparameter auf das Ansprechverhalten von ISE berücksichtigt Koextraktions- und Ionenaustauschgleichgewichte an beiden Membrangrenzflächen und dadurch induzierte Gradienten und Flüsse in der Membran sowie in der wässrigen Diffusionsschicht vor der probenseitigen Membrangrenzfläche. Somit erlaubt es die

Berechnung theoretischer ISE-Ansprechfunktionen für den stationären Zustand als Funktion der Zusammensetzung der inneren Lösung und der Probe sowie verschiedener Membranparameter. Es konnte theoretisch [7] und experimentell [6] gezeigt werden, dass ein zu grosser Messionenfluss in Richtung der inneren Lösung scheinbar super-Nernstsches Ansprechverhalten der ISE provoziert und somit genauso wie Messionenausfluss möglichst vermieden werden sollte. Daher ist die Kenntnis der Einflüsse verschiedener Parameter auf das Ansprechverhalten der ISE und eine sorgfältige Anpassung derselben unerlässlich für die Herstellung von robusten ISE mit Nachweisgrenzen im sub-mikromolaren Bereich. Hier werden die Möglichkeiten des in Kapitel 11 beschriebenen Modells ausgebaut und dazu verwendet, den Einfluss thermodynamischer Grössen sowie der Zusammensetzung und Eigenschaften von ISE-Membranen zu studieren, um Regeln für den Bau von robusteren ISE-Systemen abzuleiten. Obwohl für die Beschreibung echter ISE-Ansprechfunktionen das vollständige dynamische Modell (siehe Kapitel 9 und 10) benutzt werden sollte, welches nicht nur stationäre Zustände sondern auch echte, zeitabhängige Prozesse unter zusätzlicher Berücksichtigung von Kopplung und Migrationseffekten [40] behandeln kann, liefert das hier verwendete, vereinfachte Modell rasch und einfach Antworten auf einige sehr relevante, grundsätzliche Fragen zur Funktionsweise von ISE.

Modell

Das hier benutzte Modell ist in Kapitel 11 detailiert vorgestellt und an anderer Stelle auch publiziert [7] worden. Die *EMK*-Funktionen der hier beschriebenen virtuellen ISE werden damit für zwei monovalente Kationen wiederum folgendermassen berechnet:

$$EMF = E^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_I'[L]'}{[IL^+]'} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_I''[L]''}{[IL^+]''} \qquad (62)$$

Dabei ist *EMF* die gemessene *EMK* der ISE, $E°$ die Summe aller konstanten Anteile an der Potentialdifferenz, a_I die Aktivität des Messions in den wässrigen Phasen, [L] und [IL^+] die Konzentration des freien bzw. des komplexierten Ionophors in der Membran, und R, T und F

haben ihre übliche Bedeutung. Die Grenzfläche zur Probe wird angedeutet mit (´), die Grenzfläche zur inneren Lösung mit (´´).

Es wurde für alle Berechnungen angenommen, dass die entsprechenden Konzentrationen tief genug seien, so dass die Aktivitätskoeffizienten gegen eins streben und somit Konzentrationen und Aktivitäten gleich gesetzt werden dürfen. Ferner wurde angenommen, dass das System sich stets im stationären Zustand befinde, und dass Konzentrationsgradienten die einzigen treibenden Kräfte für die entstehenden Ionenflüsse seien (d.h., dass Migrationsprozesse vernachlässigt werden können). Die die Gradienten erzeugenden Prozesse beidseits der Membran seien einerseits Koextraktionsprozesse (vgl. Fig. 11, oben), andererseits Ionenaustauschprozesse (vgl. Fig. 11, unten). Die Flüsse aller Spezies, die eine Phasengrenze durchqueren, müssen aufgrund der Massenerhaltung in beiden aneinandergrenzenden Phasen je gleich gross sein, so dass gilt:

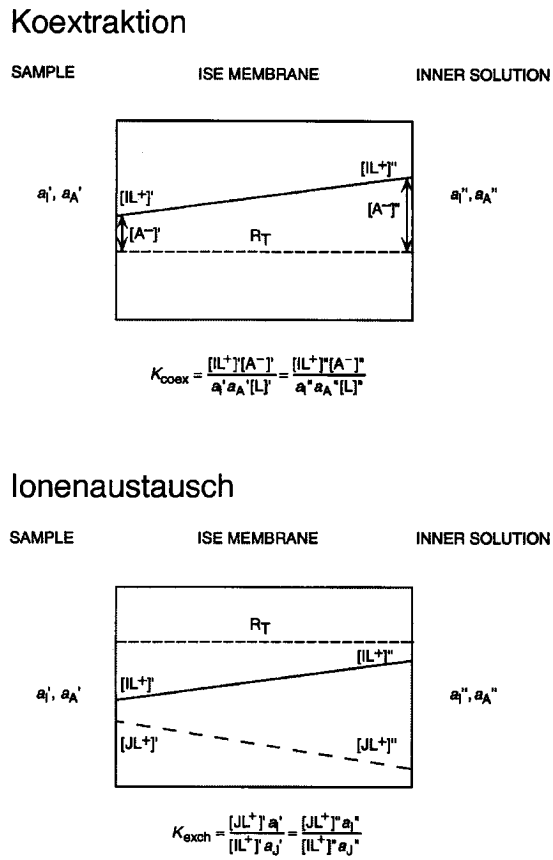
$$J_{i_{aq}} = J_{i_{org}} \qquad (63)$$

Damit sind die beiden Hauptgleichungen des Systems, Gl. 64 und 65, wiederum wie folgt definiert:

$$(c_I' - c_I(\text{bulk}))\frac{D_{I,aq}}{\delta_{aq}} = ([IL^+]'' - [IL^+]')\frac{D_{IL,m}}{\delta_m} \qquad (64)$$

$$(c_J' - c_J(\text{bulk}))\frac{D_{J,aq}}{\delta_{aq}} = ([JL^+]'' - [JL^+]')\frac{D_{JL,m}}{\delta_m} \qquad (65)$$

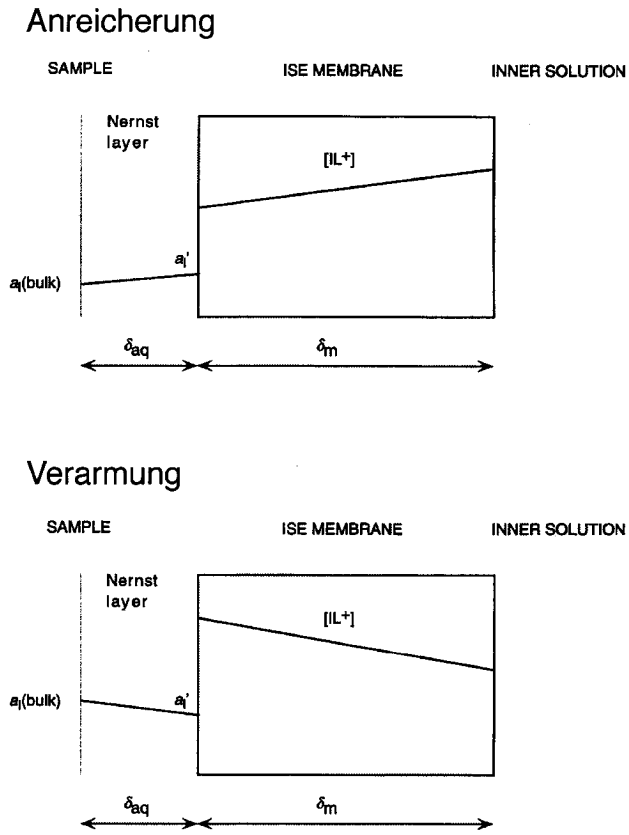
Dabei ist J_i der Fluss der jeweiligen Spezies i, D_i ihr Diffusionskoeffizient und $(c'_i\text{-}c_i(\text{bulk}))/\delta_{aq}$ entspricht dem zugehörigen Konzentrationsgradienten in der wässrigen Diffusionsschicht vor der Membrangrenzfläche. Basierend auf den Gleichgewichten in Fig. 11, den Flussgleichungen Gl. 64 und 65 sowie den entsprechenden Massen- und Ladungsbilanzen wurden die *EMK*-Funktionen gemäss der Theorie aus Kapitel 11 (vgl. auch [7]) mit Hilfe von Gl. 62 berechnet.



Figur 11 : *Schematische Darstellung der Prozesse, die die untere Nachweisgrenze von ISE bestimmen, für einen Ionophor, der in der Membran mit dem monovalenten Mession I^+ und den monovalenten Störionen J^+ 1:1-Komplexe bildet. Konzentrationsgradienten in der Membran werden zu grossen Teilen induziert durch Koextraktion von I^+ und A^- aus der inneren Lösung (oben), oder durch partiellen Ionenaustausch von I^+ und J^+ an der Grenzfläche zur Probe (unten).*

Abhängig von den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_{coex} und K_{exch} (vgl. Fig. 11) sowie der Zusammensetzung der Membran und der wässrigen Lösungen kann der resultierende, in der Membran induzierte Konzentrationsgradient von IL^+ entweder gegen die Probe hin abfallen (Fig. 12, oben) oder gegen die innere Lösung hin (Fig. 12, unten). Im ersten Fall verursacht der Fluss von koextrahierten Messionen aus der Innenlösung in die verdünnte Probe eine Anreicherung der Konzentrationen von I^+ in der Grenzzone zwischen

Membran und Probenlösung ($a'_I > a_I$(bulk)) und verfälscht dadurch die untere Nachweisgrenze. Im zweiten Fall verarmt die wässrige Grenzschicht verdünnter Proben durch den erhöhten Fluss von Analyt zur inneren Lösung ($a'_I < a_I$(bulk)) und es wird eine scheinbar super-Nernstsche Ansprechkurve der ISE beobachtet [6, 7].



Figur 12 : *Schematische Darstellung der Auswirkungen von Ionenflüssen durch eine ISE-Membran: Der Ausfluss von Messionen (I^+) aus der Membran in eine verdünnte Probe verursacht eine lokale Anreicherung von Analyt an der Membranoberfläche (oben), während der Fluss von Analyt aus der verdünnten Probe zur Innenlösung eine Verarmung der wässrigen Grenzschicht zur Folge hat (unten). Abhängig von den Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen und der Membran tritt der eine oder andere Fall ein.*

Es ist wichtig zu verstehen, dass die Beeinflussung von Konzentrationen in der wässrigen Nernstschen Diffusionsschicht ausser von der ISE selber in erster Linie von der Zusammensetzung der Probe abhängt und dass sich die induzierten Konzentrationsgradienten und Flüsse beim Austausch der Probe unter Umständen umkehren können. In anderen Worten: Es ist mit einer realen ISE unmöglich, Flüsse verschiedener Komponenten durch die Membran völlig zu verhindern. Das Ziel der untenstehenden Simulationen und Abschätzungen war es, den Einfluss verschiedener Schlüsselparameter auf die Ansprechfunktionen von ISE grob abschätzen zu können, um in Zukunft möglichst robuste, durch die Probe nur minimal beeinflusste ISE entwerfen zu können.

Berechnungen

Sämtliche Berechnungen wurden durchgeführt mit *Mathcad 6* (Mathsoft Engineering & Education, Inc., Cambridge, MA, USA) auf einem *Apple PowerMacintosh G3* (Apple, Cupertino, CA, USA) mit den weiter oben, resp. unter [7] beschriebenen Algorithmen. Das Vergleichsbeispiel für die später variierten Schlüsselparameter wurde unter Verwendung der folgenden Parameter berechnet: $L_T = 2 \times 10^{-4}$ M, $R_T = 1 \times 10^{-4}$ M (50 mol% in Bezug auf L_T), $\log K_{IJ}^{pot} = \log K_{exch} = -11$, $\log K_{coex} = -1$, $D_{I,aq} = 1.356 \times 10^{-5}$ cm^{2}s^{-1} (entspricht Na^+ als I^+), $D_{J,aq} = 9.321 \times 10^{-5}$ cm^{2}s^{-1} (entspricht H^+ als J^+), $D_{IL,m} = D_{JL,m} = D_{A,m} = D_{L,m} = 5 \times 10^{-7}$ cm^{2}s^{-1} (entspricht NaL^+ als IL^+), $D_{R,m} = 0$, $\delta_m = 100$ μm, $\delta_{aq} = 60$ μm, $a''_J = 0.1$ M, a_J(bulk) = 10^{-7} M. Ausgewählte Schlüsselparameter wurden relativ zu diesen Parametern einzeln variiert, um ihren Einfluss deutlich zu machen. Die erhaltenen *EMK*-Funktionen mit unterschiedlichen E°-Werten wurden bei $\log a_I$(bulk) = -2.5 auf 200 mV normiert um die Kurven besser und direkt miteinander vergleichen zu können.

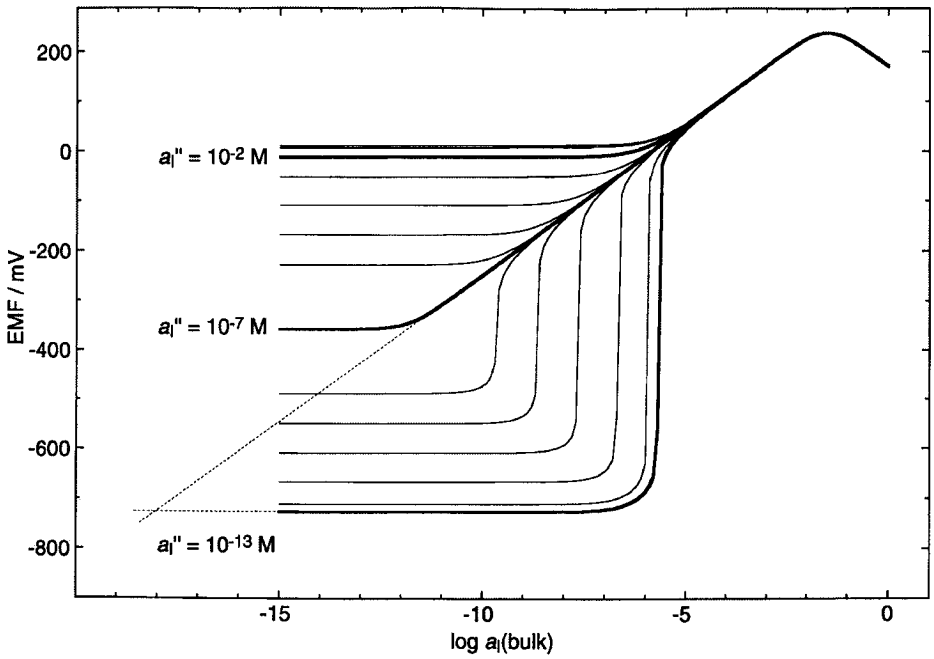
Resultate und Diskussion

Für eine ideale ISE-Membran gibt es keine verfälschende Ionenflüsse und es gilt jederzeit $a'_I = a_I$(bulk) (vgl. Fig. 12). Damit ist die Nachweisgrenze einer solchen ISE einzig

über das entsprechende Austauschgleichgewicht unter dem Einfluss des Messions I^+ und des Störions J^+, d.h. durch die Selektivität der Membran definiert. Davon wurde in der klassischen ISE-Theorie lange Zeit ausgegangen. Dieses Verhalten konnte jedoch nur bei sehr starker Interferenz und bei Analyt-Konzentrationen von a_I(bulk) ≥ ca. 10^{-6} M beobachtet werden, da klassische ISE i.A. unterhalb dieser Konzentration durch das Ausfliessen von Messionen aus der hoch konzentrierten inneren Lösung in die Probe und die dadurch stattfindende I^+-Anreicherung in der Grenzschicht vor der Membran „blind" werden gegenüber der Probe. Diese Situation kann verbessert werden, wenn weniger hoch konzentrierte innere Lösungen verwendet werden und somit weniger Analyt in die Probe ausfliesst. Weiter gesenkt werden kann die Nachweisgrenze, wenn an Stelle des gegen aussen abfallenden I^+-Gradienten ein leicht nach innen abfallender Gradient erzeugt werden kann. Dies wird mit Hilfe einer Innenlösung erreicht, die an der inneren Membrangrenzfläche einen partiellen Ersatz von IL^+ durch JL^+ verursacht, d.h. mit einer Lösung, die relativ niedrig konzentriert ist an I^+, jedoch einen hohen J^+-Hintergrund enthält. Damit fliessen tendenziell Messionen aus der Probe zur inneren Lösung und die Probe wird nicht mehr mit Messionen aus der Elektrode kontaminiert. In stark verdünnten Lösungen kann allerdings auch unter diesen Bedingungen ein Teil von I^+ in der äusseren Grenzfläche der Membran gegen J^+ ausgetauscht werden, womit erneut ein gegen die Probe abfallender I^+-Gradient in der Membran entsteht und somit I^+ aus der inneren Lösung in die Probe fliesst. Diesem Effekt kann entgegen gewirkt werden, indem die Konzentration von I^+ in der inneren Lösung weiter reduziert wird und/oder die Konzentration von J^+ in der inneren Lösung erhöht wird. Wird ein zu starker Fluss von I^+ in Richtung der Innenlösung induziert, so verarmt die wässrige Grenzschicht vor der ISE bei Verdünnung der Probe unterhalb einer bestimmten Konzentration a_I(step) und es wird bei dieser Konzentration ein starker super-Nernstscher Abfall der *EMK*-Funktion einer solchen ISE beobachtet. Grundsätzlich resultieren **immer** Gradienten und damit Flüsse von Ionen durch die Membran in der einen oder anderen Richtung, solange sich nicht eine **identisch** zusammengesetzte Lösung auf beiden Seiten der Membran befindet.

Die unten dargestellten, theoretischen *EMK*-Kurven wurden für eine Serie von ISE mit Innenlösungskonzentrationen (a''_I) von I^+ zwischen 1 und 10^{-13} M mit Abständen von einer logarithmischen Einheit und den weiter oben angegebenen Parametern (vgl. Abschnitt *Berechnungen*) berechnet. Die Resultate zeigen einen deutlichen super-Nernstschen Abfall der *EMK*-Funktionen der ISE's mit Innenlösungskonzentrationen von $a''_I < 10^{-7}$ M. Eine

unter diesen Bedingungen optimale ISE stellte als Grenzfall diejenige mit einer Innenlösung von $a''_I = 10^{-7}$ M dar (vgl. Kapitel 11). Es ist wichtig zu verstehen, dass **sämtliche** Funktionen in dem Bereich, wo sie unterhalb der oberen Nachweisgrenze vom ideal Nernstschen Ansprechverhalten abweichen (gestrichelte Linie), einzig durch Ionenflüsse **verfälscht** werden. In Abwesenheit von Transporteffekten sollte gemäss klassischer ISE-Theorie unter den gegebenen Bedingungen für sämtliche gezeigten ISE ein Nernstsches Ansprechverhalten beobachtet werden, bis bei einer Probenkonzentration von a_I(bulk) = 10^{-18} M schliesslich das Störion J^+ Potential-bestimmend wird (a_I(bulk) x K_{IJ}^{pot} = 10^{-18} M; vgl. Fig. 13). Die hier dargestellten ISE lassen sich phänomenologisch in zwei Gruppen einteilen. Die einen ISE, deren *EMK*-Werte bei tiefen Konzentrationen nach **oben** vom Nernstschen Wert abweichen, unterliegen dem Einfluss von aus der Membran in die Probe ausfliessenden Messionen I^+ und damit Analyt-Anreicherung vor der Membran. Die anderen ISE, deren *EMK*-Werte bei tiefen Konzentrationen vom entsprechenden Idealwert nach **unten** abweichen, unterliegen dem Einfluss von aus der Probe in die ISE hinein fliessenden Messionen I^+ und somit einer Analyt-Verarmung vor der Membran. Die ISE mit einer Innenlösung von $a''_I = 10^{-7}$ M stellt den optimalen Grenzfall dar, gehört aber genau genommen noch in die erste der beiden Gruppen, wie die von der theoretischen Kurve nach oben abweichende End-*EMK* zeigt. Der wahre, zwischen beiden Gruppen liegende Idealfall würde einzig durch eine absoult flussfreie Elektrode erfüllt und kann in der Realität somit kaum erreicht werden.



Figur 13 : *Berechnete EMK-Funktionen für ISE mit denselben Membran-Parametern (vgl. Abschnitt* ***Berechnungen****), jedoch verschiedenen Messionenkonzentrationen in der Innenlösung* a''_I *(1 M - 10^{-13} M). Von der gestrichelten, theoretisch „Nernstschen" Kurve bei tiefen Probenkonzentrationen nach oben abweichende Kurven werden beeinflusst durch den Ausfluss von Messionen I^+ aus der Membran und somit Analyt-Anreicherung vor der Membran. Nach unten abweichende Kurven werden beeinflusst durch in die Membran hinein fliessende Messionen I^+ und somit einer Analyt-Verarmung vor der Membran. Die drei speziell beschrifteten Kurven wurden gewählt für die späteren Berechnungen mit variierten Parametern.*

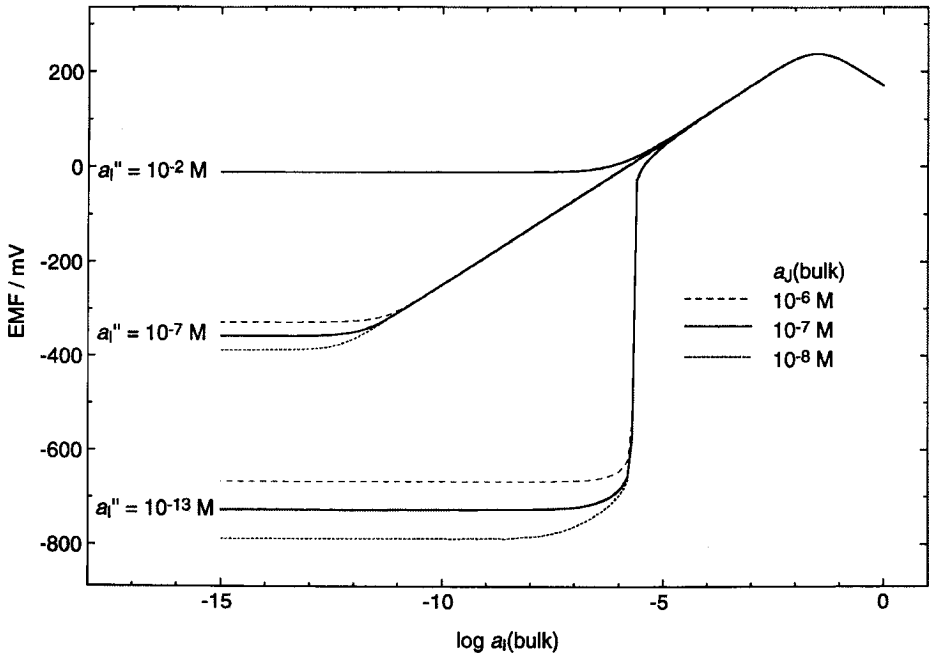
Mit Hilfe des dargestellten vereinfachten Modells für stationäre Zustände soll im Folgenden der Einfluss verschiedener Parameter auf ausgewählte Ansprechkurven der in Fig. 13 dargestellten Modell-ISE abgeschätzt werden. Obwohl das Ansprechverhalten realer ISE viel komplexer ist, kann angenommen werden, dass die hier gefundenen Trends qualitativ allgemeine Gültigkeit für die Herstellung von robusteren Sensoren mit submikromolaren

Nachweisgrenzen haben. Folgende drei ausgewählte Modell-ISE (ISE 1, ISE 2, ISE 3) wurden für die „mathematischen Experimente" mit variierten Parametern ausgewählt (vgl. Fig. 13). ISE 1: Innenlösung mit $a''_I = 10^{-2}$ M (entspricht einer klassischen ISE). ISE 2: Innenlösung mit $a''_I = 10^{-7}$ M (entspricht unter den gegebenen Modell-Bedingungen einer annähernd optimalen ISE). ISE 3: Innenlösung mit $a''_I = 10^{-13}$ M (entspricht unter den gegebenen Modell-Bedingungen einer maximal super-Nernstschen ISE). Die gewählten Innenlösungen induzieren an der inneren Membrangrenzfläche eine Konzentration von [IL]'', die um 43% höher (ISE 1), um 0.1 ppb höher (ISE 2) oder um 91% tiefer (ISE 3) ist als R_T. Der Einfluss folgender Parameter wurde untersucht: Aktivität von J^+ in der Probe (a_J(bulk)) bzw. in der Innenlösung (a''_J), thermodynamische Konstanten K_{exch} (= K_{IJ}^{pot} in diesem einfachen Fall) und K_{coex}, die totale Konzentration des Ionophors (L_T) bzw. des Ionenaustauschers in der Membran (R_T) und der Parameter DP, der Einflüsse der Dicke der Membran und der Nernstschen Diffusionsschicht sowie der entsprechenden Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.

$$DP = \frac{D_{IL,m}}{\delta_m} \frac{\delta_{aq}}{D_{I,aq}} \qquad (66)$$

Variation der Aktivität von J^+ in der Probe. Wie es im Falle echter, rein thermodynamischer Interferenz zu erwarten wäre, bewirkt die Variation von a_J(bulk) um je eine Grössenordnung nach oben oder unten im Fall von ISE 3 die erwartete Änderung der *EMK* um ± 59 mV in tiefen Analyt-Konzentrationsbereichen (vgl. Fig. 14). Dies verdeutlicht, dass ISE 3 im Bereich a_I(bulk) < ~10^{-7} M ausschliesslich auf J^+ anspricht. ISE 3 unterliegt starker Messionen-Verarmung vor der ISE-Membran, hervorgerufen durch den erhöhten Fluss von Messionen aus der Probenlösung in Richtung der Innenlösung. Unterhalb von a_I(bulk) ~$10^{-5.5}$ M wird die *EMK* somit unabhängig von der Analytkonzentration in der Probenlösung. Die End-*EMK* der optimalen Modell-ISE 2 wird ebenfalls durch eine Änderung von a_J(bulk) beeinflusst. Die *EMK*-Variation beträgt in diesem Fall jedoch bereits bedeutend weniger als die nach klassischer Theorie zu erwartenden 59 mV. Das Störion J^+ ist in diesem Fall nicht das potentialbestimmende Ion und beeinflusst die *EMK* von ISE 2 in den tiefen Analyt-Konzentrationsbereichen nur indirekt über die Beeinflussung des Flusses von I^+ aus der Membran in die Probe. Durch eine Zunahme von a_J(bulk) wird dieser Fluss erhöht, da eine geringfügige zusätzliche Menge von IL^+ gegen IJ^+ in der Membrangrenzfläche ausgetauscht

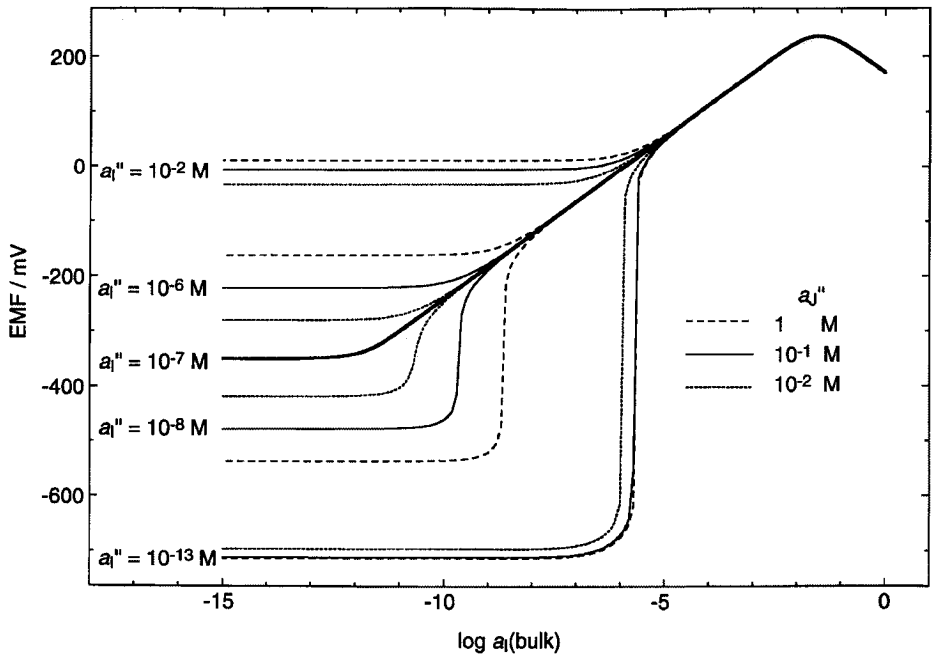
wird. Die Ansprechfunktion der konventionellen ISE 1 wird durch die Änderungen von a_J(bulk) nicht beeinflusst, da ISE 1 bei Analytkonzentrationen unterhalb von a_J(bulk) $\approx 10^{-7}$ M durch den konstanten hohen Ausfluss von I^+ aus der Membran in die Grenzschicht zur Probenlösung für den Rest der Probe „blind" ist.



Figur 14 : *Einfluss der Variation der Aktivität des Störions J^+ in der Probe (a_J(bulk)) um einen Faktor 10 auf die EMK-Funktionen von drei ausgewählten Modell-ISE mit verschieden zusammengesetzten Innenlösungen:*
ISE 1 ($a''_I = 10^{-2}$ M), ISE 2 ($a''_I = 10^{-7}$ M) und ISE 3 ($a''_I = 10^{-13}$ M).

Variation der Aktivität von J^+ in der Innenlösung. Die optimale ISE 2 wird durch eine Variation der Aktivität von J^+ in der Innnlösung (a''_J) nur so geringfügig beeinflusst, dass kaum eine Veränderung der *EMK*-Funktion festgestellt werden kann (Fig. 15). Die

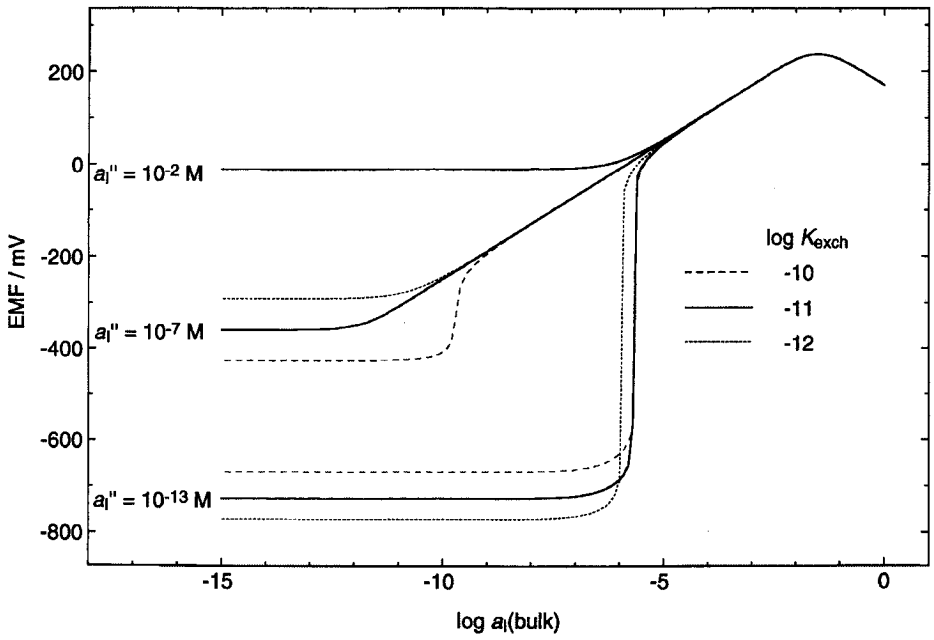
zusätzlich dargestellten Kurven für ISE A ($a''_I = 10^{-6}$ M) und ISE B ($a''_I = 10^{-8}$ M) in Fig. 15 verdeutlichen den Grund für das überraschende Resultat. Vergleicht man die Referenz-Ansprechkurven dieser beiden ISE mit denjenigen, die mit variierten Aktivitäten des Störions in der Innenlösung a''_J berechnet wurden, fällt auf, dass eine Reduktion von a''_J um eine Grössenordnung sich in beiden Fällen positiv auf die untere Nachweisgrenze auswirkt: Sie verbessert sich um etwa eine Grössenordnung. Im Fall ISE B kann dies leicht begründet werden durch ein geringeres Ausmass an Ionenaustausch an der inneren Membrangrenzfläche bei niedrigerer Konzentration von J^+ in der Innenlösung. Dadurch wird die Konzentration $[IL^+]''$ grösser (vgl. Fig. 11) und es resultiert ein kleinerer Gradient und somit ein verringerter Fluss von I^+ aus der Probe zur Innenlösung. Infolge der geringeren Analyt-Verarmung in der Diffusionsschicht vor der ISE wird der super-Nernstsche Effekt reduziert und führt zu einer Verbesserung der Nachweisgrenze. Umgekehrt wird die Nachweisgrenze schlechter für erhöhtes a''_J. Im Fall ISE A führt dieselbe Reduktion von a''_J überraschenderweise zum entgegengesetzten Effekt, indem $[IL^+]''$ in der inneren Membrangrenzfläche verringert wird. Dies ist genau das Gegenteil dessen, was man erwarten würde, wenn man nur den Ionenaustauschprozess betrachtet. Durch die Verringerung von a''_J wird allerdings auch die totale Gegenionenkonzentration in der Innenlösung reduziert und somit ebenfalls die Koextraktion von J^+ **und** I^+ zusammen mit Gegenionen (X^-) in die Membran (vgl. Fig. 11, oben). Dadurch wird der rein aufgrund des Ionenaustauschprozesses erwartete Effekt invertiert: Der Ausfluss von I^+ aus der Membran wird mit abnehmendem a''_J verringert und man erreicht eine tiefere Nachweisgrenze. Analog wird die Nachweisgrenze bei zunehmendem a''_J schlechter. Für ISE 2 mit $a''_I = 10^{-7}$ M halten sich die beiden beschriebenen Effekte gerade die Waage und eine Variation von a''_J macht sich daher in diesem speziellen Fall kaum bemerkbar (vgl. Fig. 15). Der Einfluss der a''_J-Variation auf die Ansprechkurven von ISE 1 und ISE 3 ist relativ klein. Diese beiden Elektroden unterliegen bereits so starken Ionenfluss-Effekten, dass zusätzliche Flussanteile durch Änderung der Störionenkonzentration in der Innenlösung (a''_J) sich weitaus geringer auswirken als in den Fällen A und B. Der Vergleich der *EMK*-Funktionen aus Fig. 14 und Fig. 15 zeigt deutlich, dass eine Änderung von a_J(bulk) nicht einfach durch eine Korrektur von a''_J kompensiert werden kann und umgekehrt.



Figur 15 : *Einfluss der Variation der Aktivität des Störions J^+ in der Innenlösung (a''_J) um einen Faktor 10 auf die EMK-Funktionen von fünf ausgewählten Modell-ISE mit verschieden zusammengesetzten Innenlösungen: ISE 1 ($a''_I = 10^{-2}$ M), ISE A ($a''_I = 10^{-6}$ M), ISE 2 ($a''_I = 10^{-7}$ M), ISE B ($a''_I = 10^{-8}$ M) und ISE 3 ($a''_I = 10^{-13}$ M).*

Variation von K_{exch}. Der Einfluss von K_{exch} auf die Ansprechkurve der ausgewählten Modell-ISE erscheint auf den ersten Blick erstaunlich: Die Änderung bewirkt bei ISE 2 und ISE 3 genau das Gegenteil (Fig. 16). Die Besonderheit der hier beobachteten Effekte ist, dass sich eine Änderung von K_{exch} beidseits der Membran bemerkbar macht. Ausserdem ist K_{exch} indirekt in K_{coex} enthalten und hat somit zusätzlich einen Einfluss auf Koextraktionseffekte. Die Ansprechfunktion von ISE 2 in verdünnten Proben hängt in erster Linie von den Gleichgewichten an der inneren Membrangrenzfläche ab. Die Zunahme von K_{exch} um einen Faktor 10 entspricht in diesem einfachen Fall einem um einen Faktor 10 verschlechterten

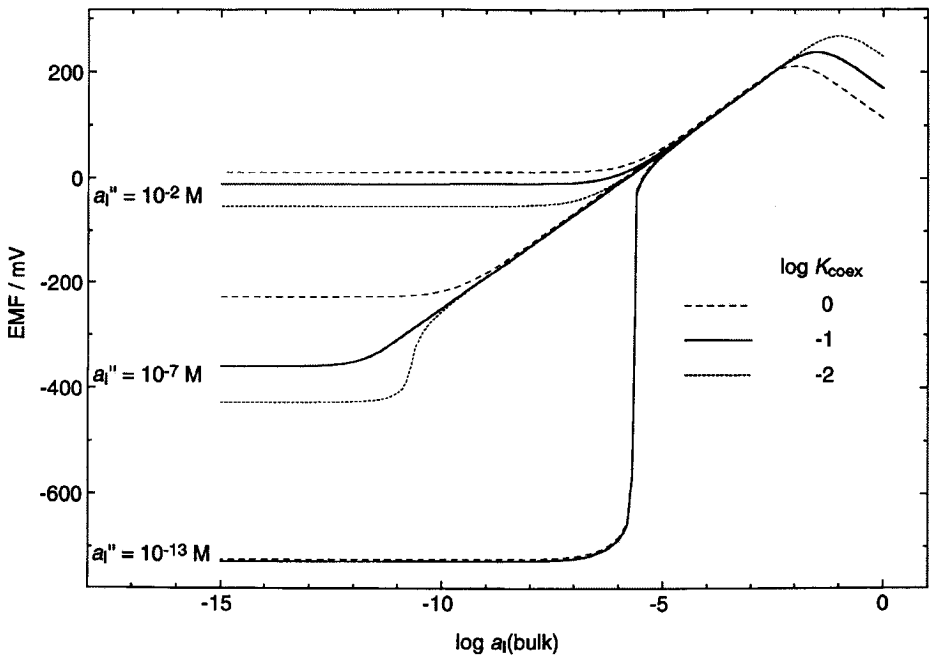
Selektivitätskoeffizienten und bewirkt Konzentrationsänderungen in der inneren Membrangrenzfläche, die einer virtuellen Erhöhung von a''_J um einen Faktor 10 bei gleichbleibender X^--Konzentration gleichkommt. Weil die Änderung auf der Probenseite der Membran genauso wirkt (entspricht einer virtuellen Zunahme von a_J(bulk) um einen Faktor 10), wird der beobachtbare Effekt reduziert. Da nun aber die Konzentration von J^+ in der Probe viel geringer ist als in der Innenlösung, sind die Auswirkungen der Änderung an der inneren Grenzfläche viel ausgeprägter und sie dominieren den Prozess. Im Gegensatz zum Beispiel aus Fig. 15, wo auch X^- mit J^+ anstieg und somit der erwartete Effekt durch die gleichzeitig anwachsende Koextraktion kompensiert wurde, resultiert hier für ISE 2 eine super-Nernstsche Funktion bei virtuell höherem a''_J (d.h. bei kleinerem K_{exch} bzw. bei weniger I^+-selektiver ISE), resp. eine verschlechterte Nachweisgrenze bei grösserem K_{exch} (bzw. bei I^+-selektiverer ISE). Die Ansprechfunktion von ISE 1 wird durch die variierte Selektivität (K_{exch}) kaum beeinflusst, da die Elektrode auch in diesem Fall unterhalb von a_J(bulk) < $\sim 10^{-7}$ M „blind"gegenüber der Probe bleibt. Bei ISE 3 verbessert sich die Nachweisgrenze mit abnehmendem K_{exch} und das Ansprechverhalten bei tiefen Analytkonzentrationen wird in diesem Fall dominiert durch die in der Probe vorhandenen Störionen. Das Umgekehrte ist der Fall bei zunehmendem K_{exch}. Allerdings beträgt die Änderung der *EMK* bei Änderung von K_{exch} um eine Grössenordnung weniger als die theoretisch erwarteten 59 mV, da sich gleichzeitig auch die Konzentrationen an der inneren Grenzfläche ändern und somit der Änderung an der äusseren Grenzfläche entgegenwirken.



Figur 16 : *Einfluss der Variation von K_{exch} um einen Faktor 10 auf die EMK-Funktionen von drei ausgewählten Modell-ISE mit verschieden zusammengesetzten Innenlösungen:*
ISE 1 ($a''_I = 10^{-2}$ M), ISE 2 ($a''_I = 10^{-7}$ M) und ISE 3 ($a''_I = 10^{-13}$ M).

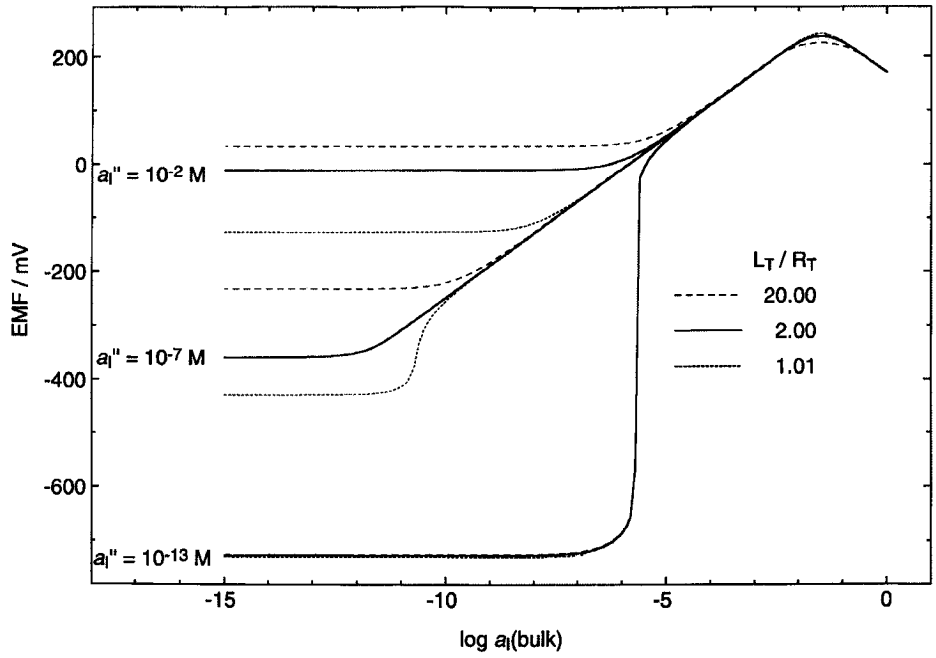
Variation von K_{coex}. Eine Änderung von K_{coex} (oder der Lipophilie des Gegenions X^-) beeinflusst wie erwartet die obere Nachweisgrenze (Fig. 17). Das Ansprechverhalten von ISE 1 bei tiefen Analytkonzentrationen wird dominiert durch koextraktionsbedingten Ausfluss von Messionen aus der Innnenlösung in die Probe. Dadurch wird auch die Nachweisgrenze definiert. Die Veränderung des Ausmasses dieser Koextraktionsprozesse durch die Variation von K_{coex} beeinflusst folglich auch das Ansprechverhalten von ISE 1, wobei durch die gleichzeitig erhöhte Koextraktion auf der Probenseite der Effekt abgeschwächt wird. Obwohl die durch die Flüsse verursachten Konzentrationsänderungen in der probenseitigen Nernstschen Diffusionsschicht im Fall von ISE 1 in der Grössenordnung von 10^{-6} M liegen,

im Fall von ISE 2 hingegen nur in der Grössenordnung von 10^{-10} M, haben sie im zweiten Fall bedeutend grössere Auswirkungen. Im Bereich von a_I(bulk) = 10^{-10} – 10^{-11} M verursacht die Abnahme von K_{coex} um eine Grössenordnung eine scheinbar super-Nernstsche Ansprechfunktion, während die Zunahme eine massive Verschlechterung der Nachweisgrenze bewirkt. Dies verdeutlicht, wie labil die „ideale" ISE 2 tatsächlich ist. In einem realen System derselben Art könnte beispielsweise der Austausch des verwendeten Gegenions gegen ein lipophileres bereits eine Verschlechterung der Nachweisgrenze um Grössenordnungen bewirken und umgekehrt. Das Ansprechverhalten von ISE 3 wird hauptsächlich durch Ionenaustauschprozesse dominiert, Koextraktion spielt eine vernachlässigbare Rolle und die Ansprechfunktionen sind somit praktisch identisch für verschiedene K_{coex}.



Figur 17 : *Einfluss der Variation von K_{coex} um einen Faktor 10 auf die EMK-Funktionen von drei ausgewählten Modell-ISE mit verschieden zusammengesetzten Innenlösungen:*
ISE 1 ($a''_I = 10^{-2}$ M), ISE 2 ($a''_I = 10^{-7}$ M) und ISE 3 ($a''_I = 10^{-13}$ M).

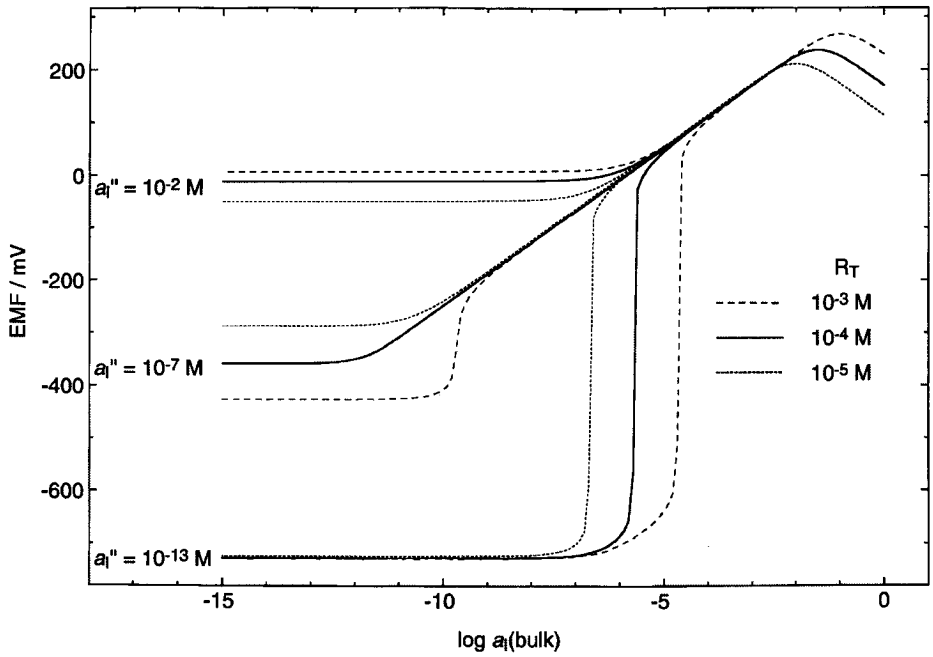
Variation von L_T/R_T bei konstantem R_T. Die Totalkonzentrationen des Ionophors (L_T) und der lipophilen Gegenionen in der Membran (R_T) sind die am einfachsten beeinflussbaren Parameter eines ISE-Systems und können ausserdem in einem relativ weiten Bereich fast frei variiert werden. Solange sich das Verhältnis L_T/R_T in bestimmten Grenzen bewegt, ändert sich dabei auch die Selektivität nicht übermässig [58]. Bei tiefen Konzentrationen kann zudem die Ionenstärke in der Membran durch Zugabe von lipophilen Inertsalzen genügend hoch und konstant gehalten werden [59]. Aus genannten Gründen kommt der Untersuchung des Einflusses dieser beiden Parameter relativ grosse Bedeutung zu. In Fig. 18 und 19 werden zwei berechnete Beispiele gezeigt. In Fig. 18 wurde L_T variiert, während R_T konstant gehalten wurde. Da ausschliesslich monovalente Ionen, welche mit dem Liganden 1:1-Komplexe bilden, berücksichtigt wurden, musste $L_T > R_T$ vorausgesetzt werden. Im Verhältnis zum Standard-Wert von $L_T = 2 \times R_T$ ($L_T = 200\%\ R_T$) beträgt der Ligand-Anteil im einen Fall 101% ($L_T = 1.01 \times R_T$), im anderen Fall 2000% ($L_T = 20 \times R_T$). Ein hoher Ligand-Überschuss verstärkt die Koextraktionsprozesse, ähnlich wie bei einer Erhöhung von K_{coex}. Tatsächlich zeigen die Kurven in Fig. 17 und 18 grosse Ähnlichkeit, ausser für den Anionen-Interferenz-Bereich bei der oberen Nachweisgrenze, welcher durch ein verändertes K_{coex} viel stärker beeinflusst wird als durch das L_T/R_T-Verhältnis. Diese Beobachtung wurde für 1:1-Komplexe erwartet [24]. Das sonst am stärksten von Fig. 17 abweichende und sicherlich interessanteste Resultat in Fig. 18 ist jenes für ISE 1. Hier verbessert sich die untere Nachweisgrenze bei einem L_T/R_T-Verhältnis von 1.01 gegenüber dem üblichen Verhältnis von 2:1 um bis zu zwei Grössenordnungen. Bisher wurde für die Erreichung optimaler Selektivität für monovalente Ionen, welche 1:1-Komplexe mit dem Ionophor bilden, stets 2 als idealer Wert für das L_T/R_T-Verhältnis empfohlen [60]. Die hier angestellten Modellrechnungen zeigen aber ganz klar, dass dieser Wert im Hinblick auf tiefere Nachweisgrenzen von ISE keineswegs ideal ist.



Figur 18 : *Einfluss der Variation von L_T/R_T um einen Faktor 10 (resp. einen Faktor ~0.5) bei konstantem $R_T = 10^{-4}$ M auf die EMK-Funktionen von drei ausgewählten Modell-ISE mit verschieden zusammengesetzten Innenlösungen:*
ISE 1 ($a''_I = 10^{-2}$ M), ISE 2 ($a''_I = 10^{-7}$ M) und ISE 3 ($a''_I = 10^{-13}$ M).

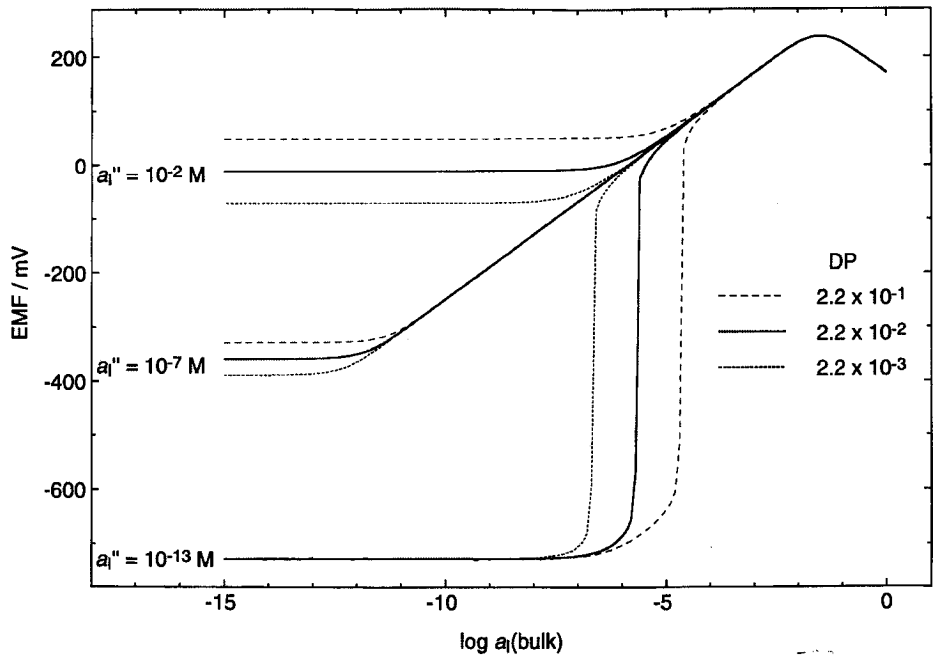
Variation von R_T bei konstantem L_T/R_T. Wenn L_T und R_T bei gleichbleibendem Verhältnis simultan variiert werden (siehe Fig. 19), hat die Variation bei tiefen Analytkonzentrationen Auswirkungen auf jede der drei Test-ISE. Bei hohen a_I(bulk) werden Koextraktionseffekte mit zunehmendem R_T reduziert [61]. Gleichzeitig nimmt damit jedoch die Grösse aller Flüsse zu, weil dadurch auch sämtliche diffundierenden Spezies in grösserer Menge in der Membran vorhanden sind. Aus diesem Grund wird für die ISE, die starken Fluss-Effekten unterliegen (ISE 1 & ISE 3), der Nernstsche Ansprechbereich bei Erhöhung des R_T-Gehaltes der Membran jeweils kleiner. Für die konventionelle ISE 1 wird der I^+-Fluss

aus der Innenlösung zur Probe verstärkt, für ISE 3 der Fluss von I^+ aus der Probe zur Innenlösung. Das Gegenteil ist der Fall, wenn die Konzentration von R_T verkleinert wird: Beide Elektroden-Typen zeigen einen vergrösserten Nernstschen Bereich. Die *EMK*-Funktion der „ausbalancierten" ISE 2 wird durch die R_T-Variation dahingehend modifiziert, dass sich der Nernstsche Bereich gegenüber der Referenz-Funktion durch die verstärkten Auswirkungen von Koextraktionseffekten bei Abnahme von R_T verkleinert wird, wogegen mit zunehmendem R_T durch den erhöhten I^+-Fluss in der Membran ein super-Nernstsches Profil erreicht wird. Die Konzentration R_T ist sicherlich der am einfachsten modifizierbare Parameter einer ISE-Membran, und seine Variation kann Vorteile bringen, wenn die Nachweisgrenze einer ISE nur geringfügig verbessert werden soll. Dabei sollte bei der Optimierung von ISE-Membranen für divalente Ionen die Ionenstärke durch die Zugabe von inerten, lipophilen Salzen konstant gehalten werden [59].



Figur 19 : *Einfluss der Variation von R_T um einen Faktor 10 bei konstantem $L_T/R_T = 2$ auf die EMK-Funktionen von drei ausgewählten Modell-ISE mit verschieden zusammengesetzten Innenlösungen:*
ISE 1 ($a''_I = 10^{-2}$ M), ISE 2 ($a''_I = 10^{-7}$ M) und ISE 3 ($a''_I = 10^{-13}$ M).

Variation von DP (bzw. Schichtdicken und/oder Diffusionskoeffizienten). Die entscheidenden Parameter in einem ISE-System, die möglichst klein gehalten werden müssen, damit unverfälschte, annähernd „theoretische" Ansprechkurven erhalten werden, sind die Ionenflüsse. Diese werden durch Konzentrationsgradienten Δc_i aller beteiligten Spezies sowohl in der Membran als auch in der wässrigen Diffusionsschicht vor der Membran hervorgerufen. Möglichst kleine Flüsse können erzwungen werden, wenn beispielsweise der Diffusionskoeffizient von I^+ (resp. IL^+) in der Membran möglichst klein, die Membran dick und die Nernstsche Diffusionsschicht dünn ist. Ein grosser Diffusionskoeffizient von I^+ in der wässrigen Schicht würde sich ebenfalls positiv auswirken, kann jedoch rein physikalisch nicht realisiert werden. Diffusionskoeffizienten innerhalb der Membran können hingegen durch Viskositätsänderungen der Membranphase um Grössenordnungen verändert werden [62] werden. Die Membrandicke ist innerhalb gewisser Grenzen frei wählbar und die Nernstsche Schichtdicke kann beispielsweise durch Rühren der Probenlösung oder durch die Verwendung von Durchflusssystemen hoher Durchflussraten [63] stark beeinflusst werden. Dabei wird die Viskosität durch die Wahl des Membranmaterials sowie des Verhältnisses von Polymer/Weichmacher beeinflusst. Die Viskosität der Membran und die Membrandicke wirken sich in realen Systemen unter Umständen aber erst nach relativ langer Zeit so aus, wie es gemäss dem vorliegenden stationären Modell erwartet wird. Die erwähnten vier relevanten Diffusions-Parameter sind gemäss Gl. 66 zum Parameter DP zusammengefasst worden. Eine Änderung von DP kommt entweder der Änderung eines einzelnen der enthaltenen Parameter gleich und/oder der Änderung mehrerer Parameter zur gleichen Zeit. Dabei ist der Parameter DP stets dem Verhältnis der Konzentrationsgradienten in der wässrigen Diffusionsschicht und in der Membran proportional. Figur 19 zeigt, dass die Reduktion von DP um eine Grössenordnung nicht nur die Nachweisgrenze der optimalen ISE 2 verbessert, sondern sich auch im Fall der konventionellen ISE 1 und der super-Nernstschen ISE 3 positiv auf die Ansprechfunktion auswirkt. Das Gegenteil gilt für sämtliche Elektrodentypen bei Vergrösserung von DP um einen Faktor 10. Die Ursache für das gefundene Resultat liegt darin, dass sämtlich Flüsse - ob durch Koextraktion ausgelöstes Auslaufen von Analyt aus der ISE oder durch Ionenaustausch induzierter Transport von Messionen aus der Probe zur Innenlösung - durch den Parameter DP gleichermassen beeinflusst werden und sich damit **sämtliche** Flüsse und Effekte entweder verringern oder verstärken. Neben den einfach veränderbaren Parametern L_T und R_T ist DP sicherlich einer der interessantesten und am einfachsten anpassbaren Parameter bei der Optimierung von ISE.



Figur 20 : *Einfluss der Variation von DP um einen Faktor 10 auf die EMK-Funktionen von drei ausgewählten Modell-ISE mit verschieden zusammengesetzten Innenlösungen:*
ISE 1 ($a''_I = 10^{-2}$ M), ISE 2 ($a''_I = 10^{-7}$ M) und ISE 3 ($a''_I = 10^{-13}$ M).

Die durchgeführten Modellrechnungen zeigen, wie verschiedene Parameter korreliert sind und daher die gleichen Effekte durch die Änderung unterschiedlicher Parameter erreicht werden können. Beispielsweise zeigt die Erhöhung der Konzentration von J^+ in der Innenlösung (Fig. 15) oder die Wahl eines stärker interferierenden Störiones (bzw. eines grösseren K_{exch}, Fig. 16) ähnliche Auswirkungen wie die Verwendung eines lipophileren Gegeniones in der inneren Lösung (bzw. eines grösseren K_{coex}, Fig. 17) oder der Zunahme der freien Ligandkonzentration (Fig. 18 und 19). Trotzdem gibt es klare Unterschiede in der Wirkungsweise der verschiedenen Parameter. Für ISE-Optimierungsprozesse werden Berechnungen nötig sein, die sämtliche Parameter berücksichtigen. Die vorliegenden

Berechnungen geben einen Überblick über die grundlegenden Trends im Verhalten der *EMK* bei Veränderungen verschiedener ISE-Parameter; um reale ISE-Funktionen voraussagen zu können, wird es jedoch nötig sein auch die dynamischen Effekte zu berücksichtigen.

Schlussfolgerungen

Obwohl mit dem benutzten Modell für stationäre Zustände keine präzise Vorraussage der realen *EMK*-Funktion eines ISE-Systems möglich ist, können trotzdem relevante Faktoren zur Verbesserung der Ansprechfunktionen von ISE identifiziert werden. Einige davon, wie beispielsweise die Zusammensetzung der inneren Lösung einer ISE, die Zusammensetzung, Dicke und Viskosität der Membran oder experimentelle Einflüsse von Rührgeschwindigkeit bzw. Durchflussrate, können leicht angepasst werden. Andere Parameter sind physikalisch resp. chemisch gegeben, wie etwa die Selektivität eines Ionophors, und können nicht so einfach verändert werden. Die gefundenen, tendenziellen Voraussagen dieses Modells werden in Kapitel 16 experimentell überprüft. Für die perfekte Voraussage realer ISE-Funktionen wäre es nötig, auch dynamische Effekte im ISE-System entsprechend zu berücksichtigen.

Seite Leer /
Blank leaf

13. Der Nachweis von Gradienten und Flüssen

Zum Nachweis der thoeretisch voraussagbaren Konzentrationsgradienten und den daraus resultierenden dynamischen Prozessen wurde eine spezielle *Imaging Technik* entwickelt [1, 64, 65]. Mit dieser *Spektropotentiometrie* genannten Methode können mit Hilfe von farbigen, H^+-selektiven *Chromoionophoren* als Indikatoren Konzentrationsgradienten innerhalb von Flüssigmembranen direkt sichtbar gemacht, quantifiziert und mit simultan gemessenen *EMK*-Drifts in Zusammenhang gebracht werden.

In einer speziellen Zelle wurden unter einem Mikroskop der innere und äussere Rand einer ringförmigen Membran mit verschiedenen Elektrolytlösungen in Kontakt gebracht. Zu Beginn eines Experiments wurde der Membranring bis zum Erreichen eines makroskopischen Gleichgewichtszustandes beidseitig mit identischen Lösungen equilibriert. Sämtliche Komponenten lagen somit danach in ihrer Phase je homogen verteilt vor, und das System war völlig symmetrisch relativ zur Mitte des Membranrings.

Der symmetrische Gleichgewichtszustand des Systems wurde durch eine starke pH-Änderung in der inneren Lösung gestört. Die dadurch hervorgerufene Kationeninterferenz induzierte auf der einen Seite des Membranrings starke Konzentrationsänderungen. Bilder der sich darauf ausbreitenden Konzentrationsprofile konnten unter dem Mikroskop mit Hilfe einer digitalen *CCD-Kamera* mit einer Auflösung von 2.25 μm bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen werden. Gleichzeitig konnte die Potentialdifferenz über dem Membranring in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet werden.

Die Analyse der Bilder lieferte zeitabhängige Konzentrationsprofile der protonierten und unprotonierten Form des eingesetzten Chromoionophors. Die Auswertung dieser Daten lieferte die ***scheinbaren Diffusionskoeffizienten*** für die protonierte und die unprotonierte Form des Chromoionophors. Anhand der Resultate konnte der geschwindigkeitsbestimmende Prozess identifiziert werden. Die erwarteten Konzentrationsgradienten, Transportphänomene und ihr Zusammenhang mit den parallel dazu auftretenden Potential-Drifts konnten erstmals visualisiert und nachgewiesen werden.

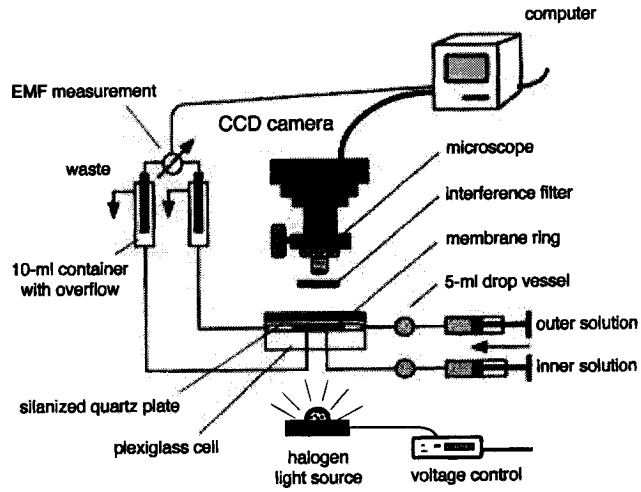
EXPERIMENTE

Reagenzien. Die Membranbestandteile Poly(vinylchlorid) (PVC), Bis(2-ethylhexyl)-sebacat (DOS) und Kalium-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (KTFPB) waren *Selectophore*® von Fluka AG, CH-9471 Buchs. Die Ionophore Phenylessigsäure-4-[[9-(dimethylamino)-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-5-yliden]amino]-11-[(1-butylpentyl)oxy]-11-oxa-undecylester (ETH 2439) und das Reaktionsprodukt von 5-Amino-9-(diethylamino)-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin und carboxylierter PVC-methyl-aminododecansäure (ETH 3531) wurden in unserem Labor synthetisiert [66, 67]. Alle übrigen Reagenzien entsprachen *Analytical Grade*-Qualität (Merck KGaA, D-64293 Darmstadt und Fluka AG, CH-9471 Buchs) und wurden ohne weitere Behandlung verwendet.

Membranen. Ringe mit einem Durchmesser von ~500-700 μm wurden aus einer grösseren Master-Membran, die nach der üblichen Prozedur [68] zubereitet wurde, ausgestanzt. Da die Membranen gleichzeitig auch als Dichtungsringe für die spektropotentiometrische Zelle dienten, wurde der totale Gehalt der verschiedenen Komponenten so angepasst, dass Membrandicken von ~200-300 μm erreicht wurden. Mit Hilfe einer optischen Messreihe an Membranen, die Chromoionophore in verschiedenen Konzentrationen enthielten, wurde der Konzentrationsbereich ermittelt, in dem das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist. Der Bereich wurde bestimmt zu ~0–6.5 mmol kg^{-1} Chromionophor. Membranen mit verschiedenen Anteilen an Borat (KTFPB) relativ zum Ionophor wurden getestet. Die hier präsentierten Resultate wurden erhalten mit ~80 mol% KTFPB relativ zum Chromoionophor.

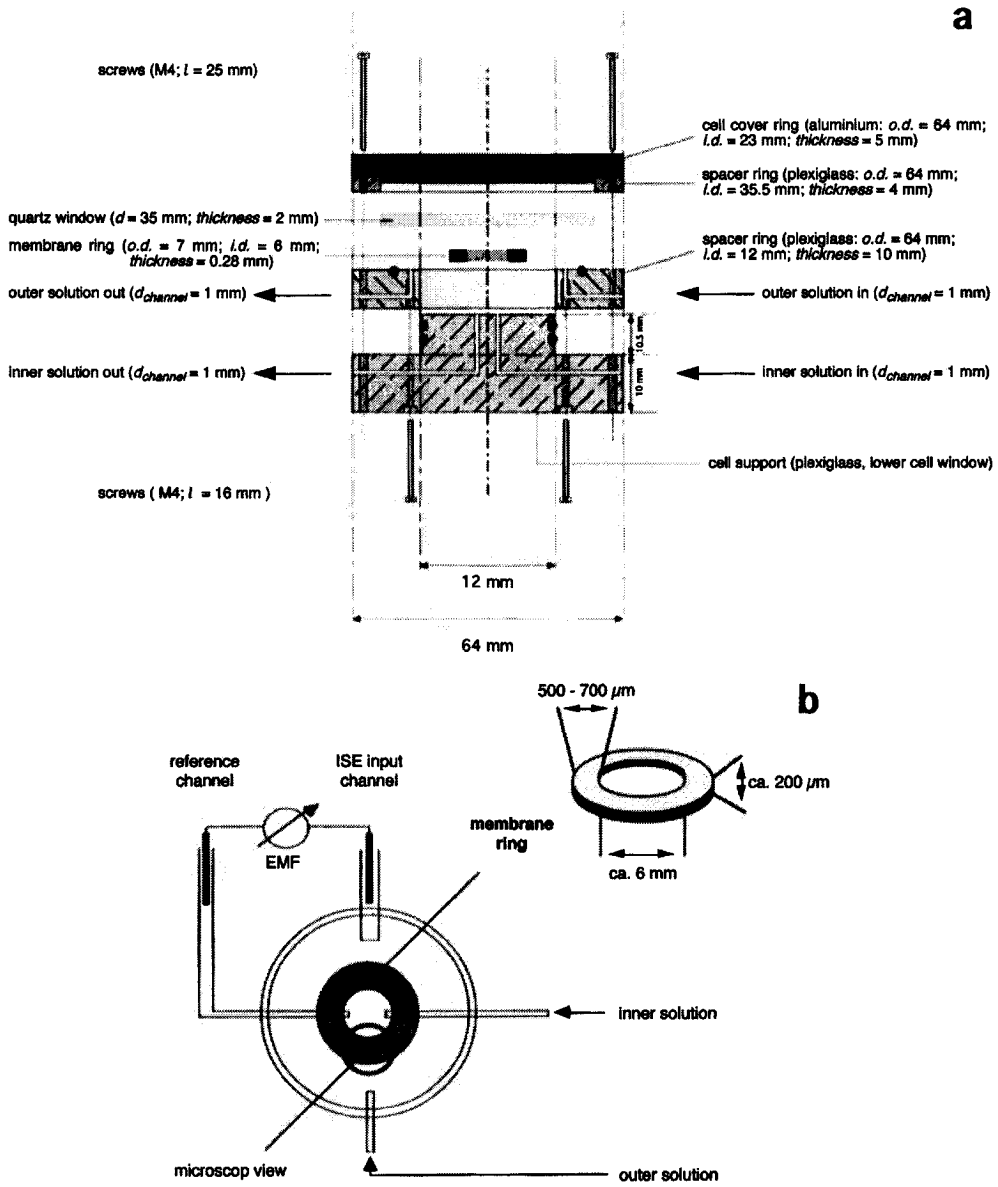
Spektropotentiometrisches Imaging. Der Aufbau der experimentellen Mess-anordnung wird aus Fig. 21 ersichtlich. Eine eigens für diese Experimente entworfene potentiometrische Dünnschicht-Durchflusszelle wurde auf dem Probentisch eines Mikroskops fixiert. Die Zelle bestand aus zwei konzentrisch angeordneten, über angeschlossene Teflonschläuche mit Lösung spülbaren Kammern, die durch einen konzentrischen O-Ring voneinander getrennt waren. Als O-Ring wurde ein ISE-Membranring verwendet (~6 mm Innendurchmesser, ~7 mm Aussendurchmesser, Dicke ~0.2 mm; siehe Fig. 22b). Die äussere Kammer wurde gegen aussen mit einem weiteren O-Ring abgedichtet (Bunanitril, 16 mm Innendurchmesser, Dicke über Anpressdruck variierbar). Das optische Fenster des Zellenbodens wurde aus poliertem Plexiglas angefertigt und enthielt pro Kammer je zwei sich

gegenüberliegende, dünne Bohrlöcher, durch welche die Lösungen in die Kammern gepumpt werden konnten. Die Zelle wurde durch das obere optische Fenster (Silanisierte Quarzplatte) abgeschlossen.



Figur 21 : *Experimentelle Anordnung für das „Spektropotentiometrische Imaging".*

Fig. 22b zeigt schematisch das gewählte Flussschema und die Anordnung der Elektroden für die potentiometrischen Messungen. Um die Potentialdifferenzen zwischen der inneren und äusseren Elektrolyt-Kammer messen zu können, standen die verwendeten „Double-junction free-flowing" Referenzelektroden [69] über die Elektrolytkanäle und daran angeschlossene Expansionsgefässe mit den Zellkammern im Kontakt. Die Elektrolytlösungen wurden mit einem konstanten Fluss von ~0.6 mL h^{-1} durch die Kammern und Kanäle gepumpt um den Einfluss der Transportprozesse auf die Zusammensetzung der kontaktierenden Lösungen möglichst klein zu halten.



Figur 22 : *Dünnschicht-Durchflusszelle für spektropotentiometrische Experimente.*

(a) Querschnitt durch die Zelle.

(b) Abmessungen des Membranrings, Flussrichtungen der Elektrolytlösungen und Anordnung der Referenz-elektroden.

Ein Segment des Membranrings konnte unter einem Mikroskop (Olympus BH-2, Olympus Optical (Schweiz) AG, Schwerzenbach) beobachtet werden. Dieses Segment wurde mit einer weissen Halogen-Lichtquelle bei konstant gehaltener Spannung beleuchtet (Durchlicht). Die geeigneten Wellenlängenbereiche für die protonierte und unprotonierte Form des Chromoionophors [66] wurden mit Hilfe entsprechender Interferenzfilter (Balzers AG, Balzers, Liechtenstein) ausgewählt.

Die mikroskopischen Bilder wurden mit einer „Grayscale CCD imaging camera" (Model ST-6, Santa Barbara Instruments Group, Santa Barbara, CA, USA) aufgenommen. Um bei längeren Belichtungszeiten Rauschen zu unterdrücken, wurde die integrierte thermoelektrische Zweischicht-Kühlung auf -30°C eingestellt. Die von der CCD-Kamera gelieferten Bilder besassen eine Auflösung von 375 x 245 Pixeln, was bei einer 10-fachen Vergrösserung des Mikroskopes einer realen x-Auflösung von 2.25 μm entspricht. Die Auflösung wurde mit Hilfe eines Objektiv-Mikrometers (No. 35037, Olympus Optical) mit 10 μm Markierungen bestimmt. Jeder Pixel kann Lichtintensitätswerte registrieren mit einer Tiefe von 16 bits (Intensitätswerte von 0-65'535). Die experimentellen Bedingungen wurden so angepasst, dass das System in seinem linearen Bereich arbeitete: Die Intensität der hellsten Pixel wurde auf ~80% des maximal möglichen Wertes eingestellt, indem (1) der Ionophorgehalt der Membran optimiert wurde (siehe oben), (2) ein angemessener Wellenlängenbereich ausgewählt wurde (welcher daher nicht zwingend mit einem Absorptionsmaximum des gewählten Chromoionophors übereinstimmt) und (3) die optische Belichtungszeit für die Aufnahme der Bilder angepasst wurde.

In einem ausgewählten Ringsegment wurde zur Analyse der aufgenommenen Bilder auf einer Distanz von je ~ ±50-100 Pixel rechtwinklig zum Radius der Ringmembran der Median der erhaltenen Intensitätswerte bestimmt. Die Bestimmung von Medianwerten eliminiert den Einfluss von Ausreissern, die durch unvermeidbare, mikroskopische Membran-Unregelmässigkeiten verursacht werden. Der negative Logarithmus der so gewonnenen Intensitätswerte ist an der betrachteten Stelle x der Membran ein direktes Mass für die mittleren relativen Konzentrationen des protonierten oder freien Chromoionophors, die bei der entsprechenden Wellenlänge beobachtet werden können. Mit Hilfe eines speziell dafür entwickelten LabView-Programms (National Instruments, Austin, TX, USA) konnten mit dieser Methode Absorptionsprofile über den Querschnitt der Membran aus den Bildern extrahiert werden. Als Referenzwerte für die Berechnungen wurden jeweils die

entsprechenden Werte des Intensitätsprofils, das nach der anfänglichen homogenen *Konditionierung* der Membran erhalten worden war, benutzt. Durch dieses Verfahren werden in der Membran zeitlich und örtlich unveränderte Inhomogenitäten weitgehend eliminiert. Die verwendeten Referenzprofile (parallelverschoben in den Bereich Absorption = 0) werden in den folgenden Figuren jeweils als unterlegte, gestrichelte Kurven I_0 dargestellt.

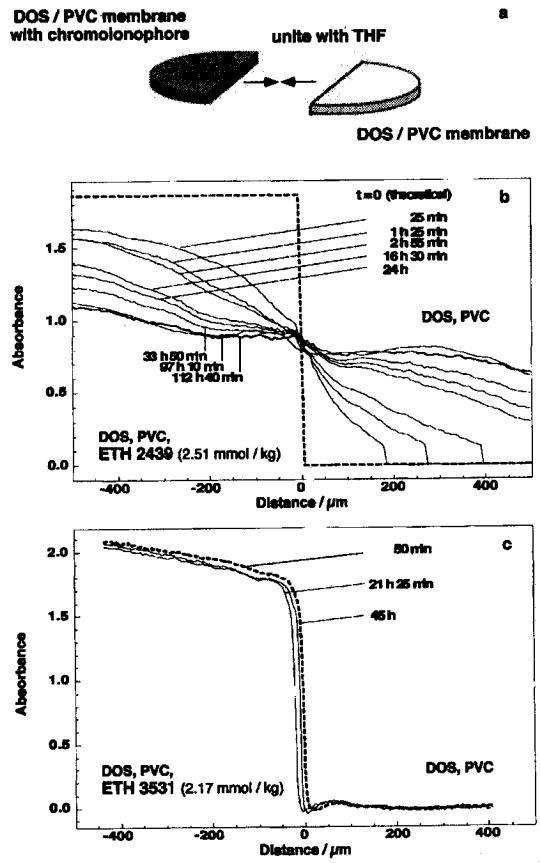
Potentiometrische Messungen mit Makroelektroden und symmetrischen Zellen. Die pH-Response von entsprechenden Membranscheiben (Ø 7 mm, Dicke ~280 μm), die in Philips IS 560 Elektrodenkörper (Möller Glasbläserei, CH-8050 Zürich) eingebaut wurden, wurde in Anwesenheit von interferierenden Kationen ermittelt. Die untere Nachweisgrenze wurde bestimmt zu pH 8.6 und die Elektroden zeigten eine Nernstsche Ansprechfunktion bis pH < 2. Dies stellt nicht unbedingt einen idealen Messbereich dar, die Membranzusammensetzung wurde jedoch im Hinblick auf eine möglichst hohe optische Empfindlichkeit optimiert [60].

Ein 0.005 M Citrat- oder Acetatpuffer (100 mL) wurde bei 0.1 M Kationenhintergrund auf pH 4.0 eingestellt und mit einer 0.1 M NaOH Lösung titriert, die ihrerseits je 0.001 M Zitronen- und Borsäure, resp. 0.005 M NaOAc enthielt. Die Titration wurde bei möglichst gleichbleibender pH-Änderung durchgeführt. Dazu wurde ein Metrohm 665 Dosimat benutzt, gesteuert von einem eigens dafür geschriebenen LabView-Programm. Der pH-Wert der Lösung wurde mit einer pH-Glaselektrode (Philips, GA 110) und einer „Double-junction free-flowing" Referenzelektrode [69] gemessen. Zusätzlich zu den spektropotentiometrischen Experimenten wurden in einer symmetrischen Zelle [70] mit Membranen mit einer Dicke von ~280 μm unter ähnlichen Bedingungen transiente Potentialverläufe aufgezeichnet. Diese Anordnung erlaubt es, auch kleine Langzeitdrifts noch zuverlässig messen zu können. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur (21 ± 2 °C) durchgeführt.

Berechnungen. Die Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe von Mathematica (Wolfram Research Inc., Champaign, IL, USA) auf einer Silicon Graphics Iris Crimson Workstation berechnet. Die dafür geschriebenen Algorithmen benutzen u. a. die Gleichungen Gl. 67 und 68 sowie die Mathematica-Prozedur "FindMinimum" um durch nichtlineares Fitten aus den Absorptionsdaten die gewünschten Membranparameter zu gewinnen.

RESULTATE UND DISKUSSION

Freie Diffusion des Chromoionophors. In dieser Arbeit wurde der pH-sensitive Chromoionophor ETH 2439 verwendet, um Konzentrationsprofile seiner protonierten als auch seiner unprotonierten (d.h. ungeladenen, neutralen) Form im Inneren von DOS/PVC-Membranen sichtbar zu machen. Um die freie Diffusion des neutralen Liganden unabhängig von den Einflüssen anderer Spezies beobachten zu können, wurden je eine Membran mit Chromoionophor und eine ohne (blank) in der Mitte halbiert. Zu Beginn des Experiments (t = 0) wurden die beiden Membranhälften kurz mit sehr wenig THF befeuchtet und darauf sofort zusammengepresst (Fig. 23a). Dadurch wurden die zwei Membarnhälften dauerhaft „verschweisst".



Figur 23 : *(a) Verkleben einer Membranhälfte mit, sowie einer ohne Ionophor, zur Beobachtung der freien Diffusion des Ionophors.*

(b, c) Zeitabhängige Absorptionsprofile für ETH 2439 (extrahiert aus Aufnahmen bei 450 nm und 3 s Belichtungszeit), und für ETH 3531 (extrahiert aus Aufnahmen bei 505 nm und 1.6 s Belichtungszeit)

Wie bereits in früheren Experimenten mit Membranstapeln [71-73] beobachtet, setzte die Wanderung des Ionophors im System sofort nach dem Zusammenkleben der Membranen ein. Dieser Diffusionsprozess konnte mit der beschriebenen Technik mit hoher Auflösung beobachtet werden (Fig. 23b).

Beobachtet man den Prozess nur in der Nähe der Klebestelle, so entspricht er der Diffusion des Chromoionophors aus einem semiinfiniten Raum in einen ebensolchen. Lösungen für dieses Problem sind bekannt [74]:

$$A(x,t) = {}^1/_2 A_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(Dt)}} \qquad (67)$$

Dabei ist A_0 die Anfangsabsorption der Substanz in der beladenen Membranhälfte zum Zeitpunkt $t = 0$, D der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Substanz, x ist die Distanz zur Klebestelle bei $x_0 = 0$, t die verstrichene Zeit und *erfc* die mathematische *error function.* Konzentrationsprofile sind gemäss dem Lambert-Beerschen Gesetz direkt proportional den Absorptionsprofilen. Durch Anpassen der Gleichung Gl. 67 an die Absorptionsprofile, die aus den bei einer Wellenlänge von 450 nm aufgenommenen Bildern gewonnen wurden, konnte der Diffusionskoeffizient des freien, unprotonierten Ionophors ermittelt werden. Der erhaltene Wert von $(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1} (SD, $n = 3$) stimmt gut überein mit Daten, die mit anderen Methoden bestimmt wurden: Für Valinomycin (1.5×10^{-8} und 3.0×10^{-8} cm^2 s^{-1}) in Bis (1-butylpentyl)adipat-, resp. in 4-Nitrophenyloctylether (*o*-NPOE)-haltigen PVC-Membranen [75], sowie für den Ca^{2+}-selektiven Ionophor (-)-(*R,R*)-*N,N'*-bis[11-(Ethoxycarbonyl) undecyl]-*N,N'*,4,5-tetramethyl-3,6-dioxaoctandiamid (ETH 1001) in *o*-NPOE/PVC (5×10^{-8} cm^2 s^{-1}) [76], oder auch für den pH-sensitiven Chromoionophor *N*-[9-(diethylamino)-5*H*-benzo[*a*]-phenoxazin-5-yliden]octadecanamid (ETH 5294) in DOS/PVC (1.1×10^{-8} cm^2 s^{-1}) [41] und das NO_2-selektive Bromo(pyridin)-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinat)cobaltat in Bis(2-ethylhexyl)adipate (5×10^{-9} cm^2 s^{-1}) [77].

In einem analogen Experiment mit ETH 3531, einem Chromoionophor, der kovalent an die PVC-Matrix gebunden wurde (siehe experimenteller Teil), blieb die anfängliche Konzentrationsverteilung in den zwei Membranhälften während einer Beobachtungszeit von fast 5 Tagen praktisch unverändert (Fig. 23c). Mit diesem kovalent gebundenen Ionophor

konnten erfolgreich ionenselektive Optoden mit erhöhter Lebensdauer [67] sowie ISE mit einer befriedigenden pH-Response [78] realisiert werden. Allerdings sind die Ansprechzeiten solcher Sensoren, die immobilisierte oder nahezu unbewegliche Ionophoren enthalten, üblicherweise deutlich höher als diejenigen von vergleichbaren Sensoren mit einigermassen mobilen Ionophoren [78, 79].

Diffusionsprozesse verursacht durch Störioneninterferenz. In einer pH-sensitiven Flüssigmembran, die mit einer Lösung konditioniert wurde, in der die ISE Nernstsches Ansprechverhalten zeigt, ist die Konzentration des protonierten Ionophors durch die Konzentration der vorhandenen negativen, lipophilen Anionen (oder "Sites") bestimmt [80, 81]. Abweichungen von diesem Verhalten verursacht durch Störioneninterferenz oder Koextraktionseffekte werden bei sehr tief, beziehungsweise sehr hoch konzentierten Messlösungen erwartet [60]. Im Fall einer pH-sensitiven Membran wird beispielsweise in stark saurer Lösung, insbesonders wenn sie lipophile Anionen enthält, durch Koextraktion von Säure in die Membran der Anteil des protonierten Chromoionophors auf Kosten der unprotonierten Form erhöht [5, 60, 82, 83]. Dieser Effekt wurde ebenfalls spektropotentiometrisch untersucht und wird in Kapitel 14 detaillierter beschrieben. Bei hohen pH-Werten werden die Protonen in der Membran gegen in der Lösung vorhandene Störionen ausgetauscht. Dadurch nimmt der Anteil an protoniertem Ionophor in der Membran ab und wird durch eingedrungene Störionen ersetzt. Im Extremfall wird der Ionophor in der Membrangrenzschicht zur Messlösung vollständig deprotoniert und die ISE-Response wird durch die Störionen kontrolliert und vom pH unabhängig [60]. Die dabei auftretenden Diffusionsprozesse im Membraninneren wurden spektropotentiometrisch untersucht. Die Konzentrationsprofile des protonierten und des unprotonierten Chromoionophors wurden in einem Ausschnitt der verwendeten Ringmembran in Funktion der Zeit aufgezeichnet; simultan dazu wurden die auftretenden Drifts des Membranpotentials gemessen. Zu Beginn des Experiments wurden beide Ränder der Ringmembran im Durchfluss (vgl. Fig. 22b) mit einem Acetatpuffer (0.005 M) von pH 3.9, der 0.1 M Na^+ als Störionenhintergrund enthielt, konditioniert. Sobald die gemessene Spannung über längere Zeit konstant blieb, wurden bei drei verschiedenen Wellenlängen Referenzbilder des ausgewählten Membranausschnittes aufgenommen. Die Absorption bei 700 und 450 nm ist ein Mass für die Konzentration des protonierten, beziehungsweise des unprotonierten Chromoionophors [66]. Bei 766 nm können Lichtstreuungseffekte beobachtet werden und somit Informationen über die Anwesenheit von heterogenen Wasseransammlungen (Tröpfchen) in der Membran gewonnen werden [84].

Bei t = 0 wurde der Konditionierungspuffer in der inneren Kammer der Durchflusszelle (vgl. Fig. 22b) durch eine äquimolare Mischung von NaCl und NaOH mit total 0.1 M Na^+ und pH 12.7 ersetzt. Im Kontakt mit dieser Lösung sollte sich starke Kationeninterferenz bemerkbar machen, da die untere Nachweisgrenze der Ringelektrode zu ca. pH = 8.6 bestimmt wurde. Die Lösung wurde während des ganzen Interferenz-Experimentes mit einem konstanten Fluss von ~0.6 mL h^{-1} durch durch die Zelle gepumpt. Durch die äussere Kammer der Messzelle wurde weiterhin die Konditionierlösung gepumpt. Zur Beobachtung des einsetzenden Kationen-Austauschprozesses wurden bei den drei zuvor festgelegten Wellenlängen über eine längere Zeit je eine Serie von Bildern aufgenommen. Nach Erreichen eines stationären Zustandes, wurde die *Rekonditionierung* der Ringmembran eingeleitet, indem die innere Lösung der Zelle wieder gegen den anfänglich zur Konditionierung benutzten Acetatpuffer von pH 3.9 ausgetauscht wurde. Während der Rekonditionierung wurde ebenfalls pro Wellenlänge je eine Bildserie aufgenommen. Während beiden Teilprozessen wurde kontinuierlich die Spannung über der Ringmembran aufgezeichnet.

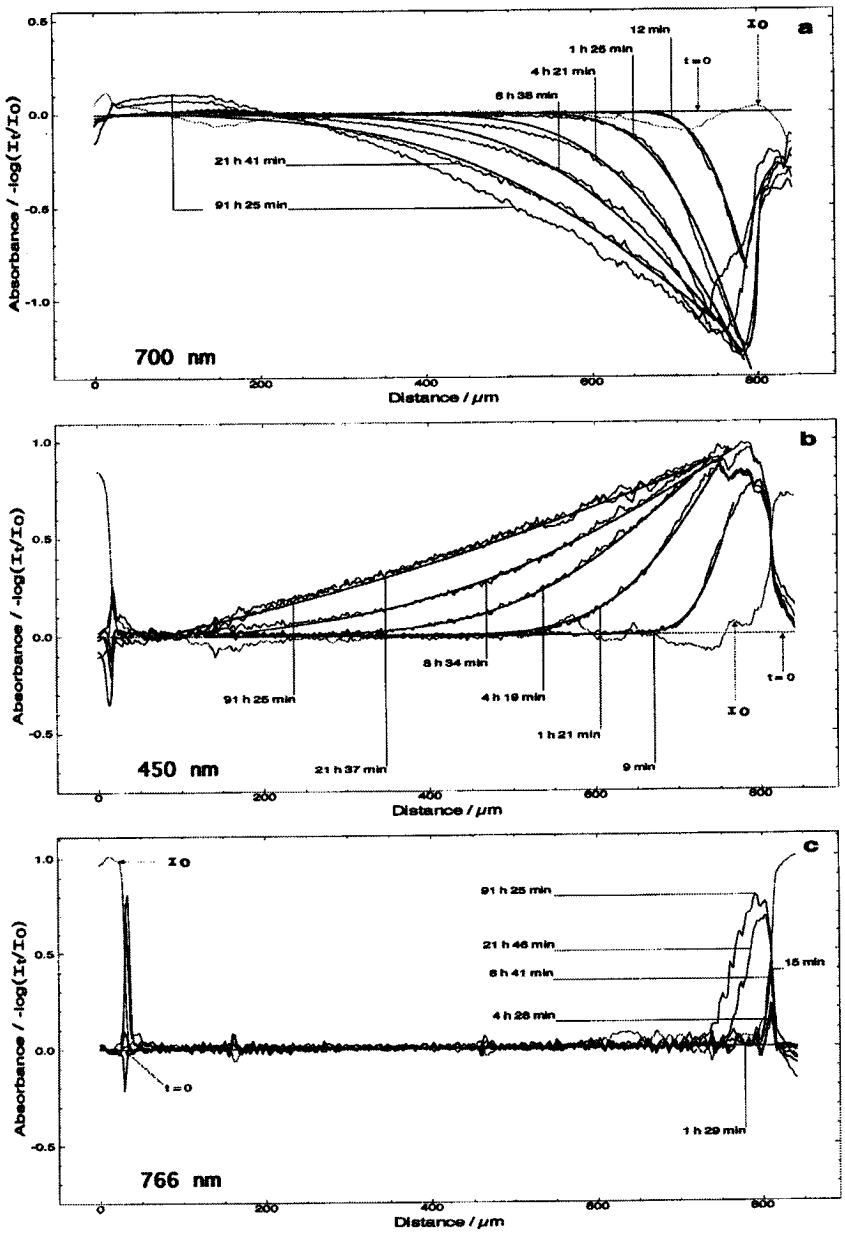
In Fig. 24 und 25 sind die während dem Kationeninterferenz-, beziehungsweise dem Rekonditionierungs-Experiment aufgenommenen Absorptionsprofile bei den drei gewählten Wellenlängen als Funktion der Distanz x aufgetragen. Die Absorptionen in der Nähe der Membranränder sind durch Lichtstreuung an Unebenheiten des Membranrandes, die abrupte Änderung des Brechungsindexes, sowie durch allfällige Wassertropfen im Grenzbereich [84-86] verfälscht. Die Membran-Lösungs-Grenze kann daher mit dieser Methode nicht untersucht werden. Die Absorption der protonierten und der unprotonierten Form des Chromoionophors in der symmetrisch bei pH 3.9 konditionierten Ringmembran war im ganzen betrachteten Ringsegment anfänglich annähernd konstant. Nachdem der pH der inneren Lösung (rechte Bildseite in Fig. 24a-c) auf 12.7 angehoben worden war, wurde die Konzentration des protonierten Chromoionophors am kontaktierenden Membranrand praktisch auf "Null" reduziert und durch aus der Lösung extrahierte Störionen (Na^+) ersetzt. Dadurch wurde ein sich zeitlich in der Membran ausbreitendes Konzentrationsprofil (vgl. Fig. 24a,b) induziert. Praktisch spiegelbildlich dazu wurde die Konzentration des unprotonierten Chromoionophors erhöht. Dabei stimmt für die beiden Formen die absolute Grösse der Absorptionsänderungen nicht miteinander überein, da die molaren Extinktionskoeffizienten der beiden Spezies nicht identisch sind. Nach ~75 h wurde ein stationärer Zustand erreicht und beide Konzentrationsprofile verliefen annähernd linear zwischen dem inneren und

äusseren Membranrand. Die Tatsache, dass am äusseren Membranrand (linke Bildseite in den Abbildungen) keine nennenswerten Konzentrationsänderungen beobachtet werden konnten, legt nahe, dass die Diffusionsprozesse innerhalb der Membran für den gesamten beobachteten Prozess geschwindigkeitsbestimmend sind. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Resultaten aus voltammetrischen Untersuchungen an Wasser/Nitrobenzol-Grenzflächen, welche zeigten, dass die Komplexierungs-/Dekomplexierungsreaktionen für sämtliche untersuchten Ionophoren an der Grenzfläche im Verhältnis zu den auftretenden Transportprozessen schnell waren und dass keine kinetische Hinderung beim Phasentransfer beobachtet wurde [87]. Die vermuteten, durch die Kationeninterferenz ausgelösten Ionenaustausch- und Transport-Prozesse werden durch die Existenz der sich offensichtlich einstellenden Konzentrationsgradienten eindeutig bestätigt. Nachdem die innere Lösung wieder gegen die Konditionierlösung von pH 3.9 ausgetauscht worden war, stellte sich in der Membran im Laufe der Zeit die ursprüngliche, homogene Konzentrationsverteilung wieder ein. Dabei wurden die eingedrungenen Störionen wieder durch die protonierte Form des Chromoionophors verdrängt (vgl. Fig. 24a,b und 25a,b). Die während der Umkonditionierung (Fig. 24c) und der Rekonditionierung (Fig. 25c) bei 766 nm aufgenommenen Absorptionsprofile wurden durch den freien oder den protonierten Ionophor nicht beeinflusst und sind allenfalls ein Indikator für die Bildung heterogener Wassertröpfchen in der Membranphase [86]. Interessanterweise scheint die Ausdehnung der mit lichtstreuenden, heterogenen Wassertröpfchen durchsetzten Membranregion während dem Interferenz-Experiment zuzunehmen und während der Rekonditionierung wieder abzunehmen. Ähnliches Verhalten wurde auch schon von anderen Arbeitsgruppen beobachtet [88]. Die Änderungen könnten allenfalls durch die Anwesenheit von freiem (unkomplexiertem) Na^+ erklärt werden, welches, hygroskopischer als in komplexierter Form, die Bildung grösserer Wassercluster zu induzieren vermag. Quantitativ auswerten lassen sich die Profile bei 766 nm jedenfalls nicht - die Lichtstreuung ist eine komplexe Funktion des Durchmessers und der Anzahl der Tropfen [86]; ausserdem verschiebt sich der Rand der Membran während des Experiments durch Schwellen und Schrumpfen der Matrix. Es wurde auch schon anderweitig festgestellt, dass der Wassergehalt von PVC-Membranen von der kontaktierenden Konditionierlösung abhängig ist [88]. Der Effekt ist besonders deutlich, wenn sich unkomplexierte, hydrophile Ionen in einer Membran befinden, wie es im vorliegenden Experiment auch der Fall sein mag.

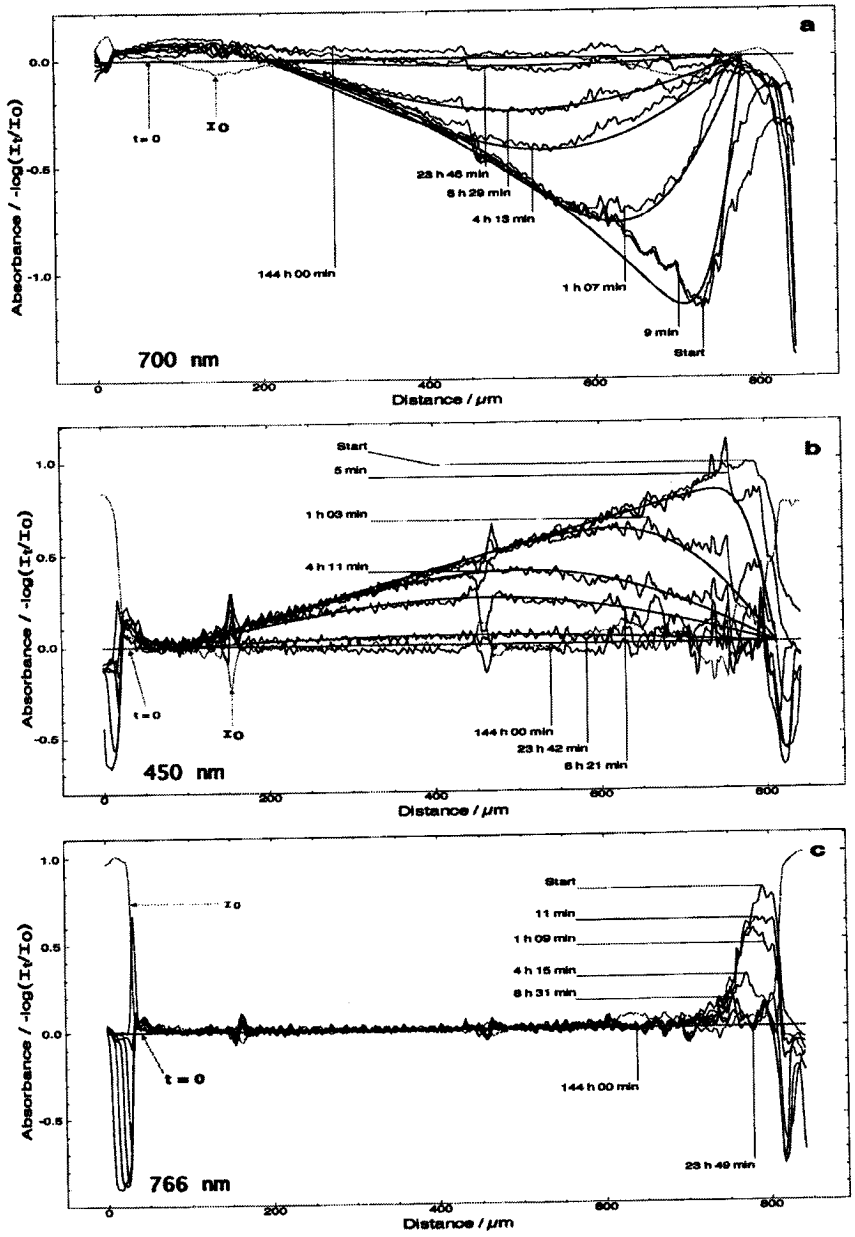
Um die Diffusionskoeffizienten der protonierten und der unprotonierten Form von ETH 2439 zu bestimmen, wurden die während der Kationeninterferenz aufgenommenen Absorptionsprofile benutzt. Eine den experimentellen Bedingungen entsprechende Lösung der Diffusionsgleichungen ist bekannt [74]:

$$A_{x,t} = A_l \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_l \cos(n\pi)}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \qquad (68)$$

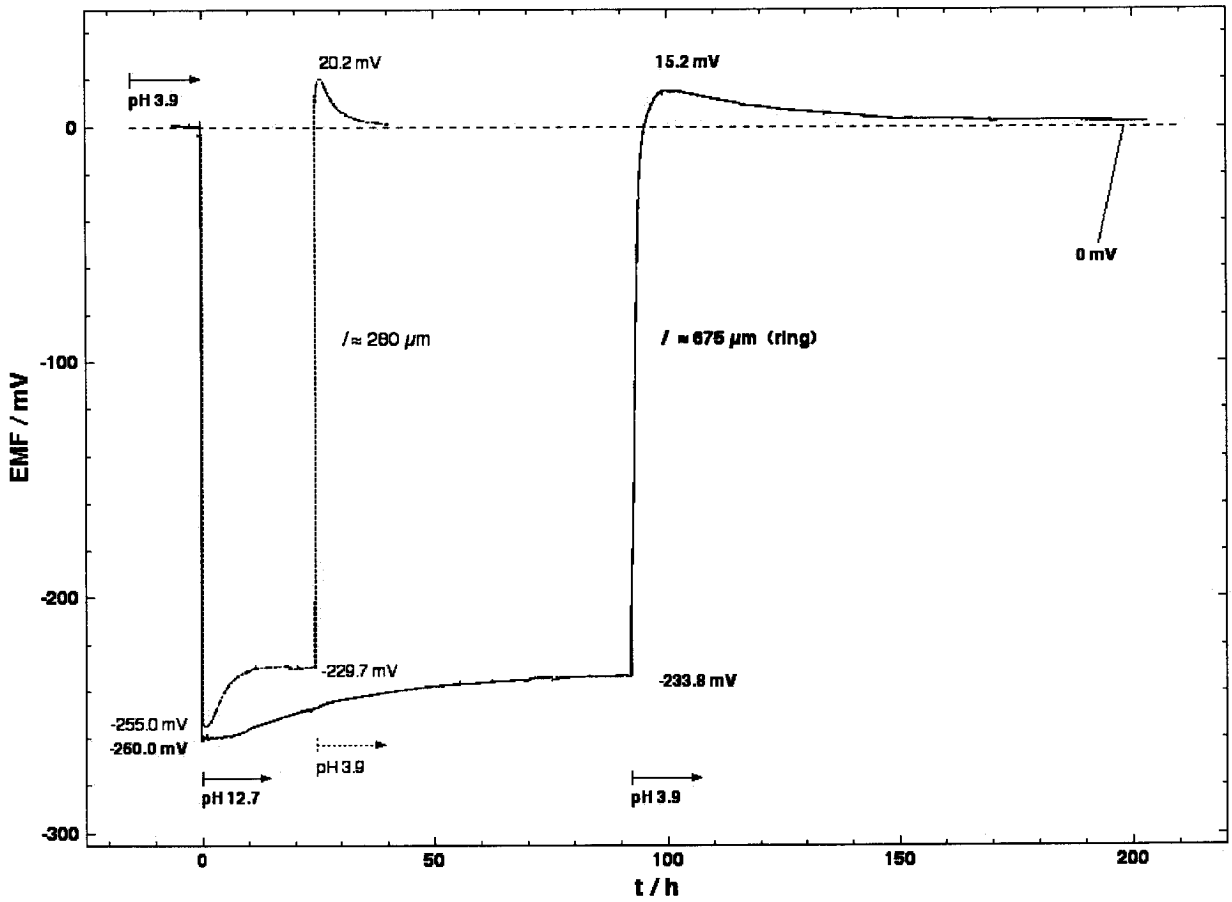
$A_{x,t}$ ist die Absorption der beobachteten Spezies an der Stelle x zum Zeitpunkt t nach Start des Experiments, A_l ist die Absorption am gestörten Membranrand ($x = l$) zum Zeitpunkt $t > 0$, D ist der Diffusionskoeffizient ($[D] = cm^2\ s^{-1}$) der beobachteten Spezies in der Membranphase, l ist der Durchmesser des Membranrings ($[l] = cm$), t die Zeit seit dem Start des Experiments ($[t] = s$) und n ist eine Laufzahl. Gl. 68 beschreibt die freie Diffusion einer elektrisch neutralen Spezies, wenn ihr Diffusionskoeffizient konstant, d.h. keine Funktion des Ortes und/oder anderer diffundierender Spezies ist. Unter der Annahme, dass der Einfluss allfälliger Potentialgradienten im Inneren der Membran gering sei und dass weder die Diffusion der betrachteten Spezies noch ihr Diffusionskoeffizient durch die Spezies selber oder durch andere Komponenten des Systems beeinflusst werde, kann die obenstehende Gleichung zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten herangezogen werden. Da diese Annahmen für geladene Teilchen natürlich nie ganz erfüllt sein können, erhalten wir durch das hier gewählte, vereinfachte Vorgehen lediglich Werte für so genannte ***scheinbare Diffusionskoeffizienten*** (vgl. Kapitel 7).



Figur 24 : *Durch Kationeninterferenz bei pH 12.7, 0.1 M Na^+ induzierte, zeitabhängige Absorptionsänderungen für einen H^+-selektiven ETH 2439/DOS/PVC Membranring. Der innere Membranrand (rechte Seite) ist im Kontakt mit der Störionenlösung, der äussere Membranrand (linke Seite) mit der Konditionierlösung (pH 3.9, 0.1 M Na^+), mit der der Membranring zuvor symmetrisch equilibriert worden ist (gestrichelte Linie). Durchgezogene Kurven wurden mit Gl. 68 berechnet. Aufnahmen derselben Membran bei (a) 700, (b) 450 und (c) 766 nm.*



Figur 25 : *Zeitabhängige Absorptionsänderungen während der symmetrischen Rekonditionierung eines asymmetrisch konditionierten, H^+-selektiven ETH 2439/DOS/PVC Membranrings mit der ursprünglich verwendeten Konditionierlösung (pH 3.9, 0.1 M Na^+, gestrichelte Linie). Durchgezogene Kurven wurden mit Gl. 68 berechnet. Aufnahmen derselben Membran bei (a) 700, (b) 450 und (c) 766 nm.*



Figur 26 : *Bei 21 ± 2° C aufgenommener zeitlicher Potentialverlauf für eine H^+-selektive ETH 2439/DOS/PVC Membranscheibe von ~280 µm Dicke (in einer symmetrischen Zelle) und für einen analogen Membranring von ~675 µm Durchmesser (in der spektropotentiometrischen Zelle) während dem Kationeninterferenzexperiment bei pH 12.7, beziehungsweise während der Rekonditionierung bei pH 3.9 (vgl. Pfeile in der Graphik).*

Die Werte der scheinbaren Diffusionskoeffizienten wurden durch Anpassen von Gl. 68 an die experimentellen Daten, die zwischen ~9 min und 24 h aufgenommen wurden, erhalten. In Messdaten, die bei < 9 min aufgenommen wurden, liegt der relevante Teil der Kurven zu nahe an den durch Streuungseffekte verfälschten Membranrändern und in den Daten die nach 24 h (nahe beim stationären Zustand) aufgenommen wurden, ist kaum noch

Information enthalten. Nebst A_l und D wurden auch die schwer bestimmbaren Ränder des Ringsegmentes (definiert durch $l/2$ und den Mittelpunkt des betrachteten Segments) als anzupassende Parameter in die Berechnungen einbezogen. Damit wurde die Länge des relevanten Diffusionspfades l bestimmt zu 675 ± 55 μm. Die verschiedenen Berechnungen ergaben scheinbare Diffusionskoeffizienten von $(0.72 \pm 0.31) \times 10^{-8}\,cm^2\,s^{-1}$ (SD, $n = 8$) für die protonierte, und $(1.11 \pm 0.25) \times 10^{-8}\ cm^2\ s^{-1}$ (SD, $n = 8$) für die unprotonierte Form des Chromoionophors (berechnete Kurven in Fig. 24a,b). Da die Kurven der Rekonditionierungs-experimente stärker "verrauscht" waren, wurden diese nicht für die Berechnungen benutzt, jedoch wurden mit den aus den Kationen-Interferenz-Experimenten gewonnenen scheinbaren Diffusionskoeffizienten theoretische Profile berechnet und zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt (Fig. 25a,b). Die gefundenen Werte für die scheinbaren Diffusionskoeffizienten sind ähnlich wie derjenige, der für die freie Diffusion des Chromoionophors gefunden worden war (vgl. Fig. 23). Daraus lässt sich schliessen, dass innerhalb der Membran auch das Proton ausschliesslich in Form des protonierten Ionophors transportiert wird und sich nicht über einen speziellen Mechanismus fortbewegt (vgl. "Hopping"-Mechanismus in Wasser). Analoge Experimente wurden mit Na^+, K^+ und Cs^+ als Störionen und mit veränderten KTFPB/Ionophor-Verhältnissen durchgeführt. Die daraus ermittelten mittleren scheinbaren Diffusionskoeffizienten stimmten innerhalb des experimentellen Fehlers je mit den hier gezeigten überein.

Die genauere Betrachtung der obenstehenden Figuren zeigt, dass die theoretisch berechneten Kurven mit den gemessenen für die unprotonierte Form des Chromoionophors sehr gut übereinstimmen (Fig. 24b, 25b). Für die geladene Spezies CH^+ stimmen die theoretischen und die experimentellen Kurven zu Beginn der Experimente ebenfalls noch sehr gut überein (Fig. 24a; $t \leq 1$ h 25 min). Zu späteren Zeitpunkten des Interferenzexperiments zeigten sich systematische Abweichungen zwischen den experimentellen und den theoretischen Daten (Fig. 24a; $t > 1$ h 25 min); ebenso zeigten sich Abweichungen zu Beginn des Rekonditionierungs-Experimentes (Fig. 25b). Dies dürfte ein Hinweis auf Abweichungen des realen Verhaltens des ISE-Systems vom hier gewählten einfachen Modell (Gl. 68) sein. Wie zuvor bereits die allgemeine ISE Beschreibung (siehe Kapitel 9), lassen diese experimentellen Resultate vermuten, dass die geladenen CH^+ tatsächlich nicht frei diffundieren können, wie hier stark vereinfachend angenommen worden war.

Interpretation der zeitabhängigen Potentialkurven. Für zwei Membranen identischer Zusammensetzung, aber verschiedener Dicke (l) zeigt Fig. 26 den zeitlichen Potentialverlauf nach einer plötzlichen pH-Änderung der Messlösung von 3.9 auf 12.7 bei gleichbleibendem Störionen-Hintergrund von 0.1 M Na^+. Beide Ansprechkurven zeigten nach dem pH-Sprung anfänglich eine Art *Überschiessen* der Funktion. Bei einer Dicke von $l \approx 280$ μm wurde nach einem Potentialsprung von -255 mV anfänglich eine kurze, scheinbar konstante Phase beobachtet, dann erfolgte während ca. 13 h ein Zurückdriften des Potentials um insgesamt +25.3 mV bis sich das Potential zuletzt stabilisierte. Bei einer Dicke von $l \approx$ 675 μm wurde nach einem Potentialsprung von -260 mV und der kurzen, scheinbar konstanten Anfangsphase während ca. 75 h ein Zurückdriften des Potentials um insgesamt +24.2 mV beobachtet, bis ein konstantes Potential erreicht wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Rekonditionierung der Membranen beobachtet. Auf einen Potentialsprung von ~250 mV folgte eine langsame Drift zurück auf den Anfangswert, der bei symmetrischer Konditionierung vor Beginn des Experimentes gemessen worden war. Die dazu nötige Zeit war etwa gleich lang wie für das Vorwärtsexperiment. Diese beobachteten Driftzeiten stimmen mit den Zeiten überein, die bei den optischen Messungen für das Erreichen des stationären Zustands benötigt wurden (vgl. Fig. 24a,b). Diese Langzeitdrifts wurden im Verlauf dieser Experimente erstmals systematisch beobachtet. Dass ein enger Zusammenhang zwischen den dynamischen Diffusionsprozessen innerhalb der Membran und ihrer Umgebung und den beobachteten Potentialdrifts bestehen muss, wird durch die Tatsache erhärtet, dass der Zusammenhang zwischen der Membrandicke und der zum Erreichen eines stationären Zustands nötigen Zeit quadratisch sein sollte (siehe Gl. 68), was im vorliegenden Fall annähernd erfüllt ist.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die theoretisch voraussagbaren dynamischen Transportprozesse und Konzentrationsgradienten innerhalb von ionenselektiven Flüssigmembranen tatsächlich existieren. Es konnten zeitlich ändernde Konzentrationsprofile innerhalb der Membranen sichtbar gemacht und gleichzeitig auftretenden, Potential-änderungen zugeordnet werden. Diese Prozesse können nur mit dynamischen Modellen

vollständig erklärt werden (siehe Kapitel 9 und 10). Die mit Hilfe von auf stationären Zuständen basierenden Modellen vorausgesagbaren stationären Membranzustände existieren zwar, sie werden aber in üblichen Membranen erst nach sehr langer Zeit - in der Regel frühestens nach mehrere Stunden - erreicht (vgl. auch Kapitel 7 - 10).

14. Durch Koextraktion induzierte Flüsse

Zum Nachweis von Konzentrationsgradienten und Flüssen, die in ISE-Membranen in Koextraktionssituationen zu erwarten sind, wurden spektropotentiometrische Untersuchungsmethoden angewendet. Damit wurden durch saure Lösungen induzierte, zeitabhängige Prozesse in H^+-selektiven Membranen untersucht. Es wurden rasche Prozesse und unübliche, scheinbar nichtlineare Konzentrationsprofile im stationären Zustand gefunden. Sie konnten mit der Extraktion und Diffusion von Säure aus der Probe in und durch die Membran erklärt werden. Langzeit-Potentialdrifts entsprechender Elektroden wurden beobachtet und mit den Transportprozessen in Verbindung gebracht.

Flüssigmembranen mit einem H^+-selektiven Chromoionophor und einem zusätzlichen kationenselektiven Ionophor werden weit verbreitet als kationenselektive Optoden eingesetzt [24, 25]. Membranen mit H^+-selektivem Chromoionophor ohne zusätzlichen Ionophor werden häufig in pH-Elektroden [89] oder anionenselektiven Optoden verwendet [90]. Da eine der Voraussetzungen für Nernstsches Ansprechverhalten einer ISE das Vorliegen von probenunabhängigen Ionenaktivitäten innerhalb der Membran ist, Optoden hingegen Konzentrationsänderungen in der Membran messen, sind die Messbereiche von pH-Elektroden und Anionen-Optoden einander komplementär [80]. Die potentiometrischen und die optischen Ansprechfunktionen können somit in Zusammenhang gebracht werden [60]: Für dieselbe Membran entspricht die obere potentiometrische Nachweisgrenze der unteren Nachweisgrenze einer entsprechenden Optode. Oberhalb dieser Konzentration werden Koextraktionsprozesse dominant. Da die Selektivität einer solchen Anionen-Optode hauptsächlich von der Lipophilie der Anionen abhängt, folgt sie üblicherweise einer Hofmeister-Reihe [90]. Analog setzt unterhalb der unteren Nachweisgrenze einer kationenselektiven ISE ein Ionenaustauschprozess ein, der unter anderem von der Lipophilie der Störionen abhängt [91]. Ein wichtiger Unterschied zwischen den genannten Ansprechmechanismen ist, dass in Anionen-Optoden keine lipophilen Anionentauscher-Zentren (so genannte *Sites*) vorhanden sein müssen, während in ISE-Membranen zumindest ein gewisser Anteil solcher Sites vorhanden sein muss.

Die weiter oben beschriebene Spektropotentiometrie-Methode wurde hier angewendet um Membranprozesse im Koextraktionsbereich zu untersuchen. Verwendet wurden dazu Membranen, die einen H^+-selektiven Chromoionophor enthielten und Lösungen mit tiefen pH-Werten ausgesetzt wurden.

EXPERIMENTE

Reagenzien. Poly(vinylchlorid) (PVC), 2-Nitrophenyl-octylether (oNPOE) und der H^+-selektive Chromoionophor *N,N*-Diethyl-5-(octadecanoylimino)-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-9-amin (ETH 5294) waren *Selectophore*® von Fluka AG, CH-9471 Buchs. Das für das Giessen der Membranen benutzte Tetrahydrofuran (Fluka) und alle übrigen Reagenzien zur Herstellung der benötigten Lösungen waren *Analytical Grade* (Merck KGaA, D-64293 Darmstadt und Fluka AG, CH-9471 Buchs) und wurden ohne zusätzliche Behandlung verwendet. Die Synthese des H^+-Chromoionophors *N,N*-Diethyl-5-[(2-octyleicosanoyl) imino]-5*H*-benzo[*a*]phenoxazin-9-amin (ETH 2458) wurde bereits früher beschrieben [66].

Membranen. Die Membranen wurden gemäss der Methode von *Craggs et al.* hergestellt [68]. Um weichgemachte PVC-Membranen (2:1 Gewichtsanteile) zu erhalten, die in einem Bereich arbeiten in dem das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist, wurde eine Konzentration des Ionophors (0.15 Gew.%, 2.6 mmol kg^{-1}) gewählt, die damit etwas von der in traditionellen Membranen verwendeten Konzentration abwich. Die Optoden-Filme enthielten 7.7 mmol kg^{-1} Chromoionophore, um genügend hohe Absorptionswerte zu liefern. Um analoge experimentelle Bedingungen zu schaffen für die Optoden- und die ISE-Messungen, wurde den Membranen kein lipophiles Salz zugefügt. Der kleine Anteil an anionischen Sites, die in PVC als Verunreinigungen enthalten sind (70-200 μmol kg^{-1}) [92, 93] ist zwar nicht optimal [60], aber bereits ausreichend für das Funktionieren einer ISE. Mit Ausnahme der Optoden-Filme (siehe unten) waren die verwendeten Membranen ca. 200-300 μm dick. Die beobachteten Ringmembran-Segmente hatten einen Durchmesser von ca. 650 μm.

Spektropotentiometrisches Imaging. Es wurde die in Kapitel 13 beschriebene spektropotentiometrische Imaging Technik und die zugehörige Einrichtung verwendet.

Potentiometrische Messungen mit Makroelektroden und in symmetrischen Transportzellen. Die Membranen wurden zur Aufzeichnung ihrer pH-Ansprechkurven in Philips IS 561 Flüssigmembran-Elektrodenkörper (Möller Glasbläserei, CH-8050 Zürich, Schweiz) eingesetzt. Britton-Robinson Pufferlösungen mit konstantem Chlorid- oder Nitrat-Hintergrund (0.2 M) wurden mit 1 M NaOH titriert. Die pH-Ansprechfunktion im sauren Bereich wurde durch Titrieren von 100 mL 0.1 M Chlorid- oder Nitrat-Lösungen (0.005 M Citrat, pH 7.5) mit 0.1 M HCl oder HNO_3 mit je 0.1 M NaCl oder $NaNO_3$ als Hintergrundelektrolyt gemessen. Als Referenzelektrode wurde eine "Free-flowing Double-Junction" Referenzelektrode verwendet [69]. Der pH der Messlösung wurde während den Titrationen simultan mit einer Philips Glaselektrode (Model GA 110) aufgezeichnet.

Optoden-Messungen. Ein Membrancocktail mit derselben Zusammensetzung wie für die ISE-Membranen wurden mit einem "Spin-on Gerät" bei einer Rotationsfrequenz von 800 min^{-1} auf die Oberfläche zweier zuvor silanisierter Quarzplatten gesponnen. Die mit einem ~3-5 μm dicken Membranfilm beschichteten Quarzscheiben wurden in eine Durchfluss-Optodenzelle eingebaut [94]. Lösungen von 0.1 M KCl, KNO_3 und $NaClO_4$ mit verschiedenen pH-Werten (2 x 10^{-3} M Citrat oder 5 x 10^{-3} M Tris-HCl Puffer) wurden mit einer Watson Merlow Pumpe (Model 202F) bei einer Durchflussrate von 1.43 mL/min durch die Zelle gepumpt. Die Absorption wurde jeweils bis zur vollständigen Äquilibrierung der Membranen aufgezeichnet. Bei jeder Konzentration wurde ein Wellenlängen-Scan mit einem Unicam UV 4 Spectrophotometer mit Vision 3.0 Software durchgeführt. Es wurde speziell darauf geachtet, Luftkontakt der Membran während der Messung zu verhindern, um optische Schwankungen zu vermeiden.

RESULTATE UND DISKUSSION

Die spektropotentiometrische Imaging-Methode erlaubt Echtzeit-Beobachtungen von zeitabhängigen Konzentrationsänderungen in Flüssigmembranen. Damit wurden unter Koextraktionsbedingungen kinetische Studien an ionenselektiven Elektroden- und Optodenmembranen, die einen H^+-selektiven Chromoionophor enthielten, durchgeführt. Die dabei auftretenden Säure-Koextraktions-Prozesse wurden quantifiziert. Die Experimente lieferten wertvolle Erkenntnisse zur Bedeutung von Koextraktions- und Diffusionsprozessen und über die Funktionsmechanismen von Flüssigmembranelektroden. Gemäss dem allgemeinen Verständnis der Funktionsweise ionenselektiver Elektroden, kann für eine ISE nur solange eine Nernstsche Ansprechfunktion erwartet werden, als sich die Konzentration des Messions im Grenzflächenbereich der Membran nicht signifikant ändert. Folglich müssen Experimente bei Konzentrationen oberhalb der oberen Nachweisgrenze durchgeführt werden, um signifikante, zeitabhängige Konzentrationsgradienten und -flüsse in der Membran zu induzieren. Andererseits muss das gesamte Innere einer Optodenmembran nach jeder Änderung der Messlösung komplett mit der Lösung äqulibriert werden, damit eine brauchbare optische Information erhalten wird. In dieser Versuchsserie wurden Koextraktionssysteme untersucht, bei denen eine optische Signaländerung beobachtbar ist und deshalb die Anionenkonzentration oberhalb der oberen Nachweisgrenze einer ISE liegt. Wenn in der organischen Phase einer Flüssigmembranelektrode Ionenaustauscherzentren fehlen und ein neutraler H^+-selektiver Chromoionophor C enthalten ist, hat die Membran die Tendenz, die Säure HA aus der kontaktierenden wässrigen Lösung gemäss dem folgenden Gleichgewicht zu extrahieren:

$$H^+(aq) + A^-(aq) + C(org) \overset{K_{coex}}{\rightleftharpoons} A^-(org) + CH^+(org) \qquad (69)$$

Dabei bedeuten (aq) und (org), dass sich die entsprechende Spezies in der wässrigen, resp. in der organischen Phase befindet. K_{coex} ist die Koextraktions-Gleichgewichtskonstante für den beschriebenen Prozess. Die Menge koextrahierter Säure steigt mit abnehmendem pH-Wert und zunehmender Anionen-Aktivität (a_{A^-}) oder Lipophilie des Anions A^- sowie durch eine höhere Konzentration oder Basizität des Chromoionophors. Die Selektivitätssequenz eines solchen Sensors ist durch die relative Lipophilie der Anionen gegeben und folgt damit

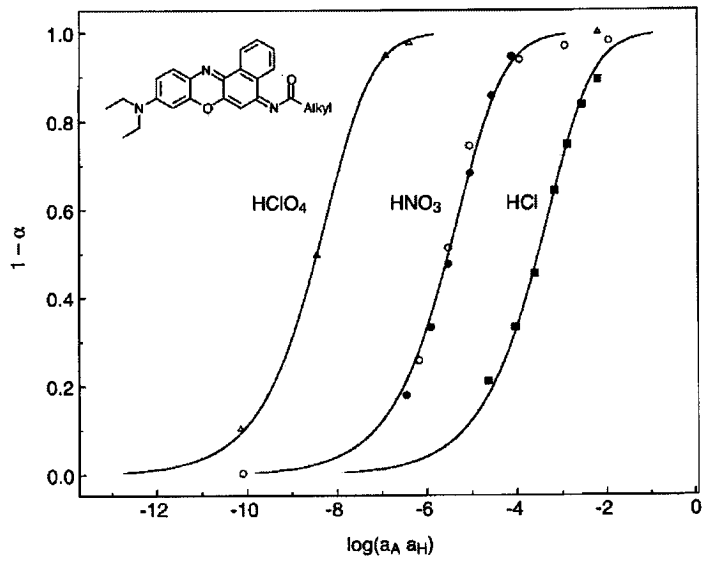
typischerweise der so genannten Hofmeister-Reihe. Vor einiger Zeit wurde bereits vorgeschlagen, ein entsprechendes System zur Konstruktion von optischen Anionen-selektiven Sensoren zu benutzen. Für die Beschreibung der Ansprechfunktion führt man (1-α) als Konzentration des protonierten Ionophors relativ zu seiner Totalkonzentration C_T ein [95, 96]. Dieser Parameter ist der Änderung der Absorption des verwendeten optischen Sensor-Films direkt proportional:

$$\frac{[CH^+]}{C_T} = 1 - \alpha = \frac{A - A_D}{A_P - A_D} \qquad (70)$$

Dabei bedeuten A die Absorption bei einem gegebenen Gleichgewichtszustand, A_D und A_P die Absorption bei völlig deprotoniertem bzw. bei völlig protoniertem Chromoionophor, jeweils bei derselben Wellenlänge gemessen. Diese Beziehung, kombiniert mit der Bedingung, dass aus Elektroneutralitätsgründen die Konzentrationen der extrahierten Anionen und des protonierten Chromoionophors gleich gross sein müssen, wird in die Koextraktions-Gleichgewichts-Gleichung eingesetzt und liefert:

$$a_{A^-} a_{H^+} = \frac{(1 - \alpha)^2 C_T}{\alpha K_{coex}} \qquad (71)$$

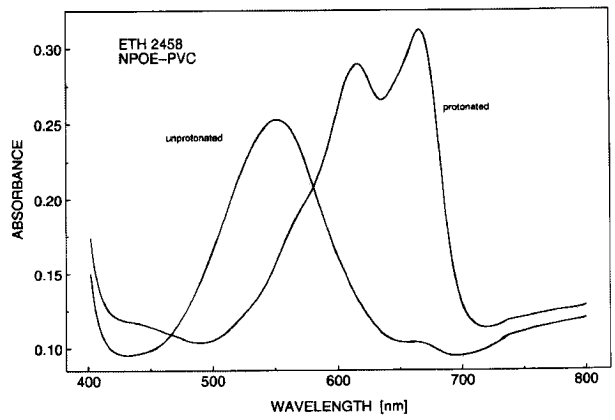
Gl. 71 kann damit zur Beschreibung des optischen Ansprechverhaltens eines Säure-Koextraktionssensors auf der Basis eines neutralen Chromoionophors benutzt werden.



Figur 27 : *Optodenfunktionen eines ~2 µm dicken oNPOE-PVC-Films mit einem lipophilen, H^+-selektiven Chromoionophor in verschiedenen sauren Lösungen. Leere Symbole stehen für eine Messung mit ETH 5294 als Chromoionophor (Alkyl = Octadecyl); ausgefüllte Symbole stehen für ETH 2458 (Alky = 2-Octyleicosanyl). Die beiden Verbindungen haben ungefähr die gleiche Basizität aber eine unterschiedliche Lipophilie [66]. Durchgezogene Linien wurden mit Gl. 71 berechnet. Die extrahierten Anionen werden in der Membranphase nicht komplexiert. Die Selektivität des Sensors gegenüber den einzelnen Ionen folgt somit der Hofmeister-Reihe.*

Fig. 27 zeigt eine Serie von Experimenten mit dünnen oNPOE-PVC-Filmen, die entweder ETH 5294 (leere Symbole) oder ETH 2458 (ausgefüllte Symbole) als neutralen H^+-Chromoionophor enthielten. Das VIS-Spektrum des unprotonierten und des protonierten Chromoionophors ETH 2458 ist in Fig. 28 dargestellt. Die beiden Verbindungen haben ungefähr die gleiche Basizität, sind aber unterschiedlich lipophil [66]. Dies wird bestätigt durch die zwei Messungen mit HNO_3, welche fast perfekt übereinstimmen. Die durchgezogenen Linien wurden berechnet mit Gl. 71 und C_T = 0.0077 mol kg^{-1} sowie mit

log K_{coex} = 1.12 (für HCl), resp. 3.10 (für HNO_3) und 6.02 (für $HClO_4$). Die Experimente verdeutlichen, dass die zugrunde liegenden Koextraktionsprozesse mit dem gewählten Modell recht genau beschrieben werden können. Gemäss Theorie [95, 96], können aus den Koextraktionskonstanten direkt die Selektivitätskoeffizienten abgeleitet werden. Die gefundenen Werte von log K^{opt}_{Cl, NO_3} = 1.98 und log K^{opt}_{Cl, ClO_4} = 4.90 stimmen sehr gut mit den Werten überein, die für ISE gefunden worden waren [97].



Figur 28 : *Spektren des unprotonierten und des protonierten Chromoionophors ETH 2458 in einem dünnen oNPOE-PVC Film, wie er für Optoden-Messungen (Fig. 27) verwendet wird. Die entsprechenden Spektren für ETH 5294 sind praktisch identisch.*

Es wurde beobachtet, das ETH 5294 enthaltende Optoden in HCl-Lösungen Chromoionophor verlieren. Mit weichgemachtem, hydroxyliertem PVC konnte die Lebenszeit solcher Sensoren erhöht werden [90]. Verglichen mit den hier dargestellten Resultaten, hatten solche Sensoren jedoch eine reduzierte Selektiviät für lipophile Ionen gegenüber Chlorid. Dies ist in Analogie zum Einfluss höherer Alkohole auf die Selektivität von Ionentauscher-Membranen [98]. Der Verlust von Chromoionophor aus dünnen Optodenfilmen konnte durch die Verwendung des lipophileren Chromoionophors ETH 2458 vermieden werden. Mit dickeren Membranen, wie sie für die spektropotentiometrischen

Imaging-Experimente verwendet wurden, ist der Einfluss von Chromoionophor-Verlust üblicherweise vernachlässigbar.

Mit Hilfe der Optoden-Messungen wurden die notwendigen experimentellen Bedingungen abgeschätzt, um nach einem Lösungswechsel eine möglichst vollständige Umkonditionierung im Oberflächenbereich der Membran zu erreichen. Solange sich die Elektrode ideal pH-selektiv verhält, muss die Elektrolyt-Koextraktion aus der Messlösung in die Membran relativ zu der darin vorhandenen geringen Menge an anionischen Zentren vernachlässigbar sein. Dies entspricht für Cl^- dem Bereich in Fig. 27, wo $(1 - \alpha) \approx 0$ ($a_{Cl}a_H < 10^{-6}$). Andererseits wird bei maximaler Elektrolyt-Koextraktion der Chromoionophor in der Grenzschicht der Membran vollständig protoniert, so dass die Elektrode ihre Protonon-Selektivität verliert und ideal Anionen-selektiv wird. Dies wird für Cl^- bei $a_{Cl}a_H > 10^{-2}$ erfüllt, wo $(1 - \alpha) \approx 1$ ist (vgl. Fig. 27). Dazwischen befindet sich der Übergangsbereich, in dem eine pH- oder Cl^--selektive Optode arbeitet.

Durch saure Probenlösungen induzierte Diffusionsprozesse wurden mit der spektropotentiometrischen Imaging-Technik unter drei verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht:

(1) Experimentelle "Simulation" einer Optodenmembran oder einer festkontaktierten ISE-Membran, bei der auf der einen Seite der Membran kein Elektrolyt vorhanden ist. Dazu wurde die eine Probenkammer permanent mit trockener Luft gespült, während durch die andere Kammer wässrige Lösungen gepumpt wurden (vgl. *Experiment 1*).

(2) Symmetrische Situation, wobei stets dieselbe Lösung durch beide Probenkammern beidseits der Membran gepumpt wurde. Das Experiment wurde durchgeführt, weil die dabei auftretenden Konzentrationsprofile theoretisch leicht beschrieben und damit berechnet werden können, und da auf diese Weise Fehler in der nicht genau bestimmbaren Position der Membranränder bei der Berechnungen der Diffusionskoeffizienten weniger stark ins Gewicht fallen (vgl. *Experiment 2*).

(3) Experimentelle "Simulation" einer ISE-Membran unter Koextraktionsbedingungen, wobei die eine Probenkammer eine Lösung enthält, die nur in vernachlässigbarem Ausmass Elektrolyt-Koextraktion bewirkt, während die Lösung in der anderen Kammer nach der Konditionierung mit derselben Lösung abrupt geändert wird, sodass der Chromoionophor im Grenzflächenbereich der Membran möglichst vollständig protoniert wird und in der Folge signifikante Koextraktions-induzierte Prozesse ausgelöst werden. Soweit möglich wurden während dem Experiment gleichzeitig mit den optischen Messungen auch die auftretenden Potentialverläufe aufgezeichnet (vgl. *Experiment 3*).

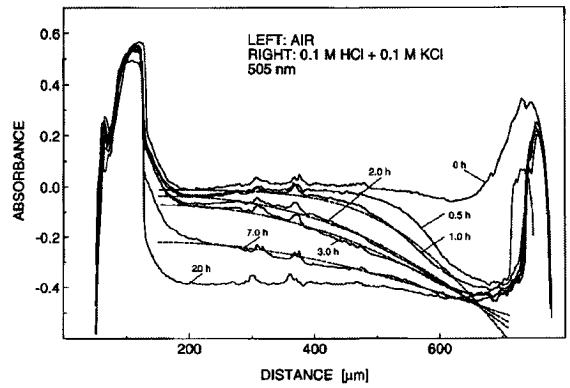
Zeitabhängige Absorptionsprofile der protonierten und unprotonierten Form von ETH 5294 wurden zur Bestimmung von scheinbaren Diffusionskoeffizienten verwendet. Die Diffusionskoeffizienten sind hier nicht nur wegen der Kopplung geladener Teilchen über das elektrische Feld so genannte *scheinbare Diffusionskoeffizienten*, sondern zusätzlich auch, weil die beobachtbaren Konzentrationsprofile der Chromoionophor-Spezies durch die Diffusion des Chromoionophors selber, die Diffusion der koextrahierten Säure oder durch gleichzeitig diffundierenden Chromoionophor und Säure induziert werden können. Es lässt sich daher noch nicht a priori erkennen, welcher Prozess dominiert. Diffusionsgleichungen, die den experimentellen Bedingungen **1** und **2** unter der Annahme eines schnellen Austauschgleichgewichtes an der Membran/Probe-Grenzfläche gerecht werden, sind aus der Literatur bekannt [74]:

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n+1} \times \exp\{-D^*(2n+1)^2\pi^2 t/4l^2\}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2l} \qquad (72)$$

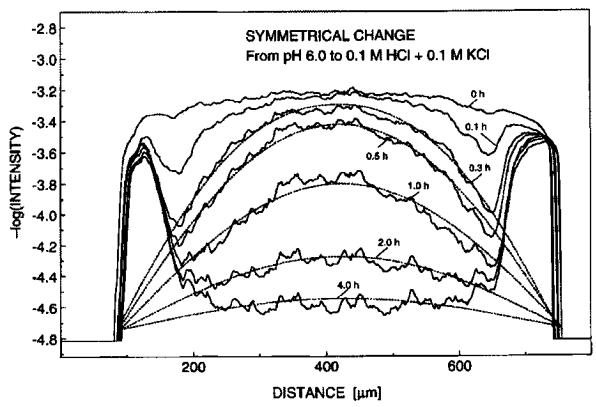
wobei D^* der scheinbare, direkt beobachtete Diffusionskoeffizient ist, und c_0 und c_1 die Konzentrationen der beobachtbaren, diffundierenden Spezies in der Membran zur Zeit $t < 0$, resp. nach Erreichen eines neuen Gleichgewichts ($t = \infty$) sind; l ist die Dicke der Membran in *Experiment 1* ($0 < x < l$; Fig. 29), resp. der Abstand von der Membranmitte in *Experiment 2* ($-l < x < l$; Fig. 30).

Bei 700 nm werden durch Wassertröpfchen in der Membran verursachte Lichtstreuungseffekte sichtbar [88]. Die bei dieser Wellenlänge aufgenommenen Bilder zeigten, dass die Wassertröpfchenbildung in den durchgeführten Koextraktionsexperimenten vernachlässigbar war. Die übrigen experimentellen Bedingungen wurden so gewählt, dass das Lambert-Beersche Gesetz während den Messungen stets erfüllt blieb und somit aus den ermittelten Absorptionswerten die in Gl. 72 eingehenden Konzentrationen berechnet werden konnten (siehe vorangehendes Kapitel).

Experiment 1. Zeitabhängige Konzentrationsprofile des unprotonierten H^+-Chromoionophors ETH 5294 in einer Membran, die auf der linken Seite nur mit Luft kontaktiert wurde, sind in Fig. 29 dargestellt. Bei $t = 0$ wurde die wässrige Lösung mit pH 6 und 0.1M NaCl auf der rechten Seite der Membran gegen eine Lösung von 0.1 M HCl + 0.1 M NaCl ausgetauscht. Wie aus Fig. 27 entnommen werden kann, liegt der Chromoionophor unter diesen Bedingungen in der Membranphase gerade knapp vollständig protoniert vor (log $a_{Cl}a_H \approx -1.7$). Durch Anpassen von Gl. 72 an die bei 505 nm aufgenommenen Absorptions-, resp. die korrespondierenden Konzentrationsprofile, konnte ein scheinbarer Diffusionskoeffizient von $D^* = (3.8 \pm 0.3) \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1} (SD, n = 6) bestimmt werden (theoretisch berechnete Kurven sind in Fig. 29 gestrichelt eingezeichnet). Dabei muss bemerkt werden, dass die berechneten Werte stark von der eingesetzten Membrandicke l abhängig sind, welche wegen Beeinträchtigungen der Absorption in der Nähe des Membranrandes, verursacht durch Unebenheiten der Membranoberfläche und Lichtstreuungseffekte im Grenzflächenbereich, nicht exakt zu bestimmen ist. Zudem ist die Dicke einer Membran während eines Experiments nicht zwingend konstant, da die weichen Flüssigmembranen, abhängig von der Art und Menge der darin enthaltenen Komponenten, in einem gewissen Ausmass schwellen oder schrumpfen können. Allenfalls lässt sich in den Kurven auch eine undeutliche, von rechts nach links wandernde Front von total protoniertem Chromoionophor erkennen. Setzt man zur theoretischen Berechnung der Kurven Werte zwischen 2×10^{-8} cm^2 s^{-1} und 8×10^{-8} cm^2 s^{-1} ein, so ergeben sich keine allzu dramatischen Abweichungen von den gemessenen Kurven. Aus diesem Grund wurde die eindeutigere experimentelle Situation **2** gewählt, wo durch die veränderte Geometrie die berechneten Werte schärfer bestimmt sind (Fig. 30).



Figur 29 : *Experimentelle, zeitabhängige Absorptionsprofile des unprotonierten H^+-Chromoionophors ETH 5294, aufgenommen bei 505 nm in einer ~650µm dicken Ringmembran. Die linke Seite ist in Kontakt mit trockener Luft; auf der rechten Seite wurde die kontaktiere Elektrolytlösung (0.1 M NaCl, pH 6.0) bei t = 0 gegen 0.1 M HCl + 0.1 M NaCl ausgetauscht. Gestrichelte Linien wurden mit Hilfe von Gl. 72 berechnet.*



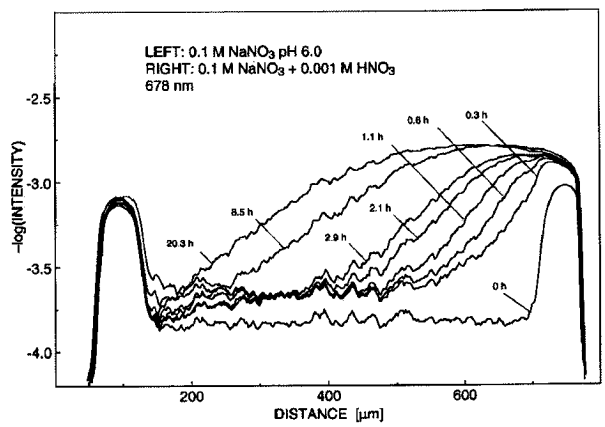
Figur 30 : *Experimentelle, zeitabhängige Absorptionsprofile des unprotonierten H^+-Chromoionophors ETH 5294, aufgenommen bei 505 nm in einer ~650µm dicken Ringmembran. Identische Lösungen (0.1 M NaCl, pH 6.0) beidseits der Membran wurden bei t = 0 gegen Lösungen von 0.1 M HCl + 0.1 M NaCl ausgewechselt. Gestrichelte Linien wurden mit Hilfe von Gl. 72 berechnet.*

Experiment 2. Im beschriebenen symmetrischen Fall wurde eine Membran mit zwei identischen Lösungen (0.1 M NaCl, pH 6.0) beidseits der Membran konditioniert. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurden die beiden Lösungen simultan gegen eine Lösung von 0.1 M HCl und 0.1 M NaCl ausgetauscht, so dass der Chromoionophor in beiden Membrangrenzflächenschichten protoniert wurde. Auch dieser Prozess wird mit Gl. 72 beschrieben, es muss lediglich die Membrandicke l durch $2l$ ersetzt werden [74]. Durch Anpassen von Gl. 72 an die gewonnenen Daten wurde ein scheinbarer Diffusionskoeffizient von $D^* = (9.1 \pm 1.3) \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1} (SD, n = 5) erhalten. Die entsprechenden theoretisch berechneten Kurven sind in Fig. 30 als gestrichelte Linien dargestellt. Der erhaltene experimentelle Wert für den scheinbaren Diffusionskoeffizienten ist um eine Grössenordnung grösser als diejenigen, die für den pH-selektiven Chromoionophor ETH 5294 (1.1×10^{-8} cm^2 s^{-1}) [41] bzw. ETH 2439 [1] (unprotoniert: $(0.72 \pm 0.31) \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1}; protoniert: $(1.11 \pm 0.25) \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1}) in DOS-PVC-Membranen bestimmt worden waren. Auch die Werte für eine Reihe anderer Ionophore in verschieden weichgemachten Membranen waren deutlich kleiner (5×10^{-9} cm^2 s^{-1} bis 5×10^{-8} cm^2 s^{-1}) [75-77]. Der hier gefundene hohe Wert weist darauf hin, dass möglicherweise nicht nur die Diffusion des beobachteten Chromoionophors eine Rolle spielt, sondern dass gleichzeitig allenfalls auch die beweglichere Säure HX in irgendeiner Form durch die Membran diffundiert.

Ähnlich grosse Diffusionskoeffizienten von ca. 1.5×10^{-7} cm^2 s^{-1} sind bereits von *Nahir und Buck* für Tridodecylamin in PVC/DOS-Membranen bei pH 5 während der Untersuchung von zeitabhängigen Stromverläufen nach einem Potentialsprung beobachtet worden [99]. Trotz den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen könnten die hohen Werte der Diffusionskoeffizienten auf denselben Ursachen beruhen (siehe weiter unten).

Experiment 3. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Experiment, werden hier experimentell klassische H^+-selektive ISE "simuliert", die auf der Innenseite der Membran mit pH-gepufferten Lösungen kontaktiert sind, die höchstens ein geringes Ausmass an Koextraktion bewirken. Die massive Koextraktion von HX auf der Probenseite der Membran führt daher schliesslich zu einem stationären Konzentrationsprofil in der Membran, wobei der Elektrolyt HX kontinuierlich durch die Membran in Richtung innere Lösung transportiert wird. Die Resultate eines Experiments, bei dem die Probenlösung bei $t = 0$ von 0.1 M KNO_3, pH 6 zu 0.1 M KNO_3, pH 3, geändert wurde, sind in Fig. 31 gezeigt. Der Chromoionophor

wird bei $t > 0$ auf der Probenseite der Membran nahezu vollständig protoniert, bleibt aber auf der Innenseite der Membran durch den konstant höher gehaltenen pH der Referenzlösung nahezu vollständig deprotoniert (siehe Fig. 27). Überraschenderweise waren die Konzentrationsprofile im stationären Zustand (nach 20.3 h) nicht durchgehend linear. Stattdessen wurde auf der Probenseite der Membran ein grösserer Bereich mit vollständig protoniertem Chromoionophor beobachtet. Nach 20.3 h erstreckte sich dieser Bereich beinahe bis zur Mitte der Membran. In der linken Membranhälfte fiel die Konzentration des protonierten Chromoionophors dann bis zum Rand hin gegen annähernd Null ab, d.h. bis auf einen Wert, der einer Membran im Gleichgewicht mit einer Lösung von pH 6.0, 0.1 M KNO_3 entspricht.



Figur 31 : *Experimentelle, zeitabhängige Absorptionsprofile des protonierten H^+-Chromoionophors ETH 5294, aufgenommen bei 678 nm in einer ~650µm dicken Ringmembran. Die linke Seite ist in Kontakt mit einer Lösung von 0.1 M $NaNO_3$, pH 6.0; auf der rechten Seite wurde die Konzentration der Elektrolytlösung bei $t = 0$ von 0.1 M $NaNO_3$, pH 6.0 zu 0.001 M HNO_3 + 0.1 M $NaNO_3$ geändert.*

Ein vergleichbares Experiment mit 0.1 M HCl + 0.1 M KCl als Probenlösung zeigte im stationären Zustand ein ähnliches Konzentrationsprofil.

Nichtlineare Konzentrationsprofile im stationären Zustand können durch einen einfachen Diffusionsprozess, wie er bisher vorausgesetzt worden war, nicht erklärt werden. Eine plausible Erklärung liefert die Annahme, dass nicht die Extraktion von Protonen durch den Chromoionophor und die damit einhergehende Koextraktion von Anionen aus der Probenlösung und die gemeinsame Diffusion von CH^+ und X^- der dominierende Transport-Mechanismus durch die Membran ist, sondern dass zusätzlich die Säure HX bei den gewählten Konzentrationen in einem signifikanten Ausmass in die Membran gelangt. Ist die Protonierungsgleichgewichtskonstante für CH^+ in der Membran genügend gross im Vergleich zur Assoziationsgleichgewichtskonstanten von HX, so werden anfänglich sämtliche Protonen der in die Membran eingedrungenen Säure durch den Chromoionophor C sofort gebunden. Solange das Gleichgewicht in der Nähe von $C \approx CH^+$ liegt, wirkt C als Puffer für das H^+ der Säure in der Membran. Bei weiterer Extraktion der Säure wird C solange verbraucht, bis seine Konzentration gegen Null strebt, resp. sich ein durch das herrschende Gleichgewicht gegebener Wert eingestellt hat. Wird sämtliches C aufgebraucht, kann die Konzentration der Säure unabhängig vom Chromoionophorgleichgewicht weiter erhöht werden. Ist ausserdem die Säure in der Membranphase insgesamt mobiler als das CH^+-X^--Paar, so pflanzt sich dieser Prozess quer durch die Membran fort, sodass der Transport der Säure zu verschiedenen Zeiten des Prozesses in unterschiedlichen Bereichen der Membran auf verschiedenen Pfaden erfolgt. Die totale Konzentration von HX (HX_t = HX + H^+ + CH^+) kann jedoch stets dargestellt werden als ein theoretisches Profil der Summe HX_t.

$$HX + C^\circ \overset{K1}{\rightleftarrows} H^+ + X^- + C^\circ \overset{K2}{\rightleftarrows} CH^+ + X^- \qquad (73)$$

Der Prozess kann durch die oben stehenden gekoppelten Gleichgewichte (Gl. 73) beschrieben werden. Ob die Säure effektiv in Form von HX oder H^+ + X^- in die Membran gelangt, ist unbekannt und beeinflusst obenstehendes Gleichgewicht nur, indem entweder HX und/oder H^+ + X^- in einem Austauschgleichgewicht mit der kontaktierenden wässrigen Lösung steht und somit direkt in K_{coex} eingeht. Der zweite Fall scheint wahrscheinlicher, da die vorliegenden starken Säuren in der wässrigen Phase vorwiegend dissoziiert vorliegen und da freie Ionen wahrscheinlich samt ihren Hydratationshüllen in die Membranphase extrahiert werden (siehe Kapitel 15). Nimmt man jedenfalls an, dass eine gewisse Menge Säure in die

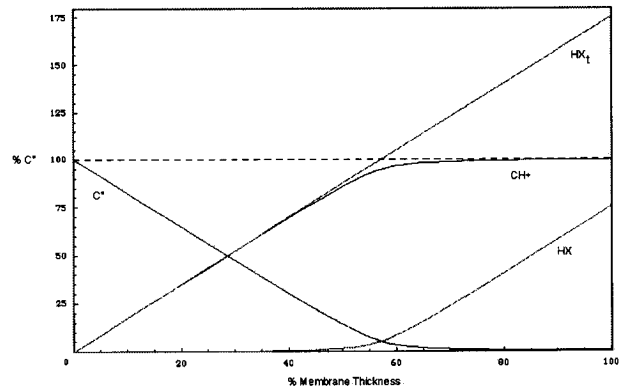
Membran gelange, so gilt das gekoppelte Gleichgewicht Gl. 73 in jedem Fall. Führt man dafür die Gleichgewichtskonstante K ein, lässt sich Gl. 73 auch ausdrücken als:

$$K = K1 \cdot K2 = \frac{[CH^+][X^-]}{[HX][C^\circ]} \qquad (74)$$

Nimmt man an, dass das freie H^+ in der Membran nur in vernachlässigbarer Menge vorhanden sei (Bedingung: $K1 < 1$; $K2 >> K1$) und schreibt für $HX_t = HX + X^-$, für $C_t = CH^+ + C^\circ$ und für $X^- = CH^+$, so erhält man durch Einsetzen in Gl. 74 folgende Lösung für $[CH^+]$:

$$[CH^+] = \frac{K \cdot (C_t - HX_t) - \sqrt{4 \cdot K \cdot C_t \cdot HX_t + K^2 \cdot (C_t - HX_t)^2}}{2 \cdot (K - 1)} \qquad (75)$$

Nimmt man nun an, das theoretische Profil der Summe HX_t zeige den sonst für eine einfache diffundierende Substanz üblichen Verlauf und falle im stationären Zustand schlussendlich linear ab in der Membran, so lassen sich Konzentrationsprofile berechnen, die den beobachteten sehr ähnlich sind (siehe Figuren 31 und 32).



Figur 32 : *Mit Gl. 75 theoretisch berechnete Konzentrationsprofile für den stationären Zustand, induziert durch das lineare Konzentrationsprofil von HX_t (log K = 2.5; $HX_t = 0$ (bei $x = 0$) und $HX_t = 1.75\ C_t$ (bei $x = l$).*

Alles in allem muss für das Auftreten von nichtlinearen Konzentrationsprofilen im stationären Zustand ein Überschuss an totaler Säure (HX_t) relativ zum vorhandenen Chromoionophor (C_t) in der Membran vorhanden sein und die überschüssige Säure muss, in welcher Form auch immer, insgesamt beweglicher sein als das CH^+-X^--Paar. Mit Werten von $HX_t \leq C_t$ ($x = l$) werden lineare Profile der gewohnten Art erhalten. Die Notwendigkeit von überschüssiger Säure für das Auftreten von nichtlinearen Profilen bedeutet, dass in den entsprechenden Fällen die Säure in diesen hohen Konzentrationsbereichen nahezu unabhängig vom in der Membran enthaltenen Chromoionophor in die organische Phase extrahiert werden muss, resp. dass die Konzentration der Säure in der wässrigen Phase oberhalb des durch K_{coex} definierten "Pufferbereichs" des Chromoionophor/Membran-Systems liegen muss. Die resultierende Konzentration von HX (resp. $H^+ + X^-$) in der Membran kann bei grossem K_2 trotz allem relativ klein sein, muss jedoch signifikant von Null verschieden sein. Wenn HX gegen Null strebt, resp. HX_t gegen C_t, dann rückt der "Knick" in der Kurve für CH^+ immer weiter gegen den rechten Membranrand und das Konzentrationsprofil geht schliesslich für genügend grosse K bei $HX_t \approx C_t$ in die gewohnte lineare Form über; darunter kann nicht mehr

sämtlicher Chromoionophor protoniert werden. Für K muss $log\ K >> 0$ gelten, um überhaupt geknickte Konzentrationsprofile beobachten zu können. Wird K sehr gross, so wird der Knick immer schärfer. Ist $log\ K \leq 0$, so kann kein eigentlicher Knick mehr ausgemacht werden, und es resultieren allenfalls noch gekrümte Kurven, falls sich genügend grosse Mengen an Säure in der Membran befinden. Die Annahme, dass die Wanderung der verschiedenen Komponenten als Summe HX_t die Diffusionsprozesse dominiere, lässt ferner erwarten, dass mit der Zeit vom umkonditionierten Membranrand her eine Front völlig protonierten Chromoionophors durch die Membran wandern sollte, bis der Endzustand erreicht ist. Tatsächlich kann dies in den experimentellen Kurven in Fig. 31 beobachtet werden. Weniger ausgeprägt lässt sich diese Front auch in Fig. 29 erkennen. Allgemein lassen sich, falls ein eingesetzter Ionophor L mit dem Mession I einen starken Komplex bilde, drei Fälle unterscheiden:

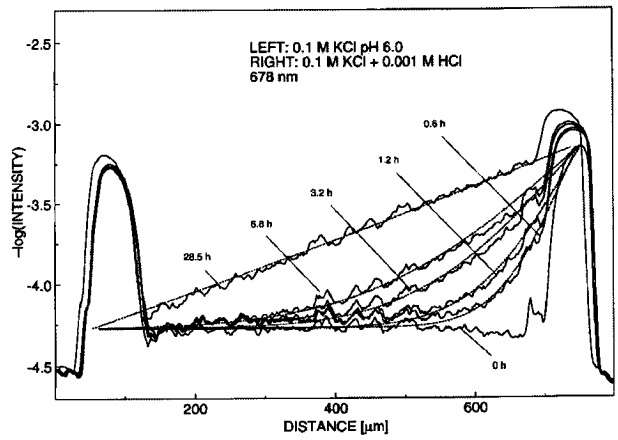
a) Das (Ko-)Extraktionsgleichgewicht wird hauptsächlich durch das Komplexierungsgleichgewicht signifikant zugunsten der Membranphase verschoben und $[I_{aq}]$ liegt in einem Bereich in dem das durch K_{coex} gegebene Gleichgewicht puffernd wirkt. Damit geht die Konzentration von I (resp. IX) in der Membranphase stets gegen 0, die Diffusion des IL-Komplexes ist (auch bei mobilerem I) der geschwindigkeitsbestimmende Prozess für den Transport von I durch die Membran.

b) Das (Ko-)Extraktionsgleichgewicht wird ähnlich oder gar stärker als durch die Komplexierung durch das Verteilungsgleichgewicht von I (und X) zugunsten der Membranphase verschoben und/oder $[I_{aq}]$ liegt in einem Bereich oberhalb des durch K_{coex} gegebenen Pufferbereichs. Damit wird in der Membranphase $[I] >> 0$ (resp. $[IX] >> 0$) und die Diffusion eines mobileren I (mit X) ist zu Beginn des Prozesses der geschwindigkeitsbestimmende Prozess für den Transport von I in der Membran. Ab Erreichen des Konzentrationsknicks trägt allerdings auch der weniger mobile Komplex IL zum Transport bei, resp. wird der Rücktransport von freiem L geschwindigkeitsbestimmend.

c) Trotz Extraktion von I und X in die Membranphase in grösserem Umfang ($[I_{org}] >> 0$, resp. $[IX_{org}] >> 0$), ist I (resp. IX) viel weniger mobil als der Komplex (resp. als L). Dabei wird der Koextraktionseffekt weniger deutlich sichtbar. Die Mobilität des Komplexes (und von L) ist jederzeit geschwindigkeitsbestimmend für den Transport von I durch die Membran. Im stationären Zustand bilden sich damit die gewohnten linearen Konzentrationsprofile aus.

Obenstehende Ausführungen legen nahe, dass die hohen scheinbaren Diffusionskoeffizienten in den vorangehenden Experimenten (Fig. 29 und Fig. 30) nicht in erster Linie das Diffusionsverhalten von CH^+ widerspiegelten, sondern durch die Diffusion der entsprechenden Säure beeinflusst waren. Der Chromoionophor wirkt in einem solchen Fall bis in der Nähe des stationären Zustandes mehr als Indikator für das sich in der Membran ausbildende HX_t-Profil, als als "Carrier" für das Proton (vgl. obenstehenden Fall **b)**). Unter den speziellen Bedingungen der beiden Experimente war es daher nicht möglich, eindeutig auf den zugrunde liegenden Transportmechanismus zu schliessen.

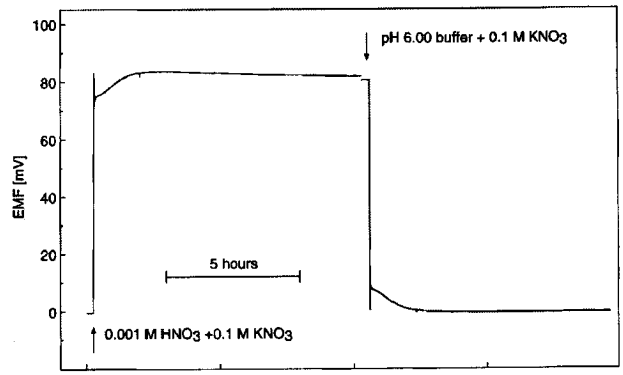
Die Extraktion der Säure sollte unter anderem stark vom pH der Lösung sowie von der Lipophilie des Anions abhängen. Fig. 33 zeigt ein Experiment, das analog zum Experiment in Fig. 31 durchgeführt wurde, bei dem jedoch Chlorid anstelle von Nitrat eingesetzt wurde. Damit sollte viel weniger Säure in die Membran gelangen und der Chromoionophor in der Membran nur gerade zu etwa einem Drittel protoniert werden (vgl. Fig. 27). In diesem Fall wurde in Übereinstimmung mit obenstehenden Überlegungen im stationären Zustand das erwartete, übliche lineare Konzentrationsprofil für CH^+ in der Membran beobachtet. Aus den erhaltenen Daten konnte der scheinbare Diffusionskoeffizient von CH^+ in der Membran gemäss der entsprechenden Theorie zu $D = (1.0 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1} (SD, n = 5) bestimmt werden [1, 74]. Dieser Wert liegt etwa eine Grössenordnung unter dem Wert, der mit Hilfe der Experimente mit stark sauren Lösungen lipophiler Anionen erhalten worden war, und ist in guter Übereinstimmung mit den Werten aus früheren Experimenten (siehe Kapitel 13). Die Resultate dieses Experiments (Fig. 33) stützen damit die dort aufgestellten Vermutungen zusätzlich.



Figur 33 : *Experimentelle, zeitabhängige Absorptionsprofile des protonierten H^+-Chromoionophors ETH 5294, aufgenommen bei 678 nm in einer ~650µm dicken Ringmembran. Die linke Seite ist in Kontakt mit einer Lösung von 0.1 M KCl, pH 6.0; auf der rechten Seite wurde die Konzentration der kontaktierenden Elektrolytlösung bei t= 0 von pH 6.0, 0.1 M KCl zu 0.001 M HCl + 0.1 M KCl geändert.*

Gleichzeitig mit den in Fig. 31 dargestellten optischen Messungen wurden die Potentialverläufe aufgezeichnet, und das Experiment wurde mit entsprechenden Kalium-Lösungen mit konventionellen Elektroden wiederholt (siehe Fig. 34). Nach dem Lösungswechsel von 0.1 M KNO_3, pH 6, zu einer Lösung von 0.1 M KNO_3, pH 3, wurde ein Potentialsprung von ca. +75 mV beobachtet. Dieser Sprung ist sehr viel kleiner als der aufgrund der Nernstschen Gleichung theoretisch zu erwartende von +178 mV. Die starke Reduktion des Potentialsprungs wird durch die einsetzende Koextraktion verursacht und ist aus Theorie und Literatur wohl bekannt [60]. Nach einer kurzen, konstanten Anfangsphase drifteten die beobachteten Potentiale langsam auf grössere Werte zu, bis zuletzt ein definitiver Wert erreicht wurde. Diese Drift betrug ca. 8 mV und dauerte ~2 h für eine konventionelle Elektrode (l ~200μm) und ~10 h für eine während den optischen Messungen eingesetzte Ringmembran (l ~650μm). Ein ähnliches Verhalten wurde beobachtet, wenn die Messlösung

von pH 3, 0.1 M KNO_3 wieder gegen die ursprüngliche Konditionierlösung von pH 6, 0.1 M KNO_3 ausgetauscht wurde. Einem Potentialsprung von ~ -75 mV folgte eine langsame Drift hin zur anfänglich gemessenen *EMK* (~0 V) während etwa der gleichen Zeitspanne wie beim Vorwärtsexperiment. Die Zeit, welche in den Experimenten mit den Ringmembranen zum Erreichen des stationären Zustands benötigt wurde (Fig. 31), entsprach etwa der Zeit, während denen die Elektrodenpotentiale drifteten (Fig. 34). Die beobachteten Drifts haben einen eindeutigen Zusammenhang mit den beobachteten Diffusionsprozessen. Möglicherweise weisen auch diese Drifts darauf hin, dass infolge der raschen Säurediffusion in einer ersten Phase des Experimentes grössere Flüsse in und an der Membran auftreten als zuletzt, wenn der langsamere Chromoionophor-Fluss dominierend wird.



Figur 34 : *Langzeit Potential-Drift einer konventionellen, ~200 µm dicken, H^+-selektiven ISE-Membran, aufgezeichnet unter identischen Bedingungen wie in Experiment 3 (Fig. 31).*

Die in Kapitel 13 beschriebenen, diffusionskorrelierten Potentialdriften, die während Kationen-Interferenzexperimenten beobachtet worden waren, dauerten fast 8 mal länger als die hier beobachteten. Dieser Zeitunterschied stimmt mit den Unterschieden in den scheinbaren Diffusionskoeffizienten bzw. den daraus resultierenden Flüssen der massgeblichen Spezies überein.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die theoretisch voraussagbaren dynamischen Transportprozesse und Konzentrationsgradienten, die durch Koextraktionsprozesse in ionenselektiven Flüssigmembranen ausgelöst werden, tatsächlich existieren. Es konnten zeitlich veränderliche Konzentrationsprofile innerhalb der Membran sichtbar gemacht und gleichzeitig auftretenden Potentialänderungen zugeordnet werden. Erstmals konnten unerwartet aufgetretene, nichtlineare Konzentrationsprofile im stationären Zustand beobachtet und deren Ursache plausibel erklärt werden. Die aufgetretenen Potentialdrift-Prozesse können nur mit dynamischen Modellen genauer erklärt werden (siehe Kapitel 7 - 10). Die mit stationären Modellen (wie den hier verwendeten) voraussagbaren Zustände werden in üblichen Membranen, selbst wenn rasche Säurediffusion stattfindet, erst nach längerer Zeit (frühestens nach mehreren Stunden) erreicht.

Seite Leer /
Blank leaf

15. Wasser in der organischen Phase

Zum Nachweis und zur Beobachtung des Verhaltens von Wasser in ionenselektiven Flüssigmembranen wurde der K^+-Komplex von 2-(4-Dipropylaminophenylazo)-benzoesäure-octadecylester (ETH 2418) benutzt. Mit spektropotentiometrischen Untersuchungsmethoden konnte mit Hilfe dieses neuen lipophilen und wasserempfindlichen H^+-Chromoionophors die Wasseraufnahme durch trockene 2-Nitrophenyloctylether / Poly(vinylchlorid) (2:1) - Membranen untersucht werden. Bei Kontakt mit einer wässrigen, alkalischen Lösung ändert das Absorptionsmaximum λ_{max} einer trockenen Membran, die den neutralen, deprotonierten Chromoionophor ETH 2418 enthält, von 535 zu 435 nm. Der Prozess kann durch Trocknen der Membran umgekehrt werden. Zeitabhängige Aufnahmen dieser Absorptionsänderungen erlaubten die Berechnung eines scheinbaren Wasser-Diffusionskoeffizienten von ca. 2×10^{-8} cm^2 s^{-1} für die verwendeten Membranen. Im Gegensatz zu ähnlichen Untersuchungen mit hydrophilen Wasserindikatoren bildeten sich in der Membranphase keine Wassertröpfchen und es traten daher keine Probleme durch Lichtstreuungseffekte auf.

Weichgemachte Poly(vinylchlorid) (PVC) - Membranen werden üblicherweise zur Bestimmung von Ionenaktivitäten in wässrigen Lösungen benutzt [24, 43, 100]. Aus diesem Grund enthalten sie stets auch einen gewissen Anteil an Wasser. Dies wurde bereits in den Siebzigerjahren erkannt [72, 101, 102] und in den Neunzigerjahren intensiv durch *Harrison et al.* untersucht [84-86, 88, 103-105]. Es ist wohl bekannt, dass klare, weichgemachte PVC-Membranen oft trübe und "wolkig" werden, nachdem sie mit Wasser in Kontakt gebracht worden sind, und dass die Trübungen nach dem Trocknen der Membran üblicherweise wieder verschwinden. Die Aufnahme von Wasser in die Membran kann das Verhalten eines ionenselektiven Sensors auf verschiedenste Art und Weise beeinflussen. Die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen in der organischen Membranphase vorhandenen Spezies sind stark vom Wassergehalt der Membran abhängig [106]. Die bei der Arbeit mit miniaturisierten Sensoren beobachteten Langzeit-Potentialdrifts wurden der langsamen Änderung des Wassergehalts der Membranen zugeschrieben [88]. Wenn sich in einer Membran sogar sichtbare Wassertröpfchen (so genanntes *heterogenes Wasser*) bilden, können durch die dabei auftretenden Trübungen (Lichtstreuungs- und Absorptionseffekte) auch

optische Messungen beeinträchtigt werden [86, 88, 107]. Ferner können Messungen mit Hilfe von Membranen im Kontakt mit wässrigen Lösungen auch durch Schwellen oder Schrumpfen der Membran in Abhängigkeit ihres Wassergehalts beeinflusst werden. Nicht nur Optoden- oder ATR-Messungen, bei denen der Zusammenhang mit der Membrandicke besonders deutlich ist [108, 109], sondern auch ISE Messungen können durch den Einfluss der Membrandicke auf Flüsse durch die Membran durch eine variable Membrandicke beeinflusst werden. Weiter können auch die Adhäsionseigenschaften von festkontaktierten ISE-Membranen unter einem erhöhten Wassergehalt der Membranphase leiden [110]. Die genannten Beispiele lassen erahnen, dass detailliertere Kenntnisse über das Verhalten von Wasser in ISE-Membranen für die Entwicklung robuster Sensoren von grosser Bedeutung ist.

Zeitlich und örtlich aufgelöste Wasserprofile konnten erstmals von *Harrison et al.* [85] unter der Verwendung von $CoCl_2$ und dem solvatochromen Farbstoff 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-*N*-pyridino)phenolat als Wasserindikatoren mit Hilfe der so genannten *Spatial Imaging Photometry Technique* aufgezeichnet werden. Mit dieser Technik wurden zeitabhängige scheinbare Diffusionskoeffizienten für Wasser ($D^*_{H_2O}$) bestimmt. Nach einer ersten schnellen Phase der Wasseraufnahme mit $D^*_{H_2O} = 1.3 \times 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} wurde für eine spätere Phase ein tieferer, zeitabhängiger Wert in der Grössenordnung von $D^*_{H_2O} \approx 10^{-9}$ cm^2 s^{-1} beobachtet. Die Resultate wurden, gestützt durch NMR-Daten, dahingehend interpretiert, dass zwei Formen von Wasser in der Membran vorhanden seien, nämlich in der Membranphase gelöstes Wasser sowie tröpfchenförmiges, heterogenes Wasser, welches sich vornehmlich in der Nähe einer kontaktierenden wässrigen Phase bildet [104]. Die experimentellen Daten [88, 105] konnten später auch mit Hilfe eines Modelles erklärt werden, das osmotische Druckeinflüsse berücksichtigt [111] und davon ausgeht, dass sich gleichzeitig *homogenes, mobiles Wasser* und *heterogenes, immobiles Wasser* (grössere stationäre Tröpfchen oder *Wassercluster*) in der Membran befinde (so genannte *dual-sorption-site theory*) [112]. Damit konnten echte Diffusionskoeffizienten für Wasser in der Membranphase von $D_{H_2O} = (1.5 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} für Dioctyladipat / PVC - Membranen einerseits und von $D_{H_2O} = (0.4 \pm 0.02) \times 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} für oNPOE / PVC - Membranen andererseits bestimmt werden. Ausserdem war die Existenz zweier Sorten Wasser (mobiles monomeres Wasser und weniger mobiles, cluster-artiges Wasser) schon früher im Zusammenhang mit Wasser-diffusionsprozessen in Celluloseacetat-Membranen vorgeschlagen worden [113]. Eine dazwischenliegende Form von Wasser, nämlich weniger mobile, aber dennoch homogen

gelöste Wassercluster (z.B. freie Ionen mit sie umgebender Solvatationshülle) wurde durch das Modell von *Harrison et al.* nicht berücksichtigt.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Wasser-Indikator zusammen mit dem spektro-potentiometrischen Setup (siehe Kapitel 13 und 14) verwendet. Der benutzte Wasserindikator ist stark lipophil und wird daher weder aus der Membran ausgewaschen, noch führt er zur Bildung heterogener Wassertröpfchen in der Membranphase, wie es bei hydrophilen Wasser-Indikatoren häufig der Fall ist. Der Indikator in der Membran ändert seine Farbe bei Wasserkontakt der Membran. Die Farbänderung kann durch Trocknen der Membran rückgängig gemacht werden. Ein zusätzlicher Vorteil ist die Möglichkeit, die verschiedenen Formen des Indikators (mit oder ohne Wasser) gleichzeitig bei verschiedenen Wellenlängen beobachten zu können und so simultan verschiedene Datensätze zur Beurteilung der Wasseraufnahme zu erhalten.

EXPERIMENTE

Reagenzien. Es wurden für sämtliche Experimente Quarz-bidestilliertes Wasser sowie Reagenzien von *puriss-* oder *p.a.*-Qualität (Merck, D-64293 Darmstadt und Fluka, CH-9471 Buchs) verwendet. Poly(vinylchlorid) (PVC), bis-(2-Ethylhexyl)-sebacat (DOS), 2-Nitrophenyl-octylether (oNPOE) und Kalium-tertakis[3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl]borat (KTFPB) waren *Selectophore*® von Fluka AG, CH-9471 Buchs.

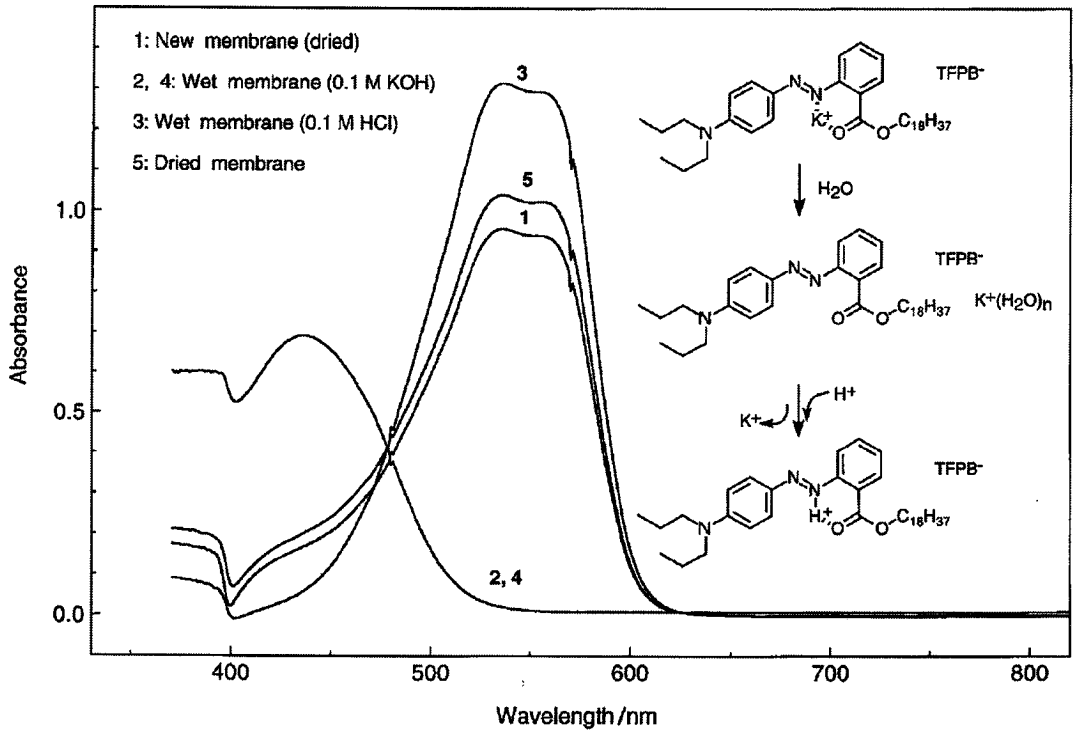
Synthese von ETH 2418. Der wassersensitive Chromoionophor ETH 2418 (2-(4-Dipropylaminophenylazo)benzolsäure-octadecylester) wurde in unseren Labors synthetisiert. Propylrot (2 g, 6.15 mmol, Kodak) und 1-Octadecanol (9.98 g, 36.88 mmol) wurden bei 100° C gerührt. In kleinen Portionen wurde 1 ml Schwefelsäure (95-97%) zugegeben. Nach 3 h liess man die Mischung bis auf Raumtemperatur abkühlen, verdünnte sie mit Methylenchlorid (200 ml). Die verdünnte Lösung wurde mit gesättigter wässriger $NaHCO_3$-Lösung (100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, das Lösungsmittel abrotiert. Das Produkt wurde mittels Flash-Chromatographie (Silicagel, 240 g, CH_2Cl_2) gereinigt und die Strukturen mit IR, FAB-MS sowie ^1H- und ^{13}C-NMR überprüft und bestätigt.

Membranen. Die benutzten Flüssigmembranen bestanden aus 0.52 Gew.% (0.9 mmol/kg) ETH 2418 und 0.18 Gew.% (1.94 mmol/kg) KTFPB sowie oNPOE/PVC (2:1) und wurden nach der üblichen Methode [68] hergestellt.

Spektropotentiometrisches Imaging. Es wurde die in den Kapiteln 13 und 14 beschriebene *spektropotentiometrische Imaging Technik* und das zugehörige Setup angewendet. Im Gegensatz zu den üblichen spektropotentiometrischen Experimenten wurde in dieser Messserie anstelle einer wässrigen Lösung stets getrockneter Stickstoff durch die äussere Probenkammer geleitet. Bis zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde auch die innere Probenkammer mit trockenem Stickstoff gespült. Ab dem Zeitpunkt $t = 0$ wurde eine wässrige Lösung durch die innere Kammer der Messzelle gepumpt. Um Zeit- und Orts-abhängige Werte für die relative Absorption $-\log(I_t/I_0)$ zu berechnen, wurde für I_0 über die ganze Breite der Membran ein Durchschnitt über die bei $t = 0$ gemessenen Werte, mit Ausnahme der Randregionen, berechnet. Später aufgenommene Bilder wurden zur Eliminierung von Intensitätsschwankungen untereinander mit Hilfe von durch das Experiment nicht beeinflussten Regionen der Aufnahmen (Ränder, Lösung, Luft) korrigiert.

RESULTATE UND DISKUSSION

Bisher wurde die Wasseraufnahme in Flüssigmembranen hauptsächlich mit Hilfe von $CoCl_2$ oder solvatochromen Farbstoffen als Indikatoren studiert [103]. Deren Hydrophile kann die Resultate der Experimente verfälschen, da sie den Anteil an in der Membran gebildetem heterogenem Wasser stark beeinflussen, bzw. überhaupt erst verursachen. Zudem sind hydrophile Indikatoren üblicherweise in der hydrophoben, organischen Membranphase schlecht löslich und werden daher leicht ausgewaschen, was die gewonnenen Resultate zusätzlich verfälschen kann. Der hier benutze K^+-Komplex von ETH 2418 (siehe Fig. 35) wird als neuartiger Wasserindikator vorgeschlagen.



Figur 35 : *Absorptionsspektren einer ~280 µm dicken oNPOE/PVC-Membran mit ETH 2418 und KTFPB. Die Reaktionsgleichungen zeigen den vermuteten zugrunde liegenden Mechanismus für die Farbänderung des Wasserindikators. Eine frisch hergestellte Membran wurde wie folgt behandelt:*

1) 4 Tage getrocknet

2) 1 Tag mit 0.1 M KOH equilibriert

3) 1 Tag mit 0.1 M HCl equilibriert

4) 12 h in 0.1 M KOH eingelegt

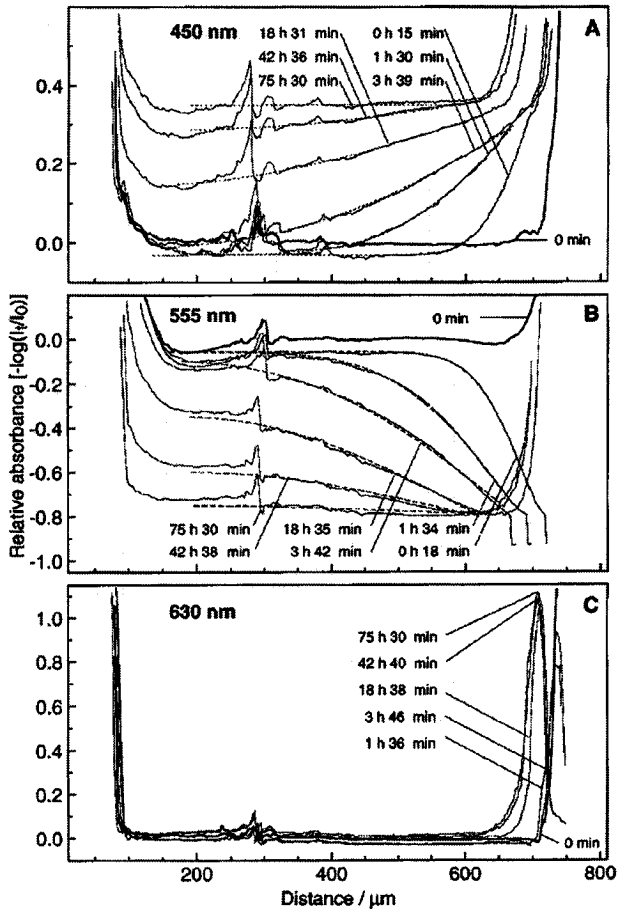
5) 4 Tage getrocknet

ETH 2418 ist eine schwache Base [66, 114]. Bei Abwesenheit von KTFPB ist in einer oNPOE/PVC-Membran gelöstes, freies ETH 2418 gelb und zeigt im VIS-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 435 nm (siehe Fig. 35). Durch Protonierung ändert sich die Farbe

von gelb auf rot und man findet ein Absorptionsmaximum bei 535 nm. Eine frisch hergestellte oNPOE/PVC-Membran, die einen zweifachen Überschuss an KTFPB relativ zum zugegebenen, neutralen ETH 2418 enthält, ist ebenfalls gelb. Wird eine solche Membran am Hochvakuum über Silicagel getrocknet, ändert sie allmählich ihre Farbe und sie wird ähnlich rot wie eine Membran mit protoniertem ETH 2418 (Fig. 35, Kurve 1). Äquilibriert man die getrocknete Membran mit einer basischen, wässrigen Lösung (0.1 M KOH), so ändert die Membran abermals ihre Farbe und wird wieder gelb; λ_{max} verschiebt sich von 535 nm zu 435 nm (Fig. 35, Kurve 2). Es wurde eine basische, wässrige Lösung zur Äquilibrierung verwendet, um eine Protonierung des Chromoionophors in der Membran ausschliessen zu können. Die Farbänderung durch den Kontakt mit der wässrigen Lösung ist reversibel und kann durch erneutes Trocknen der Membran rückgängig gemacht werden (Fig. 35, Kurven 4 und 5). Die Protonierung/Deprotonierung des Chromoionophors in derselben Membran mit saurer/basischer Lösung zeigte die üblicherweise beobachteten Farbänderungen, wie sie bei der Verwendung von ETH 2418 als H^+-Chromoionophor beobachtet werden (Fig. 35, Kurven 2, 3, 4). Der Unterschied in der Höhe des Absorptionsmaximums zwischen den Spektren 1 und 5 ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Spektren an frei in der Luft hängenden Membranen aufgenommen wurden, wobei die Membran mit dem Chromoionophor sowie eine klare Membran ohne Chromoionophor als Referenz direkt in je einen der beiden Küvettenkanäle eines VIS-Spektrometers eingespannt worden waren. Da der Wert der Absorption von der Weglänge im absorbierenden Material abhängt, kann eine Änderung der Membrandicke und/oder die Durchleuchtung der Membran an einer anderen Stelle durchaus eine Änderung in der gesamten gemessenen Absorption verursachen. Diese mögliche Ursache wird auch durch die Verschiebung des isosbestischen Punktes bestätigt. Qualitativ können die Spektren daher als identisch betrachtet werden. Ein jeweils während dem Trocknen der Membran im Exsikkator platzierter pH-Streifen zeigte keinerlei Farbänderungen während der Verfärbung der Membran, was nahelegt, dass flüchtige Säure als Ursache der beobachteten Farbänderung ausgeschlossen werden kann. Wenn die Membran aus dem Exsikkator genommen wurde, änderte ihre Farbe auch an der Umgebungsluft allmählich wieder von rot zu gelb. Genauso wurde sie gelb über THF oder Ethanol-Dampf und danach am Hochvakuum über Silicagel oder P_2O_5 wieder rot. Im Gegensatz zu den Farbänderungs-Effekten bei der mit oNPOE weichgemachten Membran, zeigte eine KTFPB / ETH 2418-haltige PVC-Membran mit DOS als Weichmacher keine Farbänderung während dem Trocknen und ihr Absorptionsmaximum lag auch danach noch bei 435 nm.

Die oben genannten Beobachtungen wurden dahingehend interpretiert, dass ETH 2418 in Abwesenheit konkurrierender Koordinationszentren, wie sie beispielsweise H_2O, THF, Ethanol oder DOS aufweisen, in der Membran mit K^+ einen schwachen Komplex bildet (vgl. Fig. 35). p-Aminoazobenzole werden in saurer Lösung an einem der Azo-Stickstoffe protoniert [115, 116], ETH 2418 wahrscheinlich an jenem, der näher bei der Carbonylgruppe liegt. Die praktisch identischen Spektren des vermuteten K^+-Komplexes und der protonierten Form von ETH 2418 (vgl. Fig. 35, Kurven 1 & 5, resp. 3) legen nahe, dass die Azo- und die Carbonyl-Gruppe in beiden Fällen als Koordinationszentren wirken (vgl. Reaktionsgleichung in Fig. 35). Die These wird gestützt durch einen Vergleich mit einem ähnlichen Chromoionophor (ETH 5315, 4-(Octadecylamino)azobenzol, [114]), welchem die Carbonylgruppe fehlt und der sich in Anwesenheit von K^+ nicht wie ETH 2418 verhält. Mit einem weniger lipophilen, Ethylester anstelle von Dodecylester enthaltenden Derivat von ETH 2418 (ETH 4224) konnte der K^+-Komplex auch mit IR und ^{13}C-NMR nachgewiesen werden: Die Beigabe von 39 mol% KTFPB relativ zu ETH 4224 (sat. in THF) verursachte im ^{13}C-NMR eine Erhöhung der chemischen Verschiebung der Carbonyl-Gruppe um 0.266 ppm und im IR-Spektrum (aufgenommen in CH_2Cl_2) eine Verschiebung der C=O-Streckschwingungsbande von 1715 auf 1710 cm^{-1}. Beide Verschiebungen liegen in der Grössenordnung, wie sie üblicherweise bei der Koordination eines monovalenten Ions mit einer Carbonylgruppe beobachtet wird. Mit diesen Eigenschaften eignet sich der vermutete K^+-ETH 2418-Komplex als Indikator für Wasser oder andere Verbindungen, die koordinative Zentren aufweisen. Dadurch ist seine Verwendung eingeschränkt auf Membranphasen, deren Komponenten nicht schon koordinative Zentren enthalten. Ferner sollten Versuche mit basischen Lösungen oder in säurefreien Gasphasen durchgeführt werden, um sicher zu stellen, dass die beobachtete Farbänderung nicht auf die Protonierung von ETH 2418 zurückzuführen ist.

Im Folgenden wird die Anwendbarkeit des Indikators zur Beobachtung von Wasser in einer Flüssigmembran gezeigt. Absorptionsprofile (Fig. 36) eines zuvor getrockneten ETH 2418/KTFPB/oNPOE/PVC-Membranring-Segmentes von ca. 650 μm Durchmesser als Funktion des Ortes und der Zeit seit der Injektion der wässrigen Lösung in die innere Probenkammer wurden bei drei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen (rechter Rand, Fig. 36).



Figur 36 : *Zeitabhängige Absorptionsänderungen verursacht durch die Diffusion von Wasser in einen trockenen Membranring. Die Bilder wurden aufgenommen bei* ***a)*** *450 nm (ETH 2418, unkomplexiert);* ***b)*** *555 nm (K^+-ETH 2418-Komplex) sowie* ***c)*** *630 nm (Lichtstreuung, heterogene Wassertröpfchen).*
Linke Seite: N_2, getrocknet.
Rechte Seite: bis $t \leq 0$: N_2, getrocknet; ab $t \geq 0$: 0.1 M KOH.

Die Absorptionsänderungen bei 450 und 555 nm sind der Konzentration von ETH 2418, bzw. seinem K^+-Komplex proportional, die bei 650 nm aufgenommenen Profile liefern Hinweise auf allfällig vorhandenes, heterogenes Wasser (Tröpfchen) in der Membran, da in diesem Bereich Lichtstreuungseffekte an Wassertröpfchen beobachtet werden können [84].

Wie in Fig. 36a) und 36b) gezeigt, konnte während ca. 75 h nach dem Kontakt der Membran mit der wässrigen 0.1M KOH-Lösung eine kontinuierliche Veränderung der Absorptionsprofile beobachtet werden. Die gesamte Membran wurde anscheinend komplett mit Wasser gesättigt. Zuletzt wurde ein stabiler Zustand erreicht, bei dem sämtlicher Indikator-Komplex zersetzt worden war. Es trat somit kein stationärer Zustand mit linear abfallendem Konzentrationsprofil auf, was darauf schliessen lässt, dass Wasser zumindest in ähnlicher oder grösserer Menge als der in der Membran vorhandene Indikator in die Membran gelangt, dass es zudem rasch und unabhängig vom Indikator durch sie hindurch diffundiert (vgl. Kapitel 14), und dass die Koordination des K^+ mit dem Wasser viel stärker ist, als diejenige mit ETH 2418. Die Absorptionswerte in der Nähe der Membranränder werden durch die Brechungsindexänderung, Unebenheit des Randes und durch Lichtstreuungseffekte an in den Randregionen allenfalls auftretenden Wassertröpfchen verfälscht [84-86]. Ausserdem schrumpfte die zuerst trockene Membran anscheinend mit zunehmender Kontaktzeit mit der wässrigen Lösung. Diese Effekte machen Auswertungen in der Nähe der Membranränder unmöglich. Die Profile, die bei 630 nm (Fig. 36c) aufgenommen wurden, werden weder durch den freien, noch den protonierten oder komplexierenden Chromoionophor beeinflusst, sodass in diesen Profilen ausschliesslich Lichtstreuungseffekte durch das Auftreten von heterogenen Wassertröpfchen sichtbar werden sollten [86]. Mit Ausnahme der beobachteten Schrumpfung der Membran konnten in diesen Profilen keinerlei Änderungen beobachtet werden (vgl. Fig. 36c). Daraus lässt sich schliessen, dass unter Verwendung von K^+-ETH 2418 als Wasserindikator keine heterogenen Wassertröpfchen mit Durchmessern, grösser als die beobachtete Wellenlänge von 650 nm gebildet wurden. Diese Beobachtung unterscheidet sich klar von früheren Beobachtungen an ähnlichen Membranen mit $CoCl_2$ oder solvatochromen Farbstoffen als Wasserindikatoren [84]. Daraus lässt sich schliessen, dass der Einsatz der früher verwendeten hydrophilen Wasserindikatoren die Bildung heterogener Wassertröpfchen im Inneren der Membran erst verursacht hat, während dies unter Verwendung des lipophilen ETH-2418-Komplexes nicht geschieht.

Eine geeignete mathematische Beschreibung für die vorliegenden Diffusionsprozesse findet sich in der Literatur [74]:

$$A(x,t)=A_1-\frac{4(A_1-A_0)}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{2n+1}\cdot \exp\left\{\frac{-D^*_{H_2O}(2n+1)^2\pi^2 t}{4\cdot d^2}\right\}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2\cdot d} \qquad (76)$$

Dabei ist $A(x,t)$ die gemessene Absorption in Funktion des Abstandes x vom linken Membranrand ($x = 0$) und der Zeit seit dem Beginn des Diffusionsprozesses, d ist die Dicke der Membran, A_0 die Absorption vor $t = 0$, A_1 die Absorption zur Zeit $t = \infty$ und D^*_{H20} der direkt beobachtete, scheinbare Diffusionskoeffizient des Wassers in der Membranphase. Durch Anpassung von Gl. 76 an die Absorptionsprofile aus Fig. 36a) und 36b) wurde ein scheinbarer Diffusionskoeffizient von $D^*_{H20} = (2.3 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1} (SD, n = 12) ermittelt. Die berechneten Kurven wurden als ausgezogene Linien in den Figuren 36a) und 36b) eingezeichnet. Die Resultate bestätigen frühere Befunde [84], gemäss denen Wasser in Flüssigmembranen entsprechend dem 2. Fickschen Gesetz diffundiert.

Falls sich ein Teil der diffundierenden Wassermoleküle in im Vergleich zu ihrer eigenen Diffusionsgeschwindigkeit sehr viel weniger mobilen *Senken* innerhalb der durchwanderten Phase aufhält [74], wird der beobachtete scheinbare Diffusionskoeffizient D^*_{H20} bedeutend kleiner als die wahre Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle. Dieser Effekt kann mathematisch durch die Einführung von Gl. 77 berücksichtigt werden [74]:

$$D^*_{H_2O}=\frac{D_{H_2O}}{R+1} \qquad (77)$$

Dabei ist D_{H2O} der wahre Diffusionskoeffizient des Wassers in der Membranphase und R die relative Anzahl Wassermoleküle die pro Senke eingefangen werden. Diese können sich somit nur noch mit der (im Verhältnis vernachlässigbar kleinen) Diffusionsgeschwindigkeit

des gesamten Wasserclusters bewegen. Als Senken wirken hauptsächlich die hydrophilen K^+-Ionen innerhalb der Membranphase, die während des Prozesses allmählich mit einer Hydratationshülle umgeben werden. Der Wert von R wurde mit Hilfe von gravimetrischen Messungen als $R \approx 100$ abgeschätzt. Damit erhält man für D_{H2O} Werte in der Grössenordnung von 10^{-6} cm^2 s^{-1}, welche gut mit früheren Bestimmungen von *Harrison et al.* übereinstimmen [88]. Das Wasser scheint somit tatsächlich bedeutend schneller durch die Membran zu diffundieren als der Indikator selber, wie es aufgrund der beobachteten Absorptionsprofile erwartet wurde. Im Gegensatz zu den früheren Experimenten mit hydrophilen Indikatoren [85, 103] wurden weder lichtstreuende, heterogene Wassertröpfchen in der Membran noch eine erste, schnellere Phase der Wasseraufnahme beobachtet. Es scheint wahrscheinlich, dass diese beiden Phänomene gekoppelt sind: Durch die schlechte Löslichkeit hydrophiler Indikatoren in der organischen Membranphase liegt der Indikator möglicherweise nicht homogen in der Membran verteilt vor. Indikatoransammlungen werden in sehr viel grösserem Ausmass als Senke für das durch die Membran diffundierende Wasser wirken und durch die Ausbildung von Zellen, angefüllt mit unter den gegebenen osmotischen Bedingungen gesättigter wässriger Lösung des Indikators zu sehr viel grösseren lokalisierten Wasseransammlungen führen, als die Verwendung eines homogen verteilten, lipophilen Indikators. Dies mag die Ursache sein, warum mit hydrophilen Indikatoren zuerst eine schnellere Phase der Wasseraufnahme, gefolgt von einer deutlich langsameren, sowie das Auftreten von lichtstreuenden Wassertröpfchen in der Membran beobachtet wurde, die sich mit dem lipophilen Indikator jedoch alle nicht zeigten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente zeigen, dass Wasser leicht in organische Flüssigmembranen hinein und rasch durch sie hindurch diffundiert. Dadurch wird die Membranphase üblicherweise mit Wasser vollständig gesättigt. Dies hat einen direkten Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der Membranphase und somit auch auf die Aktivitäten und Gleichgewichte sämtlicher sich darin befindlicher Ionen. Ferner kann davon ausgegangen werden, dass freie hydrophile Ionen in der Membranphase im allgemeinen mehr oder weniger stark hydratisiert vorliegen. Je kleiner und höher geladen die Ionen sind, desto

stärker wird dies der Fall sein. Sie werden vermutlich bereits mit einem Teil ihrer in der wässrigen Phase existierenden Hydratationshülle in die Membran extrahiert. Die Grösse der Hydratationshülle ist ausser von der Art des Ions auch von der Zusammensetzung der Membranphase abhängig. Nur Membranphasen, die in grossem Ausmass Koordinationszentren enthalten, die die Ionen stärker zu koordinieren vermögen als das Wasser, sind in der Lage, die Ionen selbst zu solvatisieren. Die Art und das Ausmass der Solvatation freier Ionen in der Membranphase hat direkte Auswirkungen auf deren Aktivität in der Membranphase, die Verteilungsgleichgewichte an der Membran-/Wassergrenzfläche, die Gleichgewichte innerhalb der Membranphase, die Diffusionsgeschwindigkeit der freien Ionen innerhalb der Membran, sowie auf die Entstehung und Relaxation elektrischer Felder innerhalb der Membran und an deren Grenzflächen.

16. Experimentelle Überprüfung der Modell-Voraussagen

Unter Verwendung verschiedener Pb^{2+}-, Ca^{2+}-, K^+- und NH_4^+-selektiver Elektroden wurden die in Kapitel 12 gewonnenen theoretischen Modell-Voraussagen experimentell überprüft. Die mit Hilfe von Modellrechnungen simulierten Trends konnten in den experimentellen Daten wiedergefunden, vorausgesagte Effekte bestätigt und mit Hilfe der modellierten Daten ISE mit speziellem Verhalten entworfen werden. Serien von ISE mit entweder *klassischem*, *idealem*, als auch mit *super-Nernstschem* Verhalten konnten "nach Mass" hergestellt werden [7, 10, 117, 118]. Echte Selektivitätskoeffizienten für verschiedene Ionophore konnten mit Hilfe optimierter Elektroden bestimmt werden, und die Nachweisgrenze verschiedener Elektroden konnte um mehrere Grössenordnungen gesenkt werden.

ISE werden weit verbreitet zur direkten Bestimmung verschiedener Ionen in kompliziert zusammengesetzten Proben eingesetzt [14, 24, 25, 43]. Bisher war jedoch ihre tatsächlich oder scheinbar ungenügende Selektivität häufig limitierend für deren Anwendung in tiefen Konzentrationsbereichen wie sie beispielsweise zur Spurenanalyse nötig wären. Zwar sind die für die Selektivität der Ionophore grundsätzlich verantwortlichen Komplexstabilitäten in vielen Fällen erwiesenermassen äusserst hoch, trotzdem wurden in ungepufferten Lösungen bisher selten Nachweisgrenzen unterhalb einer mysteriösen "magischen Schwelle" im mikromolaren Bereich erreicht [24]. Es zeigte sich, dass nebst den Nachweisgrenzen - ausser für einige H^+-Ionophoren - auch die bisher experimentell bestimmten Selektivitäten gegenüber verschiedenen diskriminierten Ionen kaum je $\log K_{IJ}^{pot} = -4$ bis -5 unterschritten, obwohl beispielsweise aufgrund von Optodenmessungen bedeutend tiefere Werte erwartet worden wären [3, 27, 28, 119], Kürzlich konnte gezeigt werden, dass viele Ionophore bedeutend selektiver sind, als bisher angenommen [3, 27]. Damit schien die unvermeidliche Anwesenheit von Störionen als "Verunreinigung" der Probe nicht mehr der einzige limitierende Faktor für Anwendungen in niedrig konzentrierten Analyt-Lösungen zu sein.

Schon früher wurde verschiedentlich vermutet, dass geringe Mengen von Elektrolyt aus der ISE-Membran austreten und die Probe verunreinigen könnten. Es wurden verschiedene experimentelle Hinweise darauf gefunden [120]. Beispielsweise konnten in reinen, Analyt-freien Proben nach einiger Zeit Messionen in nachweisbarer Konzentration festgestellt

werden [49]. Es wurde dabei auch beobachtet, dass die Zunahme des Analyten in der zuvor reinen Probe von Konzentrationsunterschieden zwischen Probe und Innenlösung abhing. Genauso wurde schon früh beobachtet, dass bedeutend tiefere Nachweisgrenzen erreicht wurden, wenn in gepufferten Proben gemessen wurde [44, 45]. Erst im Laufe dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass auch die Pufferung und/oder Verdünnung der Innenlösung auf ein tiefes, freies Messionenkonzentrationsniveau eine Verbesserung der Nachweisgrenze mit sich brachte. Dies konnte mit den bisherigen Vorstellungen über eine Probenkontamination im üblichen Sinn nicht erklärt werden. Es wurde klar, dass, ausgelöst durch die in den Kapiteln 7 - 12 bereits theoretisch beschriebenen Transporteffekte durch die Membran, bei klassischen ISE in den angrenzenden wässrigen Diffusionsschichten lokal veränderte Analyt-Konzentrationen für die beobachteten Abweichungen vom theoretisch Nernstschen Elektrodenverhalten und die Verschlechterung der Nachweisgrenzen verantwortlich sein mussten. Die aufgrund der theoretischen Überlegungen vermuteten und anhand von Indizien [2, 44, 45, 49] als sehr wahrscheinlich angenommenen Ausflusseffekte konnten unterdessen auch experimentell direkt nachgewiesen und quantifiziert werden [121]. Es konnte ferner gezeigt werden, dass die Verfälschung der *EMK*-Funktion durch aus der Elekrode austretende Messionen erfolgreich unterdrückt werden kann, wenn die Messionenkonzentration in der Innenlösung mit Hilfe eines Puffers tief gehalten wird [3]. Damit konnten Verbesserungen der bisherigen Nachweisgrenze von bis zu 6 Grössenordnungen erreicht werden [3]. Die Methode ermöglicht zudem die Gewinnung echter Selektivitätskoeffizienten. Dies ist mit den weiter oben beschriebenen Modellen (vgl. Kapitel 7 - 12) und den daraus gewonnenen Vorstellungen über optimierte Transportprozesse innnerhalb und in der Nähe von ISE-Membranen erklärbar.

Die *EMK* beeinflussende Transportprozesse und das daraus resultierende, theoretische Ansprechverhalten für verschiedene virtuelle ISE sind mit Hilfe der weiter oben beschriebenen Modelle simuliert und vorausgesagt worden (siehe Kapitel 9 - 12). Die Existenz von Konzentrationsgradienten und dadurch hervorgerufenen Transportprozessen in ISE-Membranen konnten sowohl für durch Ionenaustausch induzierte, als auch für durch Koextraktionsprozesse induzierte Prozesse nachgewiesen und visualisiert werden (siehe Kapitel 13 und 14). Nachfolgend werden die Voraussagen mit einer Serie entsprechender experimenteller *EMK*-Resultate verglichen. Anhand verschiedener Pb^{2+}-, Ca^{2+}-, K^{+}-, und NH_4^{+}-selektiver Elektroden wurden die in den Modellrechnungen gewählten virtuellen Membran-Parameter (vgl. Kapitel 12) in reale ISE- und Lösungs-Zusammensetzungen und/oder -Eigenschaften umgesetzt. Mit diesen für spezielle Eigenschaften "mass-

geschneiderten" ISE wurden Vergleichsexperimente durchgeführt und gute Übereinstimmung mit den Voraussagen gefunden.

EXPERIMENTE

Reagenzien. Die Membranbestandteile Poly(vinylchlorid) (PVC), 2-Nitrophenyl-octylether (oNPOE), Bis(2-ethylhexyl)-sebacat (DOS), Kalium-tetrakis-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (KTFPB), Natrium-tetrakis(4-chlorophenyl)borat (NaTFPB) und Tetradodecylammonium-tetrakis-[4-chlorophenyl)phenyl]borat (ETH 500) und die Ionophore *N,N*-dicyclohexyl-*N'*,*N'*-dioctadecyl-3-oxapentadiamid (ETH 5234), 4-*tert*-butylcalix[4]aren-tetrakis(thioessigsäure-dimethylamid) (*Blei-Ionophor IV*), Valinomycin, Monactin, Nonactin sowie das verwendete THF waren *puriss*, *p.a.* oder *Selectophore*® von Fluka AG, CH-9471 Buchs. Wässrige Lösungen wurden hergestellt mit frisch deionisiertem Wasser mit spezifischem Widerstand ≥ 18.0 MΩ cm, gewonnen mit einer *NANOpure*® *reagent-grade Water System* - Anlage von Barnstead, CH-4009 Basel. Salpetersäure war *Traceselect*® von Fluka, übrige Säuren und die Salze $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, NaCl, LiCl und KCl waren von *Suprapur* - Qualität von Merck, D-64293 Darmstadt. Alle weiteren verwendeten Reagenzien entsprachen mindestens *puriss*, *p.a.*, *Microselect* oder höherer Qualität von Fluka oder Merck und wurden ohne zusätzliche Behandlung verwendet. Als Kationentauscher-Harz mit hoher Kapazität und rascher Austauschkinetik wurde *Dowex C-350*, H^+-Form, 30-80 mesh von Fluka verwendet.

Membranen. Folgende Membran-Cocktails wurden zusammengestellt und zur Herstellung verschiedener Membranen mit unterschiedlichen Dicken und Durchmessern verwendet:

M1: 1.0 Gew.% Blei-Ionophor IV (9.88 mmol kg^{-1}), 0.8 Gew.% NaTFPB (9.36 mmol kg^{-1}), 64.5 Gew.% oNPOE und 33.7 Gew.% PVC.
M2: 0.17 Gew.% Blei-Ionophor IV (1.68 mmol kg^{-1}), 0.04 Gew.% NaTFPB (0.47 mmol kg^{-1}), 66.51 Gew.% DOS und 33.28 Gew.% PVC.

M3: 1.3 Gew.% ETH 5234 (13.6 mmol kg^{-1}), 0.6 Gew.% NaTFPB (5.9 mmol kg^{-1}), 65.3 Gew.% oNPOE und 32.8 Gew.% PVC.

M4: 1.0 Gew.% ETH 5234 (13.1 mmol kg^{-1}), 0.4 Gew.% NaTFPB (4.5 mmol kg^{-1}), 66.4 Gew.% DOS und 32.2 Gew.% PVC.

M5: 1.0 Gew.% ETH 5234 (13.1 mmol kg^{-1}), 0.4 Gew.% NaTFPB (4.5 mmol kg^{-1}), 77.6 Gew.% DOS und 21.0 Gew.% PVC.

M6: 1.0 Gew.% ETH 5234 (13.1 mmol kg^{-1}), 0.4 Gew.% NaTFPB (4.5 mmol kg^{-1}), 49.3 Gew.% DOS und 49.3 Gew.% PVC.

M7: 0.11 Gew.% ETH 5234 (1.38 mmol kg^{-1}), 0.04 Gew.% NaTFPB (0.45 mmol kg^{-1}), 0.6 Gew.% ETH 500 (5.6 mmol kg^{-1}), 66.2 Gew.% DOS und 33.1 Gew.% PVC.

M8: 0.01 Gew.% ETH 5234 (0.14 mmol kg^{-1}), 0.004 Gew.% NaTFPB (0.05 mmol kg^{-1}), 0.6 Gew.% ETH 500 (5.6 mmol kg^{-1}), 66.2 Gew.% DOS und 33.1 Gew.% PVC.

M9: 1.1 Gew.% Valinomycin (9.90 mmol kg^{-1}), 0.5 Gew.% NaTFPB (5.64 mmol kg^{-1}), 65.7 Gew.% DOS und 32.7 Gew.% PVC.

M10: 1.3 Gew.% ETH 5234 (16.22 mmol kg^{-1}), 0.7 Gew.% NaTFPB (7.90 mmol kg^{-1}), 65.4 Gew.% oNPOE und 32.6 Gew.% PVC.

M11: 1.0 Gew.% Nonactin/Monactin 75%/25% (13.57 mmol kg^{-1}), 0.6 Gew.% NaTFPB (6.77 mmol kg^{-1}), 65.7 Gew.% DOS und 32.7 Gew.% PVC.

Die Membrancocktails wurden in THF gelöst, eine entsprechende Menge davon in einen auf einer Glasplatte fixierten Glasring mit einem inneren Durchmesser von entweder 28 oder 45 mm gegossen und durch langsames Verdunsten des THF's trocknen gelassen. Durch die Verwendung unterschiedlicher Mengen an Cocktail-Lösung wurden auf diese Weise verschieden dicke Membranen hergestellt (~200 μm mit 240 mg, gelöst in 2.5 ml THF, gegossen in einen 28 mm-Ring; resp. ~75, 150, 600 μm mit 200, 400, 1600 mg, gelöst in 3, 5, 16 ml THF, gegossen in einem 45 mm-Ring).

Elektroden. Zur Herstellung konventioneller ISE wurden Philips IS 561 Elektrodenkörper (Möller Glasbläserei, CH-8050 Zürich) verwendet. Für alle anderen ISE wurden Membranen mit 3, 4 oder 6 mm Durchmesser ausgestanzt und mit einem THF/PVC-Kleber auf transparente Labor-PVC-Schläuche entsprechenden Durchmessers aufgeklebt. Die jeweiligen inneren Lösungen der verschiedenen ISE waren durch einen speziellen Brückenelektrolyten vom Referenzelement getrennt. In die Referenzlösung wurde ein mit

AgCl überzogener Ag-Draht getaucht, auf den direkt ein Plastik-Kopf mit eingeklebtem *LEMO*®-Stecker zum Anschluss des abgeschirmten Elektrodenkabels aufgelötet worden war. Als Referenzelektrolyt wurde für die Elektroden, hergestellt aus den Membranen M1 – M3 und M9 – M11, 3 M KCl-Lösung verwendet; für die Elektroden mit M4 – M8 eine 0.1 M NaCl-Lösung. Das Brückenelement und das Referenzelement wurden je mit einer *Gilson*®-Pipettenspitze hergestellt, in deren spitzes Ende als Ausflussbremse ein Stück inerten Schaumstoffs eingepresst und zum Druckausgleich am oberen Ende ein kleines Loch gebohrt worden war. Das die Membran tragende Schlauchstück wurde auf eine Gilson®-Pipettenspitze aufgesteckt und mit dem entsprechenden Innenelektrolyt gefüllt, nachfolgend konnten Brückenelement und Referenzelement in genannter Reihenfolge darauf aufgesteckt werden. Für die Elektroden mit den Membranen M1 – M3 und M9 – M11 wurde als Brückenelektrolyt 1 M KCl-Lösung verwendet; für die Elektroden mit M4 – M8 wurde eine 0.1 M NaCl Salzbrücke verwendet.

Innenlösungen. Konventionelle ISE, hergestellt mit Membranen M1 oder M3, wurden mit einer klassischen Innenlösung von 10^{-3} M $PbCl_2$, resp. 10^{-2} M $CaCl_2$ (**A**) gefüllt. Die Pb^{2+}-ISE mit modifizierten Eigenschaften, hergestellt aus Membranen M1 – M2, wurden gefüllt mit einer Innenlösung aus 10^{-2} M Na_2(EDTA), 10^{-3} M $PbCl_2$ und 2 M NaCl (**B**, **C**) mit pH = 4.5 und hatten eine berechnete a_{Pb}^{2+} von 1.1 x 10^{-13} M (**B**, **C**). Die Ca^{2+}-ISE mit angepassten Eigenschaften, hergestellt aus Membran M3, wurden gefüllt mit Innenlösungen von 5.0 x 10^{-2} M Na_2(EDTA), 10^{-3} M $CaCl_2$, eingestellt auf pH = 5.39 mit NaOH und hatten berechnete a_{Ca}^{2+} = 3.0 x 10^{-8} M und a_{Na}^{+} = 7.3 x 10^{-2} M (**B**); 5.0 x 10^{-2} M Na_2(EDTA), 10^{-3} M $CaCl_2$, eingestellt auf pH = 6.91 mit NaOH und hatten eine berechnete a_{Ca}^{2+} = 1.3 x 10^{-10} M und a_{Na}^{+} = 10^{-1} M (**C**); 5.0 x 10^{-2} M Na_2(EDTA), 10^{-3} M $CaCl_2$, eingestellt auf pH = 8.6 mit NaOH und hatten eine berechnete a_{Ca}^{2+} = 3.0 x 10^{-12} M und a_{Na}^{+} = 1.2 x 10^{-1} M (**D**).

Die Ca^{2+}-ISE zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Schlüsselparameter, hergestellt aus den Membranen M4 – M8, wurden gefüllt mit Innenlösungen von 1 M $Ca(NO_3)_2$, 10^{-1} M NaCl und hatten berechnete a_{Ca}^{2+} = 4.0 x 10^{-1} M (**A**); 10^{-3} M $CaCl_2$, 10^{-1} M NaCl, pH = 5.7, berechnete a_{Ca}^{2+} = 4.0 x 10^{-4} M, (**B**); 5.0 x 10^{-2} M Na_2(EDTA), 10^{-3} M $CaCl_2$, eingestellt auf pH = 5.4 mit 10^{-2} M NaOH , berechnete a_{Ca}^{2+} = 5.0 x 10^{-8} M (**C**); 5.0 x 10^{-2} M Na_2(EDTA), 10^{-3} M $CaCl_2$, eingestellt auf pH = 9.0 mit 6.0 x 10^{-2} M NaOH, berechnete a_{Ca}^{2+} = 2.0 x 10^{-12} M (**D**).

Die mit den Membranen M9 – M11 hergestellten konventionenllen ISE wurden mit 10^{-2} M Chlorid-Lösungen der entsprechenden Messionen gefüllt. Die übrigen Elektroden mit

den Membranen M9 – M11 wurden mit trockenem Ionentauscherharz (so genanntem *resin*) gefüllt, zu dem 1 ml der zugehörigen Innenlösung zugegeben wurde. Die genaue Zusammensetzung und berechnete Aktivitäten können aus Tabelle 2 entnommen werden. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass das Ionentauscherharz in Wasser um ca. 40 % aufschwelle (Herstellerdaten). Das Kationentauscherharz (H^+-Form, 5 g) war zuvor unter konstantem Rühren für 12 h mit 1 M NaOH (50 ml) äquilibriert worden. Die Na^+-Form wurde danach mit deionisiertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 100°C getrocknet. Die Austauschkapazität wurde durch Titration der trockenen H^+-Form (0.5 g) mit 0.1 M NaOH zu 5.2 mequiv g^{-1} bestimmt [6]. Um die Selektivität des Ionentauscherharzes für verschiedenen Ionen gegenüber Na^+ zu bestimmen, wurde die Na^+-Form (0.1 g) je für 12 h mit 50 ml 10^{-3} M KCl, 10^{-3} M $CaCl_2$ oder 10^{-3} M NH_4Cl gerührt und dann wurden die entsprechenden K^+, Ca^{2+} oder NH_4^+-Aktivitäten mit den entsprechenden ISE gemessen. Diese Messungen ergaben Werte von 5.0×10^{-5} M K^+, 1.0×10^{-7} M Ca^{2+} und 4.6×10^{-3} M NH_4^+. Damit wurden Kationenaustausch-Selektivitäten von $K_{K,Na} = 1.9$, $K_{Ca,Na} = 33.6$ und $K_{NH4,Na} = 1.3$ erhalten.

In zwei Fällen wurde die Aktivität des Messions in den resultierenden, speziellen Innenlösungen gemessen (siehe Tabelle 2). Die Resultate für die Aktivität mit Ionentauscher enthaltender Innenlösung stimmten innerhalb des experimentellen Fehlers mit den berechneten Werten überein.

Tabelle 2. Zusammensetzung und berechnete Aktivitäten der inneren Lösungen mit zugegebenem Ionentauscherharz (resin).

K^+-ISEs

	Zusammensetzung			Aktivität (M)	
Typ	KCl (M)	NaCl (M)	resin (g)	K^+	Na^+
A	10^{-2}	0	0	9.0×10^{-3}	~ 0
B	10^{-3}	0	0.2	5.5×10^{-7} [a]	~ 10^{-3}
C	10^{-4}	10^{-3}	0.5	3.1×10^{-8}	~ 10^{-3}
D	0	10^{-3}	0.5	0	~ 10^{-3}

Ca^{2+}-ISEs

	Zusammensetzung			Aktivität (M)	
Typ	$CaCl_2$ (M)	NaCl (M)	resin (g)	Ca^{2+}	Na^+
A	10^{-2}	0	0	5.3×10^{-3}	~ 0
B	5×10^{-4}	10^{-2}	0.5	6.2×10^{-9}	~ 10^{-2}
C	5×10^{-5}	10^{-2}	0.5	5.1×10^{-10}	~ 10^{-2}

NH_4^+-ISEs

	Zusammensetzung [b]		Aktivität (M)	
Typ	NH_4Cl (M)	resin (g)	NH_4^+	Na^+
A	10^{-2}	0	9.0×10^{-3}	~ 0
B	10^{-3}	0.05	3.0×10^{-6} [c]	~ 10^{-3}
C	10^{-3}	0.5	4.2×10^{-7}	~ 10^{-3}

[a] gemessen: 5.9×10^{-7} M K^+; [b] Innere Lösung pH = 6.3; [c] gemessen: 4.3×10^{-6} M NH_4^+

Konditionierung. Konventionelle ISE, hergestellt mit Membran M1 oder M3, wurden für mindestens 1 Tag in einer klassischen Lösung von 10^{-3} M $PbCl_2$, resp. 10^{-2} M $CaCl_2$ (**A**) konditioniert. Die Pb^{2+}-ISE mit modifizierten Eigenschaften, hergestellt aus Membranen M1 – M2, wurden erst für 2 Tage in 10^{-3} M Pb Cl_2 und 10^{-3} M HCl konditioniert, dann für einen Tag in pH-gepufferter Lösung von 10^{-5} M $PbCl_2$, 10^{-4} M NaOAc, 10^{-4} M HOAc, pH = 4.7 (**B, C**). Die Ca^{2+}-ISE mit angepassten Eigenschaften, hergestellt aus Membran M3, wurden für mindestens 1 Tag in 10^{-2} M $CaCl_2$ konditioniert. Die Ca^{2+}-ISE zur Untersuchung der Einflüsse von Schlüsselparametern, hergestellt aus den Membranen M4 – M8, wurden für

mindestens 4 Tage in einer Lösung von 10^{-3} M $CaCl_2$, 10^{-5} M NaCl, 10^{-5} M HNO_3 konditioniert. Membranen mit einer Dicke von 600 μm oder mit einem PVC-Gehalt von 50 Gew.% wurden für je 15 Tage konditioniert.

ISE mit den Membranen M9 – M11 wurden für mindestens 1 Tag in 10^{-2} M Chlorid-Lösung des entsprechenden Messiones konditioniert (**A**); ISE mit Ionentauscher in der Innenlösung wurden für mindestens 1 Tag in 10^{-3} M Chlorid-Lösung des entsprechenden Messiones konditioniert (**B-D**).

***EMK*-Messungen.** Messreihen mit M1 – M2 wurden durchgeführt, indem für jede Konzentration je ein separater Polyethylenbecher zuerst für 2 Wochen mit 10^{-2} M HNO_3 gewaschen und zuletzt mit NANOpure®-Wasser gespült wurde. Die einzelnen Konzentrationen wurden manuell durch gravimetrische Verdünnung unter Verwendung von Stammlösungen eingestellt. Die resultierenden Pb^{2+}-Konzentrationen für die einzelnen Konzentrationsstufen wurden für die kritischen, tiefen Konzentrationsbereiche (10^{-8} – 10^{-6} M Pb^{2+}) mit elektrothermischen AAS-Messungen überprüft und bestätigt. Nach jedem Lösungswechsel wurden die Lösungen für mindestens 30 Min. gerührt und gemessen. Dabei beobachtete Drifts betrugen, mit Ausnahme von Messungen im super-Nernstschen Bereich, stets weniger als 1mV/h. Messreihen mit M3 wurden, ausgehend von der entsprechenden Anfangslösung, in mit verdünnter HNO_3 gewaschenen 50ml Polyethylenbechern vollautomatisch mit Hilfe programmierter sukzessiver Verdünnungssequenzen auf zwei *Metrohm NET-Titrinos* 721 (10ml-Bürette) (Metrohm AG, CH9101 Herisau) oder einem *Metrohm Liquino 711* mit zwei angeschlossenen *Metrohm Dosinos 700* (50ml Bürette) durchgeführt. Messreihen mit M4 – M8 wurden mit ungerührten Lösungen in gereinigten Polyethylenbechern, resp. mit der in Ref. [117, 118] eingehender beschriebenen Durchflusszelle durchgeführt. Die einzelnen Konzentrationen wurden manuell durch gravimetrische Verdünnung unter Verwendung von Stammlösungen eingestellt. Nach jedem Lösungswechsel wurde oberhalb von 10^{-6} M je 10 Min. gemessen. In Konzentrationsbereichen, wo super-Nernstsche Ansprechkurven auftraten (i.A. 10^{-6} - 10^{-7} M) wurde 2 h gemessen, bei tieferen Konzentrationen je 30 Min. Messreihen mit M9 – M11 wurden, ausgehend von der entsprechenden Anfangslösung, in mit verdünnter HNO_3 gewaschenen 100 ml Polyethylenbechern vollautomatisch mit Hilfe programmierter sukzessiver Verdünnungssequenzen auf einem Metrohm Liquino 711 mit zwei angeschlossenen Metrohm Dosinos 700 (50 ml Bürette) durchgeführt. Die *EMK* wurden für sämtliche Experimente mit Hilfe eines in unserem Labor hergestellten *16-Channel Electrode*

Monitor bei Raumtemperatur (20 – 21°C) aufgezeichnet. Als Referenzelektroden wurden entweder *Double-junction Free-flowing Calomel Electrodes* oder *Metrohm Ag/AgCl (Typ 6.0729.100) - Elektroden* mit Schliffkontakt verwendet. Als Referenzlösung wurde jeweils 3 M KCl verwendet; als Brückenelektrolyt je 1 M LiOAc oder 1 M KCl. Alle *EMK*-Werte wurden je mit der Hendersonschen Gleichung um das entsprechende Flüssigkeitspotential korrigiert. Aktivitätskoeffizienten wurden nach Meier [122] oder der Debey-Hückel-Approximation berechnet. Die Pb^{2+}-Konzentrationen wurden unter Berücksichtigung von Komplexierungs-Gleichgewichten mit AcO^-, Cl^- und OH^- [123, 124] berechnet. Selektivitätskoeffizienten wurden mit der *Separate Solution Method* [52] in Chlorid- oder Nitrat-Lösungen der entsprechenden Metalle bestimmt. In der Regel wurde für jedes einzelne, gemessene Störion eine separate, vollständige Kalibrationskurve aufgenommen.

RESULTATE UND DISKUSSION

Untenstehend werden verschiedene Experimente und deren Resultate gezeigt, mit denen die weiter oben gemachten theoretischen Modell-Voraussagen validiert werden.

ISE-Haupttypen. Grundsätzlich können mögliche ISE-Ansprechfunktionen in drei Haupttypen unterteilt werden:

1) ***Klassische ISE :*** Die Ansprechfunktionen klassischer ISE sind für tiefe Probenkonzentrationen in der Regel durch Koextraktions-induzierten Ausfluss von Messionen aus der ISE verfälscht und haben meist erhöhte untere Nachweisgrenzen, typischerweise im mikromolaren Bereich.

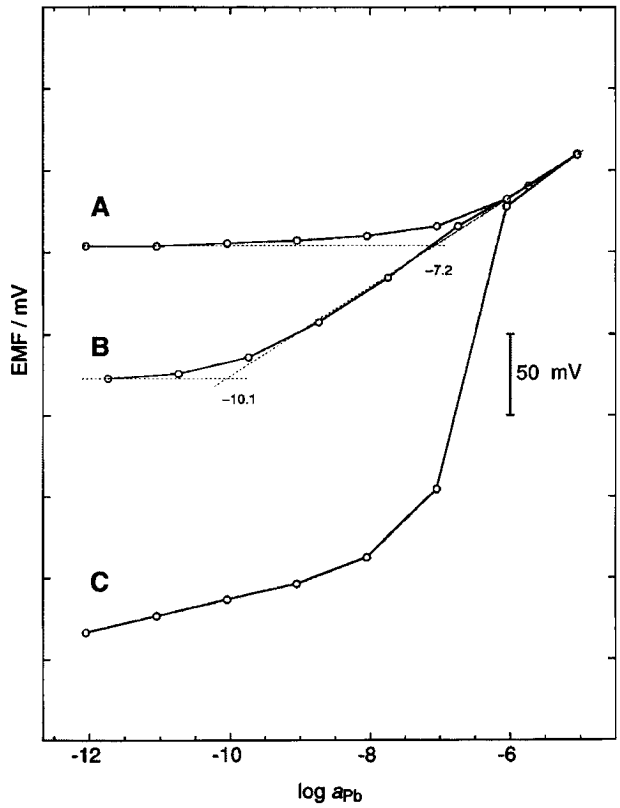
2) ***Ideale ISE :*** Durch Anpassung verschiedener Parameter des ISE-Systems wird die *EMK*-Funktion möglichst optimiert - angestrebt wird dabei möglichst theoretisches, Nernstsches Ansprechverhalten der ISE, welches einzig limitiert ist durch die wahre Selektivität des verwendeten Ionophors. Ideale ISE zeigen in der Regel zwar tiefere Nachweisgrenzen als klassische ISE, sind jedoch auch häufig "heikel" resp. wenig robust in

der Handhabung, da die optimierte *EMK*-Funktion unter anderem auch mehr oder weniger von der Probe selber und von einem ebenfalls optimierten Messprotokoll abhängig sein kann.

3) ***Super-Nernstsche ISE :*** Die Ansprechfunktionen von ISE mit super-Nernstschem Ansprechverhalten sind für tiefe Probenkonzentrationen in der Regel durch einen starken, Ionenaustausch-induzierten Fluss von Messionen in die ISE hinein geprägt und weichen meist schon bei Probenkonzentrationen im mikromolaren Bereich von der theoretisch Nernstschen *EMK*-Funktion stark nach unten ab. Super-Nernstsche ISE können in der Regel nicht für normale Messungen im klassischen Sinn verwendet werden, erlauben beispielsweise jedoch die unverfälschte Bestimmung von wahren Selektivitätskoeffizienten und einige weitere spezielle Anwendungen [7, 125, 126].

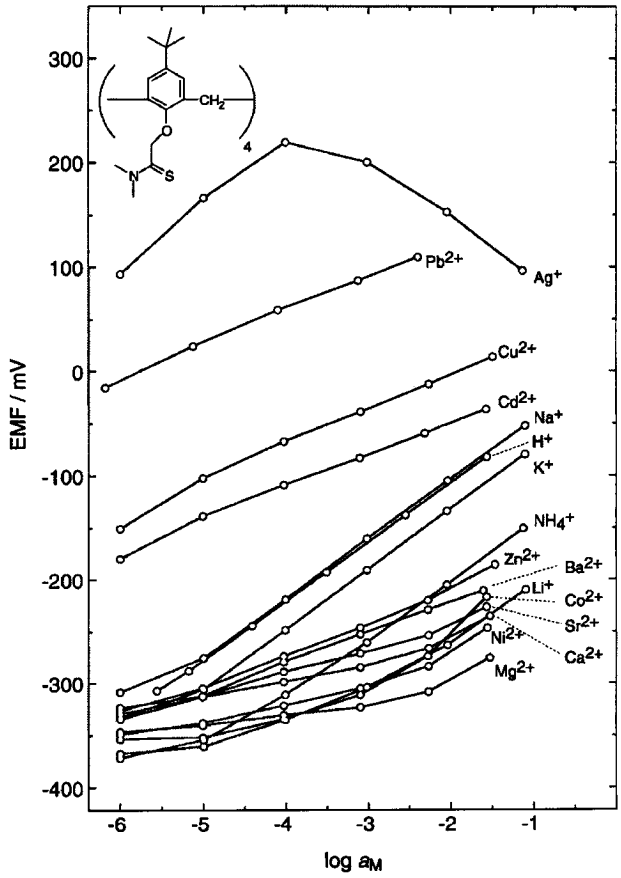
Design von ISE unterschiedlichen Typs. Nach den mit Hilfe der Modelle gewonnenen Vorstellungen über die anzustrebenden Eigenschaften wurden die drei beschriebenen ISE-Haupttypen in Form von ISE **A**, **B** und **C** mit Pb^{2+} als Mession unter Verwendung der Membranen M1 und M2 realisiert. Die in Fig. 37 normiert dargestellten Antworten der ISE **A**, **B** und **C** stellen je einen typischen Vertreter für den entsprechenden ISE-Typ *klassisch*, *ideal* und *super-Nernst* dar. Die Messungen mit den drei ISE **A**, **B** und **C** wurden in mit einem Acetat-Puffer auf pH = 4.7 gepufferten $PbCl_2$-Lösungen durchgeführt. Als untere Nachweisgrenze für die *klassische* ISE **A** (M1) wurde $10^{-7.2}$ M Pb^{2+} gefunden. Für die optimierte, *ideale* ISE **B** (M2) war die untere Nachweisgrenze $10^{-10.1}$ M Pb^{2+}, und die *EMK*-Funktion der *super-Nernstschen* ISE **C** (M1) knickte von der theoretisch Nernstschen *EMK*-Funktion bereits bei ~ 10^{-6} M Pb^{2+} stark nach unten weg. Dabei besassen ISE **A** (M1) und ISE **C** (M1) zwar identische Membranen, jedoch unterschiedlich zusammengesetzte Innenlösungen; ISE **B** (M2) und ISE **C** (M1) besassen identische Innenlösungen, jedoch unterschiedliche Membranen. ISE **B** (M2) war dadurch optimiert worden, dass einerseits anstelle der klassischen Innenlösung von 10^{-3} M $PbCl_2$ die auch für ISE **C** (M1) verwendete Innenlösung von 10^{-2} M $Na_2(EDTA)$, 10^{-3} M $PbCl_2$ und 2 M NaCl mit pH = 4.5 und einer berechneten a_{Pb}^{2+} von 1.1×10^{-13} M verwendet wurde, und andererseits anstelle der für ISE **A** (M1) und ISE **C** (M1) verwendeten Membran mit oNPOE als Weichmacher und einer relativ hohen Konzentration der Additive eine Membran mit dem viskoseren, apolareren DOS als Weichmacher und mit einer je um etwa eine Grössenordnung reduzierten Konzentration von Ionophor und lipophilen Sites verwendet wurde. Dadurch konnte der durch die verwendete Innenlösung in ISE **C** (M1) induzierte, starke Fluss von Messionen in Richtung der

Innenlösung gerade so weit reduziert werden, dass eine zwischen den beiden Extremen *klassisch* und *super-Nernst* ideal ausbalancierte *EMK*-Funktion resultierte.



Figur 37 : *Drei Pb^{2+}-ISE-Ansprechfunktionen, die nach den Modellvorstellungen angefertigt wurden für* ***klassisches (A), ideales (B) und super-Nernstsches (C)*** *Verhalten: (A) und (C) wurden mit derselben Membran (M1) hergestellt, jedoch mit unterschiedlichen Innenlösungen gefüllt: (A) 10^{-3} M $PbCl_2$; (C) 10^{-2} M Na_2EDTA, 10^{-3} M $PbCl_2$, 2 M NaCl, pH=4.5. (B) und (C) wurden mit derselben Innenlösungen gefüllt: (B,C) 10^{-2} M Na_2EDTA, 10^{-3} M $PbCl_2$, 2 M NaCl, pH=4.5, jedoch mit unterschiedlichen Membranen hergestellt: (B) M2; (C) M1. Membran M2 enthielt anstelle von oNPOE den viskoseren, apolareren Weichmacher DOS und ~ 10 mal weniger Ionophor und lipophile anionische Zentren als M1.*

Die Verwendung von ISE **C** (M1) erlaubte erstmals die Bestimmung wahrer, nicht durch Transporteffekte verfälschter Selektivitätskoeffizienten für den *Blei-Ionophor IV*. Zur Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten wurde die *Separate Solution Method* [24] unter Verwendung von 10^{-3} M Chlorid- oder Nitrat-Lösungen angewendet. Die erhaltenen Werte werden in Tabelle 3 aufgelistet und mit Literaturwerten verglichen [127]. Für jedes gemessene Störion wurde durch sukzessive Verdünnung eine vollständige Kalibrationskurve aufgenommen. Die Ansprechkurven der Elektrode gegenüber den entsprechenden Ionen waren in den meisten Fällen nahezu Nernstsch, was darauf schliessen lässt, dass die ISE mehr oder weniger unverfälscht entsprechend den thermodynamischen Gleichgewichten an den Membrangrenzflächen auf die verschiedenen Ionen anspricht (siehe Fig. 38). Dies ist eine unumgängliche Bedingung für die Bestimmung wahrer Selektivitätskoeffizienten. Einzig für die stark diskriminierten Ionen Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+} (log $K_{PbJ}^{pot} < -12$) wurden im Konzentrationsbereich von 10^{-2}-10^{-3} M leicht reduzierte *EMK*-Steigungen beobachtet. Die Ursache dafür dürfte Interferenz durch stärker bevorzugte und unvermeidliche Protonen sein (vgl. Fig. 38). Die mit dieser Methode gefundenen Selektivitätskoeffizienten sind um bis zu 8 Grössenordnungen besser als die mit den bisher verwendeten und durch Transporteffekte beeinflussten, klassischen Elektroden gefundenen und publizierten Selektivätswerte. Andererseits wurde mit log $K_{PbAg}^{pot} = 9.53$ ein Wert gefunden, der um 8 Grössenordnungen schlechter ist als der publizierte Wert von $K_{PbAg}^{pot} = 1.5$ [127]. Der Grund dafür ist offensichtlich (vgl. Fig. 38): Bei 10^{-2} M $AgNO_3$, wie in Ref. [127] zur Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten eingesetzt, ist die *EMK*-Funktion bereits vollständig anionisch. Durch die äusserst starke, bevorzugte Komplexierung des Silbers durch den *Blei-Ionophor IV* gelangt oberhalb von 10^{-4} M Ag^+ soviel Silber zusammen mit koextrahiertem Nitrat in die Membran, dass der freie Ionophor vollständig aufgebraucht wird und die Elektrode Anionen-selektiv wird [24]. Unterhalb von 10^{-4} M Ag^+ ist die mit ISE **C** aufgenommene *EMK*-Funktion jedoch kationisch und kann zur Bestimmung des wahren Selektivitätskoeffizienten herangezogen werden (siehe Fig. 38). Das Beispiel zeigt, dass bei der Bestimmung von wahren, unverfälschten Selektivitätskoeffizienten stets vollständige Kalibrationskurven mit den entsprechenden untersuchten Störionen aufgenommen werden sollten.



Figur 38 : *EMK-Funktionen für die Kalibration von Pb^{2+}-ISE C (vgl. Fig. 37) mit verschiedenen Störionen.*

Tabelle 3. Potentiometrische Selektivitätskoeffizienten, log K_{PbJ}^{pot}, bestimmt mit der *Separate Solution Method* in 10^{-3} M Chlorid oder Nitrat-Lösungen von J im Vergleich mit Literaturwerten [127][a].

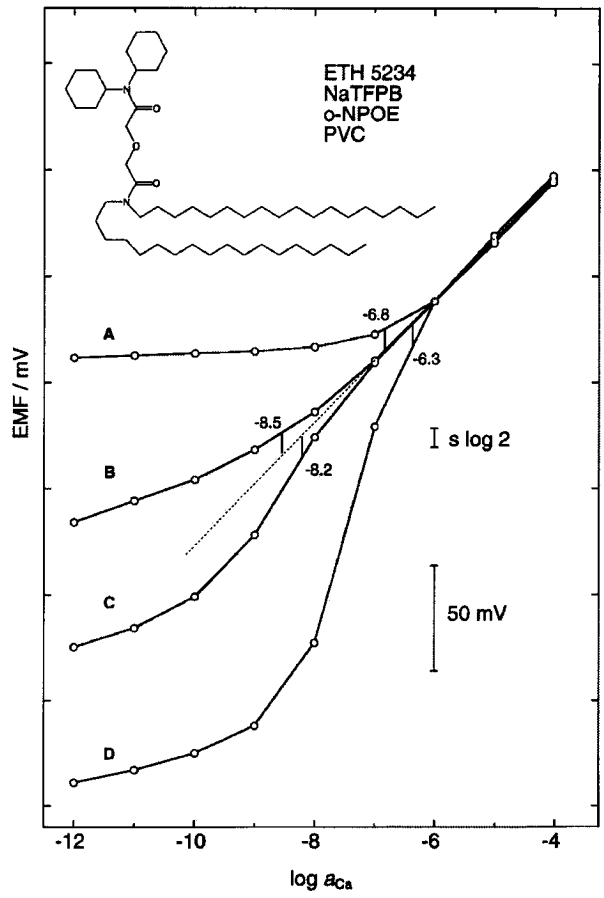
ion J	log K_{PbJ}^{pot}	SD[b]	lit.	ion J	log K_{PbJ}^{pot}	SD[b]	lit.
H^+	−5.60	0.05		Ba^{2+}	−11.50	0.42	−4.9
Li^+	−10.20	0.64	−3.8	Ag^+	9.53[c]	0.23	1.5
Na^+	−5.57	0.07	−3.8	Cu^{2+}	−4.50	0.13	−3.3
K^+	−6.55	0.10	−4.2	Cd^{2+}	−5.78	0.17	−3.8
NH^{4+}	−8.80	0.42	−4.1	Zn^{2+}	−11.20	0.35	−4.9
Mg^{2+}	−13.80	0.57	−5.2	Co^{2+}	−13.40	0.42	−5.2
Ca^{2+}	−12.30	0.62	−4.8	Ni^{2+}	−13.10	0.40	−5.2
Sr^{2+}	−12.10	0.48					

[a] Werte geschätzt aus den Angaben zu Figur 3a in Lit. [127].

[b] Standardabweichungen berechnet aus Messungen mit 3 ISE, die mit derselben Membran und gleicher Innenlösung hergestellt wurden (M1, **C**).

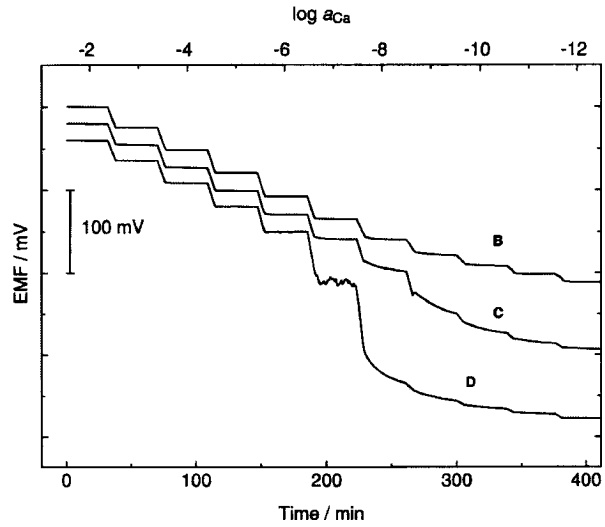
[c] Berechnet aus der *EMK*-Funktion für $Ag^+ < 10^{-4}$ M (siehe Text).

Ansprechverhalten der verschiedenen ISE-Typen. In einer zweiten Reihe von Experimenten wurde das Ansprechverhalten einer Serie von ISE, basierend auf derselben Ca^{2+}-selektiven Membran M3, eingehender studiert. Durch die Verwendung von Innenlösungen mit unterschiedlichem Ca^{2+}/Na^+-Verhältnis konnte ein Satz von Elektroden mit *klassischem*, *idealem*, leicht und stark *super-Nernstschem* Ansprechverhalten hergestellt werden (**A**-**D**, Fig. 39). Wie bei den oben beschriebenen Pb^{2+}-Elektroden wurde mit abnehmendem Ca^{2+}/Na^+-Verhältnis erwartungsgemäss ein zunehmend super-Nernstsches Ansprechverhalten beobachtet. Anhand dieses ISE-Satzes wurde das zeitliche Driftverhalten der verschiedenen ISE-Typen, resp. die Gültigkeit des "Steady State Models" auf einer endlichen Zeitskala überprüft (vgl. Fig. 40). Ferner sind auch mit diesem Satz von Elektroden Selektivitätskoeffizienten bestimmt worden, und es wurde deren Abhängigkeit vom verwendeten ISE-Typ aufgezeigt (siehe Tab. 4).



Figur 39 : *EMK-Funktionen für vier verschiedene Ca^{2+}-ISE mit derselben Membran (M3), jedoch unterschiedlichen Innenlösungen: (**A**) 10^{-2} M $CaCl_2$ (**klassisch**); (**B**) 10^{-3} M $CaCl_2$, 5 x 10^{-2} M Na_2EDTA, pH = 5.39, a_{Ca}^{2+} = 3.0 x 10^{-8} M (**ideal**); (**C**) 10^{-3} M $CaCl_2$, 5 x 10^{-2} M Na_2EDTA, pH = 6.91, a_{Ca}^{2+} = 1.3 x 10^{-10} M (leicht **super-Nernst**); (**D**) 10^{-3} M $CaCl_2$, 5 x 10^{-2} M Na_2EDTA, pH = 8.6, a_{Ca}^{2+} = 3.0 x 10^{-12} M (stark **super-Nernst**). Die Kurven wurden bei 10^{-6} M Ca^{2+} normiert. Nachweisgrenzen (nach erweiterter IUPAC-Definition; siehe Kapitel 11) für die einzelnen ISE sind oben eingetragen.*

Im Vergleich mit den in Kapitel 11 und 12 berechneten theoretischen Ansprechkurven, sollte die *EMK* von ISE mit super-Nernstschen Eigenschaften nach dem Wegknicken von der theoretischen Funktion viel steiler abfallen als dies in Fig. 39 beobachtet werden kann. Die Ursache für diesen Unterschied wird aus Fig. 40 ersichtlich. Der mit Hilfe des vereinfachten Modells für stationäre Zustände errechnete Zustand wird bereits für Elektrode **B** bei Konzentrationen unterhalb von 10^{-7} M Ca^{2+} nur noch ganz knapp erreicht, obwohl eine unüblich lange Messzeit von 30 Min. pro Verdünnungsschritt verwendet wurde. Für die super-Nernstschen Elektroden (**C, D**) reicht bei tiefen Konzentrationen diese Messzeit von 30 Min. pro Schritt nicht mehr aus, um zum stationären Zustand des Systems zu gelangen. Unterhalb einer kritischen Konzentration ($< \sim 10^{-7}$ - 10^{-8} M Ca^{2+}) wird die ISE-Funktion praktisch unabhängig von der Ca^{2+}-Konzentration in der Probe und die Elektrodenfunktionen würden auch ohne weitere Verdünnung der Probe gegen einen Endwert driften, der der *EMK* im stationären Zustand entsprechen würde. Dies würde allerdings im vorliegenden Fall im Minimum ca. 2-3 h dauern (vgl. Fig. 40). Diese Driftdauer stimmt mit weiter oben bestimmten Diffusionskoeffizienten für Ionophore (vgl. Kapitel 13 und 14) und der damit nötigen Zeit zur Ausbildung eines linearen Konzentrationsgradienten über eine Membran vergleichbarer Dicke überein.



Figur 40 : *Zeitabhängige Ansprechkurven der Ca^{2+}-selektiven ISE **B, C** und **D** mit verschiedenen Innenlösungen (vgl. Fig. 39). Die zugehörigen Probenkonzentrationen sind auf der oberen Achse aufgetragen.*

Die beobachteten Drifts können mit dem Modell für stationäre Zustände per Definition nicht beschrieben werden. Um auch quantitativ mit den Experimenten übereinstimmende, theoretische Kurven zu generieren, müsste jeder einzelne Fall mit dem aufwändigeren dynamischen Modell und unter Berücksichtigung sämtlicher experimenteller Parameter durchgerechnet werden, oder es müsste nach jedem Verdünnungsschritt solange gewartet werden, bis mit Sicherheit der stationäre Zustand des Systems erreicht wurde. Der erste Fall wurde aus Gründen der Komplexität unterlassen, der zweite ist in der Regel aus praktischen Gründen beinahe unmöglich. Trotzdem gibt die Abschätzung der zu erwartenden Tendenzen mit Hilfe des vereinfachten Modells für stationäre Zustände eine relativ gute Voraussage des zu erwartenden Ansprechverhaltens einer ISE ab, solange man sich der Limiten des Modells bewusst ist. Anhand dieser und unzähliger weiterer (nicht gezeigter) Experimente wird deutlich, dass für niedrig konzentrierte Proben zeitlich veränderliche Abweichungen vom thermodynamischen, Nernstschen Gleichgewichtszustand die Regel sind und dass sogar zeitabhängige Abweichungen vom stationären Zustand praktisch unvermeidbar sind. Damit kommt dem Messverfahren/-protokoll sowie der Interpretation von Messpunkten in Abhängigkeit von ihrer Erfassungszeit eine grosse Bedeutung zu. Vergleicht man beispielsweise die berechneten *EMK*-Kurven für den stationären Zustand mit Fig. 39 und Fig. 40, so wird deutlich, dass bei erhöhtem Verdünnungstempo die stark super-Nernstsche Elektroden-Funktion **D** quasi-linear bis zur scheinbaren Nachweisgrenze von $10^{-14.5}$ M Ca^{2+} werden könnte, obwohl die ISE unterhalb von ~ 10^{-7} M Ca^{2+} zuletzt nicht mehr auf das in der Probe enthaltene Ca^{2+} anspricht, sondern nur noch auf die in der Probe enthaltenen Hintergrundionen. Durch die allmähliche Umkonditionierung der ISE-Membran wird der Endzustand lediglich in einem langsamen Driftprozess erreicht, und sämtliche *EMK*-Werte zwischen dem theoretisch Nernstschen und dem stationären Endwert sind in Abhängigkeit von der Erfassungszeit des entsprechenden Messpunktes grundsätzlich möglich. Wirklich völlig Drift-frei und unverfälscht kann sich grundsätzlich nur eine Elektrode verhalten, für die für jede vorhandene Spezies bei jeder Konzentration kein oder nur ein vernachlässigbarer Gradient in der Membran resultiert, resp. unter allen Bedingungen stets dieselben, unveränderlichen Gradienten erhalten bleiben.

Mit den ISE **B**, **C** und **D** wurden Selektivitätskoeffizienten (*SSM-Methode* [24]) gegenüber verschiedenen Störionen bestimmt (vgl. Tab. 4) und früheren, mit Hilfe von gepufferten Lösungen bestimmten Resultaten [128] gegenüber gestellt. Innerhalb der Sequenz konnte die Abhängigkeit der Selektivitätskoeffizienten vom Elektrodentyp, resp. das Ausmass

der Verfälschung experimentell bestimmter Selektivitätskoeffizienten für stark diskriminierte Ionen durch die Verwendung von durch Messionenausfluss beeinflussten ISE verdeutlicht werden. Die gewonnenen Daten verdeutlichen, das auch die Nachweisgrenze der *idealen* ISE **B** noch durch den Ausfluss von Messionen aus der ISE dominiert wird und dadurch die hier erreichten, Selektivitätskoeffizienten nicht den wahren Selektivitätskoeffizienten entsprechen können. Dies belegen in Tab. 4 die für ISE **B** stärker von der Nernstschen Steigung abweichenden Steigungswerte und die schlechteren Selektivitätskoeffizienten für stark diskriminierte Störionen im Vergleich zu jenen für ISE **D**.

Tabelle 4. Potentiometrische Selektivitätskoeffizienten, log K_{CaJ}^{pot}, für verschiedene Ca^{2+}-ISE, hergestellt aus derselben Membran (M3), mit verschiedenen Innenlösungen (B, C und D).

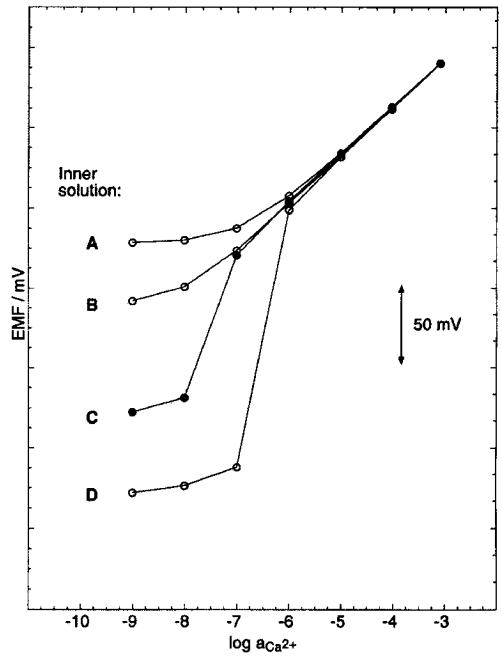
ion J	B	C	D	log K_{CaJ}^{pot} [c]
H^+	−3.0 ± 0.7 (37.1)	−3.3 ± 0.4 (43.0)	−3.8 ± 0.2 (48.2)	−3.1
Li^+	−3.1 ± 0.6 (37.0)	−3.6 ± 0.5 (40.5)	−4.9 ± 0.6 (58.9)	−5.8
Na^+	−4.4 ± 0.5 (40.6)	−5.2 ± 0.2 (48.4)	−6.4 ± 0.3 (52.0)	−5.9
K^+	−3.4 ± 0.7 (34.7)	−4.1 ± 0.4 (44.0)	−5.6 ± 0.8 (62.0)	−7.7
Cs^+	−3.9 ± 0.5 (39.8)	−4.8 ± 0.5 (52.6)	−6.7 ± 1.1 (63.5)	−6.5
NH^{4+}	−3.9 ± 1.0 (29.3)	−4.8 ± 0.8 (33.5)	−6.5 ± 0.4 (42.7)	−6.7
Mg^{2+}	−6.5 ± 0.6 (29.6)	−7.5 ± 1.0 (34.8)	−8.6 ± 0.3 (25.0)	−4.3
Ba^{2+}	−3.0 ± 0.1 (21.9)	−3.2 ± 0.1 (22.8)	−3.1 ± 0.1 (22.8)	−3.1
Sr^{2+}	−0.9 ± 0.1 (21.9)[a]	−1.2 ± 0.1 (22.3)[a]	−1.1 ± 0.1 (22.3)[a]	−1.2

[a] Mittelwerte aus Bestimmungen bei 4 Konzentrationen (10^{-1} - 10^{-4} M J^{Zi}; *SSM*) unter Berücksichtigung der tatsächlich gefundenen, experimentellen Steigungswerte (Werte in Klammern). [b] Membran M3, Innenlösungen **B-D**; Zusammensetzungen siehe experimenteller Teil. [c] Vergleichswerte geschätzt aus Graph in Ref. [128] für gepufferte Lösungen von J (Innenlösung der Vergleichs-ISE: 10^{-2} M $CaCl_2$).

Mit Ausnahme von K^+ und Mg^{2+} entsprechen die Selektivitätskoeffizienten, die mit ISE **D** gefunden wurden, den mit gepufferten Lösungen bestimmten Koeffizienten aus Ref. [128]. Der Wert aus [128] für Mg^{2+} scheint durch den verwendeten Puffer verfälscht worden zu sein, während die Abweichung für K^+ in dieser Bestimmung auf Verunreinigungen - möglicherweise durch die verwendete Referenzelektrode - zurückzuführen sein dürfte.

Das beschriebene Verhalten der ISE entspricht bisher qualitativ sehr gut dem theoretisch vorausgesagten. In Anlehnung an die im Rahmen der Modellrechnungen für stationäre Zustände durchgeführten "virtuellen Experimente" (vgl Kapitel 12) mit systematisch variierten Schlüsselparametern wurden weitere reale Experimente durchgeführt. In Probenlösungen mit einem konstanten Störionenhintergrund von 10^{-5} M NaCl und 10^{-5} M HNO_3 wurden in einem Konzentrations-Bereich von 10^{-3}-10^{-9} M $CaCl_2$ Kalibrationskurven für einen Referenz-ISE-Satz und Variationen davon, hergestellt aus den Membranen M4-M8, aufgezeichnet. Zur Aufrechterhaltung möglichst konstanter Bedingungen in der Lösung direkt vor der ISE-Membran wurde, ausser für die Vergleichsmessung mit ungerührter Lösung, die in Lit. [117, 118] genauer beschriebene Durchflusszelle benutzt. Es wurde jeweils ein konstanter Fluss von 2.5 ml Min^{-1} an Probenlösung durch die Zelle mit Durchmesser 3 mm gepumpt. Als Referenz-ISE-Satz (**A**-**D**) wurden vier identische Elektroden mit Membran M4 hergestellt. Diese wurden gefüllt mit den oben beschriebenen Innenlösungen **A**-**D** mit berechneten Ca^{2+}-Aktivitäten von $a_{Ca}{}^{2+} = 4.0 \times 10^{-1}$ M (**A**); $a_{Ca}{}^{2+} = 4.0 \times 10^{-4}$ M (**B**); $a_{Ca}{}^{2+} = 5.0 \times 10^{-8}$ M (**C**); $a_{Ca}{}^{2+} = 2.0 \times 10^{-12}$ M (**D**). Damit wurden die Voraussetzungen geschaffen für unterschiedliche Gradienten in den verschiedenen Membranen und somit unterschiedliches Verhalten der ISE. An der inneren Grenzfläche wurde durch die Verwendung von Membran M4 in Kombination mit den aufgeführten Innenlösungen (**A**-**D**) folgende Anteile an komplexiertem Ca^{2+} durch Na^+ erstetzt (log $K_{CaNa}{}^{pot}$ = -4.7, log $K_{CaH}{}^{pot}$ = -2.5): < 0.1% (**A**), 1.7% (**B**), 79.8% (**C**) und > 99.9% (**D**).

Die Ansprechkurven der vier Referenz-ISE wurden aufgezeichnet und in Fig. 41 normiert dargestellt; die späteren Variationen von Schlüsselparametern beziehen sich, wenn nicht anders spezifiziert, stets auf diese Referenz-*EMK*-Kurven.

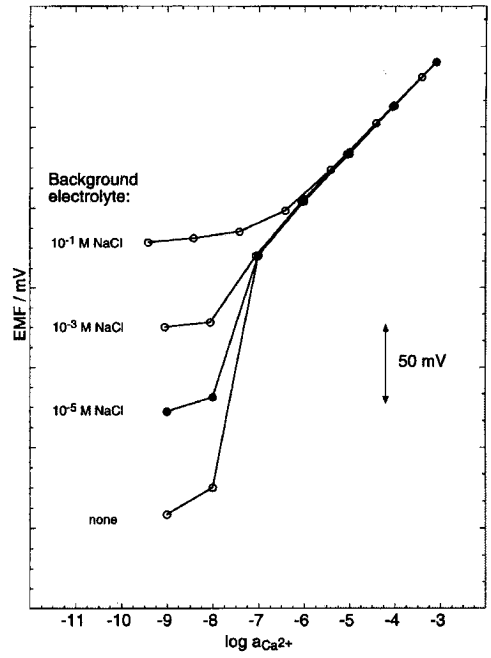


Figur 41 : *Kalibrations-Kurven von vier verschiedenen ISE, basierend auf derselben Ca^{2+}-selektiven Membran M4, jedoch gefüllt mit unterschiedlichen Innenlösungen mit den berechneten Ca^{2+}-Aktivitäten von $a_{Ca}^{2+} = 4.0 \times 10^{-1}$ M (**A**); $a_{Ca}^{2+} = 4.0 \times 10^{-4}$ M (**B**); $a_{Ca}^{2+} = 5.0 \times 10^{-8}$ M (**C**); $a_{Ca}^{2+} = 2.0 \times 10^{-12}$ M (**D**) und je ~ 10^{-1} M NaCl.*

Ausgehend von diesem ISE-Referenzsatz und Bezug nehmend auf die früheren Simulations-Rechnungen aus Kapitel 12 werden untenstehend die Einflüsse verschiedener ISE-Schlüsselparameter experimentell untersucht.

Variation der Aktivität des Störions J^+ in der Probe

Zunächst wurde die Konzentration des Referenz-Hintergrundelektrolyts von 10^5 M NaCl in der Probenlösung um mehrere Grössenordnungen variiert (Fig. 42).



***Figur 42** : Einfluss der Störionenaktivität in der Probenlösung auf die Ansprechfunktion von ISE C (ausgefüllte Symbole). Nach klassischer ISE-Beschreibung würde man nur für die Probenlösung mit 0.1 M NaCl-Hintergrund einen Einfluss des vorhandenen Na^+ auf die Ansprechkurve erwarten.*

Mit einem NaCl-Hintergrund von 0.1 M in der Probenlösung wurde die nach klassischer ISE-Theorie erwartete Nachweisgrenze von ~ $10^{-6.8}$ M Ca^{2+} gefunden (theoretisch erwartet: $K_{CaNa}{}^{pot}a_{Na}{}^2 = 10^{-6.7}$). Für die übrigen Fälle würden in Abwesenheit von Ionenflüssen viel tiefere Nachweisgrenzen erwartet. Die unterschiedlichen Na^+-Anteile in der Lösung haben durch entsprechenden Ionenaustausch - auch wenn dieser nur sehr gering ist - direkte

Auswirkungen auf die in und an der Membran entstehenden Gradienten und damit auch auf die Ansprechfunktion der ISE. Die gefundenen experimentellen Kurven entsprechen damit qualitativ sehr gut den theoretisch vorausbestimmten Simulations-Resultaten.

Variation der Aktivität von J^+ in der Innenlösung

Die Variation der Konzentration des Störiones J^+ in der Innenlösung einer ISE hat für ISE mit hohem oder geringem Gehalt von I^+ in der Innenlösung sehr grosse Ähnlichkeit zu einer entsprechenden Variation von $[I^+]$ in der Innenlösung, da v.a. das Verhältnis von I^+ zu J^+ eine entscheidende Rolle bei Austauschprozessen an der Membrangrenzfläche spielt. Lediglich für ISE im kritischen Bereich mittlerer, ideal ausbalancierter I^+-Konzentration in der Innenlösung können sich Abweichungen vom Verhalten zeigen, das bei einer vergleichbaren Variation von I^+/J^+ durch die Variation der ohnehin geringen I^+-Konzentration hervorgerufen würde (siehe Simulations-Resultate, Kapitel 12). Die Ursache dafür ist die Änderung des gleichzeitig auftretenden Koextraktionsflusses, verursacht durch die mit der Variation von J^+ in grösserem Umfang mitvariierte Anionenkonzentration.

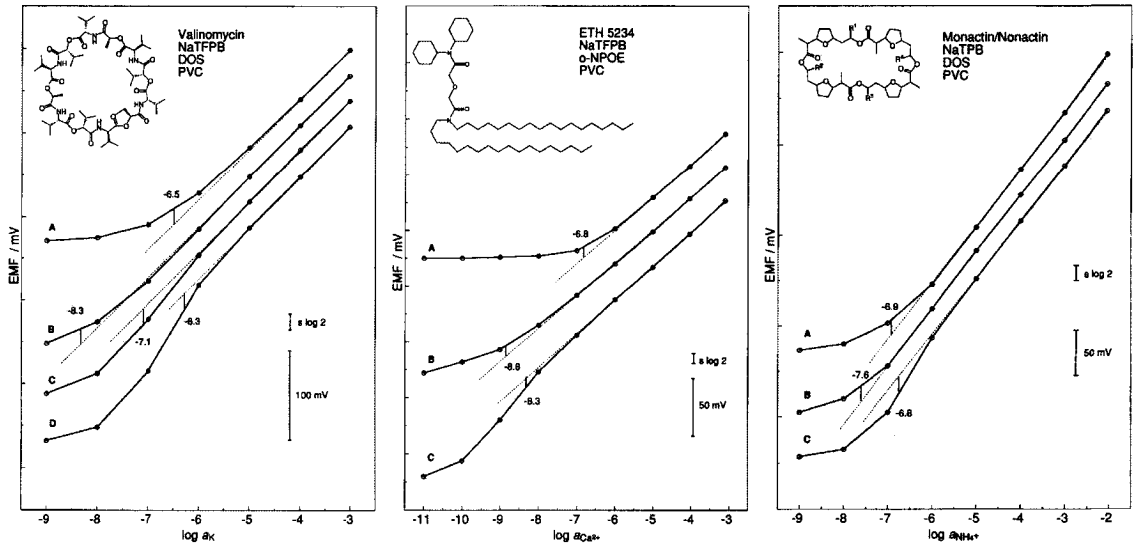
Aufgrund der weitgehenden Ähnlichkeit der Auswirkungen einer Änderung von J^+ oder I^+ in der Innenlösung Bereich wurde hier auf eine entsprechende experimentelle Überprüfung der Simulationsresultate verzichtet.

Variation von K_{exch}

Die Simulations-Resultate für ISE mit variiertem K_{exch} (siehe Kapitel 12) sagen überraschenderweise voraus, dass sich für optimierte Elektroden, die gerade noch einem sehr schwachen Ausfluss von Messionen aus der ISE-Membran in die Probe unterliegen, die Nachweisgrenze bei abnehmendem K_{exch} (d.h. verbesserter Selektivität) verschlechtern sollte. Dies wird verursacht durch die erhöhte Koextraktion aus der inneren Lösung und den gleichzeitig verringerten Ionenaustausch an der inneren Membrangrenzfläche. Umgekehrt sollte sich aus demselben Grund bei einer Abnahme der Selektivität (d.h. grösseres K_{exch}) ein super-Nernstscher Bereich in der zuvor idealen *EMK*-Kurve bemerkbar machen.

In der Praxis ist es allerdings nicht einfach realisierbar, K_{exch} nach Belieben zu variieren, da K_{exch} eine vom gewählten Ionophor, u.U. von der Membranmatrix und von den entsprechenden Bezugsionen abhängige thermodynamische Grösse ist. Es gibt in der Literatur zwar Dutzende von Beispielen für Messungen mit verschiedenen, dasselbe Ion unterschiedlich stark komplexierenden Ionophoren oder unterschiedlichen Störionen. Ein grosses Problem bei der Beurteilung solcher Resultate ist jedoch, dass entsprechende Selektivitätskoeffizienten, resp. die daraus bestimmten K_{exch}, mit *klassischen* ISE und Messmethoden bestimmt worden sind und somit in der Regel durch Ionenausflusseffekte verfälscht worden sind. Ferner wurden bisher Selektivitätskoeffizienten meist durch die klassische *Separate Solution Method* (*SSM*) bestimmt, die später keine Rückschlüsse mehr auf das echte Ansprechverhalten der entsprechenden ISE zulässt. Dadurch ist es - ohne Neubestimmung von echten Selektivitätskoeffizienten - praktisch unmöglich, die grosse Menge diesbezüglich bereits existierender Daten genauer zu beurteilen.

Der für die übrigen Beispiele verwendete Referenz-ISE-Satz konnte hier aus den oben genannten Gründen nicht zur Validierung der berechneten Resultate benutzt werden. Daher wurden Ersatzexperimente zur indirekten Verdeutlichung des Effektes herangezogen. Wie bereits früher angetönt, kann eine Änderung von K_{exch} Bedingungen, wie sie für eine optimierte ISE üblich sind, auch durch eine entsprechende Änderung von I^+ oder J^+ bei gleichbleibendem Anionenhintergrund in der Kontakt-Lösung imitiert werden. Der entsprechende Effekt kann in den Figuren 43, 44 und 45 je anhand der Kurven **B** und **C** beobachtet werden. Mit den Membranen M9 – M11 wurde je ein Satz K^+-, Ca^{2+}- und NH_4^+-selektiver Elektroden mit unterschiedlicher Innenlösung (siehe experimenteller Teil) hergestellt. Mit Hilfe des der Innenlösung zugegebenen Ionentauscherharzes konnten (ausser bei den klassischen Vergleichselektroden **A**) die Aktivitäten der Störionen sowie der nicht Harz-gebundenen Anionen in der Innenlösung praktisch konstant gehalten werden, während durch entsprechende Harz-Einwaagen und Mession-Zugaben die Aktivität von I^+ (resp. I^{2+}) in der Innenlösung variiert werden konnten. Dies entspricht einer Variation des I/J-Verhältnisses bei gleichbleibendem Anionenhintergrund. Dieses Verhältnis kann somit für ideal optimierte ISE gut als variierbarer Ersatzparameter für die Variation von K_{exch} herangezogen werden.



Figuren 43 - 45 : *Für die Messionen K^+ in Fig. 43 (links), Ca^{2+} in Fig. 44 (mitte) und NH_4^+ in Fig. 45 (rechts) wurden unter Verwendung eines Ionentauscherharzes und ohne komplexierenden Ionen-Puffer in der Innenlösung verschiedene ISE-Typen hergestellt. Die ISE **B**-**C** (**D**) besitzen je einen konstanten Störionen- und Anionenhintergrund in der Innenlösung (siehe experimenteller Teil), jedoch eine unterschiedliche freie Messionenaktivität; ISE **A** stellt jeweils eine EMK-Kurve einer klassischen ISE dar, die mit derselben Membran hergestellt wurde. In allen drei Experimenten liegt ISE **B** sehr nahe bei der optimalen ISE, deren Nachweisgrenze durch einen minimalen Messionenausfluss in die Probe diktiert wird. ISE **C** enthält in allen drei Experimenten ca. 10 mal weniger freie Messionen in der Innenlösung als ISE **B** und zeigt je eine leicht „super-Nernstsche" Ansprechkurve.*

Aus den Experimenten in Fig. 43 - 45 kann gemäss den weiter oben stehenden Ausführungen die Abnahme der Messionenkonzentration in der Innenlösung zwischen ISE **B** und **C** um einen Faktor 10 ersatzweise auch interpretiert werden als eine Zunahme von K_{exch} um einen Faktor 10 (d.h. 10 mal schlechtere Selektivität für das Mession). Vergleicht man diese Resultate mit den weiter oben dargestellten Simulationsresultaten für ein 10 mal grösseres K_{exch} im Vergleich zum Wert für die ideal optimierte ISE, so zeigt sich zumindest qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung des vorausgesagten und des gefundenen Trends für

das Ansprechverhalten der jeweiligen ISE. Für Experimente, deren Resultate einen echten Vergleich mit der Simulationsresultaten zulassen würden, müsste eine Serie von Membranen mit unterschiedlichen Ionophoren für dasselbe Mession getestet werden.

Besonders bemerkenswert an der Versuchsreihe zu den Figuren 43 - 45 ist ausserdem, dass hier nahezu optimal funktionierende ISE erstmals auch ohne die Verwendung komplexer Puffergemische realisiert werden konnten.

Variation von K_{coex}

Die Auswirkungen einer Variation von K_{coex} auf die Ansprechkurven von ISE wurde bereits von *Mathison et al.* [26] sehr eindrücklich gezeigt. Wie anhand der Simulationsresultate erwartet verursachte die Verwendung lipophilerer Gegenionen (d.h. grösseres K_{coex}) in der Innenlösung der beschriebenen klassischen ISE umso schlechtere Nachweisgrenzen, je lipophiler die verwendeten Gegenionen waren. Es konnte mit Hilfe von Rührexperimenten auch gezeigt werden, dass es sich bei den gefundenen Effekten tatsächlich um Ausflussphänomene handelte. Die von *Mathison et al.* gefundenen und publizierten Resultate bestätigen die Voraussagen der Simulationsrechnungen qualitativ vollumfänglich. Daher wurde hier auf eine Wiederholung der Versuchsserie verzichtet.

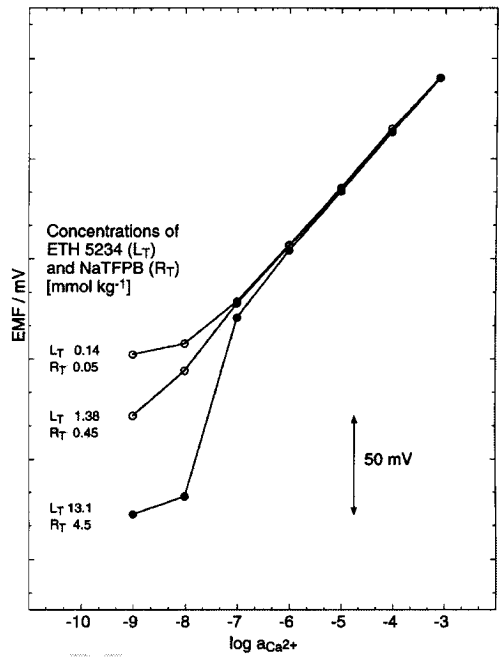
Variation von L_T/R_T bei konstantem R_T

In der Literatur sind verschiedentlich Versuchsserien mit verschiedenen L_T/R_T-Verhältnissen beschrieben worden. Dabei ist dem veränderten L_T/R_T-Verhältnis oft die Verbesserung oder Verschlechterung der beobachteten Nachweisgrenzen zugeschrieben worden. Das L_T/R_T-Verhältnis spielt bei unterschiedlich geladenen Ionen und/oder ungleicher Komplexstöchiometrie zweifellos eine wichtige Rolle, da es sich in diesen Fällen auch auf die resultierenden Selektivitätskoeffizienten und die theoretisch mögliche Nachweisgrenze auswirkt. In Fällen wie dem weiter oben simulierten, wo lediglich monovalente Ionen mit identischer und konstanter Komplex-Stöchiometrie an den Austauschprozessen teilnehmen, ist es jedoch mit Hilfe der klassischen Theorie nicht erklärbar, warum sich infolge eines

veränderten L_T/R_T-Verhältnisses die Selektivität einer beschriebenen ISE gegenüber einem Störion oder deren Nachweisgrenze unter sonst unveränderten Bedingungen verändern sollte. In einem solchen Fall ist gemäss klassischem Verständnis [24] $K_{IJ}^{pot} = K_{exch}\, \beta_{JLn}\, \beta_{ILn}^{-1}$ und somit auch die theoretisch erreichbare Nachweisgrenze bei gegebenen Bedingungen eine vom L_T/R_T-Verhältnis **unabhängige** Konstante. Verschiedene Beispiele aus der Literatur wie etwa [129] zeigen jedoch vom Verhältnis L_T/R_T abhängige Nachweisgrenzen und die entsprechenden, für klassische ISE üblichen Auswirkungen auf die ermittelten Selektivitätskoeffizienten. Dieser Effekt kann nur mit Transportphänomenen erklärt werden, wie es anhand der in Kapitel 12 dargestellten Simulationsrechnungen gezeigt wurde. Verschiedene Experimente, wie beispielsweise die in Fig. 2A aus Lit. [129] dargestellten, zeigen, wie bereits durch die Berechnungen vorausgesagt, für klassische Elektroden die beste Nachweisgrenze (resp. „Selektivität") bei einem L_T/R_T-Verhältnis ≈ 1. Die Nachweisgrenze verschlechtert sich mit zunehmendem Ionophorüberschuss und ist beim dem als Faustregel für ideale Elektroden lange Zeit empfohlenen L_T/R_T-Verhältnis ≈ 2 nur noch wenig besser als bei einem massiven L-Überschuss von $L_T/R_T \approx 20$. Die gefundenen Selektivitätskoeffizienten bleiben mit zunehmendem Überschuss an L innerhalb des angegebenen experimentellen Fehlers praktisch unverändert mit den beschriebenen klassischen, auf 1:1-Komplexen beruhenden Elektroden. Werden die Simulationsresultate bei variablem L_T/R_T-Verhältnis mit bereits publizierten Resultaten verglichen, so zeigt sich, dass in ISE für monovalente Ionen (bei 1:1-Komplexen) durch einen signifikanten Ligandüberschuss in der Membran ein erhöhter Koextraktions-Fluss erzeugt wird und sich dadurch die Nachweisgrenze stark verschlechtern kann. Andererseits kann durch einen erhöhten Ionophor-Anteil auch eine super-Nernstsche Elektrode optimiert werden, indem durch den erzeugten Koextraktionsfluss der Fluss der Messionen in der Membran kompensiert, resp. invertiert wird.

Variation von R_T bei konstantem L_T/R_T

Die Konzentration von R_T in der Membran wurde bei einem konstanten L_T/R_T-Verhältnis von 1:0.34 systematisch in Dekaden-Schritten variiert (Membranen M4, M7, M8). Die mit den entsprechenden Elektroden aufgezeichneten Ansprechkurven wurden mit derjenigen von ISE **C** (Membran M4) des Referenz-Satzes verglichen (Fig. 46).



Figur 46 : *Einfluss der Änderung der Konzentration von R_T bei gleichbleibendem Verhältnis $L_T/R_T=1:0.34$ um zwei Grössenordnungen im Vergleich mit der Ansprechfunktion von ISE C (ausgefüllte Symbole). Das Ausmass des Abflusses von Messionen aus der Probenlösung, die das super-Nernstsche Ansprechverhalten von ISE C verursachen, wird durch die Reduktion der in der Membran total transportierbaren Ladungsmenge reduziert.*

Wie erwartet, wird das Ausmass des Abflusses von Messionen aus der Probenlösung, die das super-Nernstsche Ansprechverhalten von ISE **C** verursacht, durch die Reduktion der in der Membran total transportierbaren Ladungsmenge reduziert. Für die mit Membran M7 hergestellte Elektrode ($R_T=R_{T,ISEC}/10$) wurde eine lineare Ansprechfunktion bis log $c = 10^{-9}$ M gefunden und die entsprechende ISE kann als ideal resp. optimiert bezeichnet werden. Eine weitere Reduktion (M8) verschlechtert die Nachweisgrenze, da nebst der sich

verschlechternden Selektivität der Membran gegenüber einwertigen Störionen auch die ideale Balance zwischen Interferenz-Fluss zur Innenlösung und Koextraktionsfluss zur Probe verloren geht. Die gefundenen experimentellen Kurven stimmen abgesehen davon auch in diesem Fall qualitativ sehr gut mit den theoretischen Voraussagen überein (siehe Kapitel 12).

Variation von DP (d.h. Schichtdicken und/oder Diffusionskoeffizienten)

Der *Diffusionsparameter* DP ist mit den in ISE-Membranen auftretenden Transportprozessen am direktesten korreliert und gleichzeitig auch experimentell am einfachsten beeinflussbar.

$$\mathrm{DP} = \frac{D_{\mathrm{IL,m}}}{\delta_{\mathrm{m}}} \frac{\delta_{\mathrm{aq}}}{D_{\mathrm{I,aq}}} \qquad (78)$$

Im *Diffusionsparameter* DP sind die Diffusionskoeffizienten eines Ions in der Membran und der angrenzenden wässrigen Lösung sowie die für die stationäre Transportprozesse relevanten Diffusionsschichtdicken enthalten. In Gl. 78 ist DP für das Mession I aufgestellt worden; entsprechende Parameter müssen für sämtliche signifikant beweglichen Komponenten des Systems aufgestellt und berücksichtigt werden. Die Antwortfunktion einer ISE hängt nicht nur vom Fluss des Messiones durch die Membran ab, sondern genauso von limitierenden Flüssen und resultierenden Konzentrationen von Störionen. Eindeutig belegt wird diese Abhängigkeit durch die vollständige Beschreibung von Transportprozessen in ISE, wie sie in Kapitel 9 vorgestellt wurde.

Wie durch die Betrachtung von DP ersichtlich wird, gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Modifikation von DP:

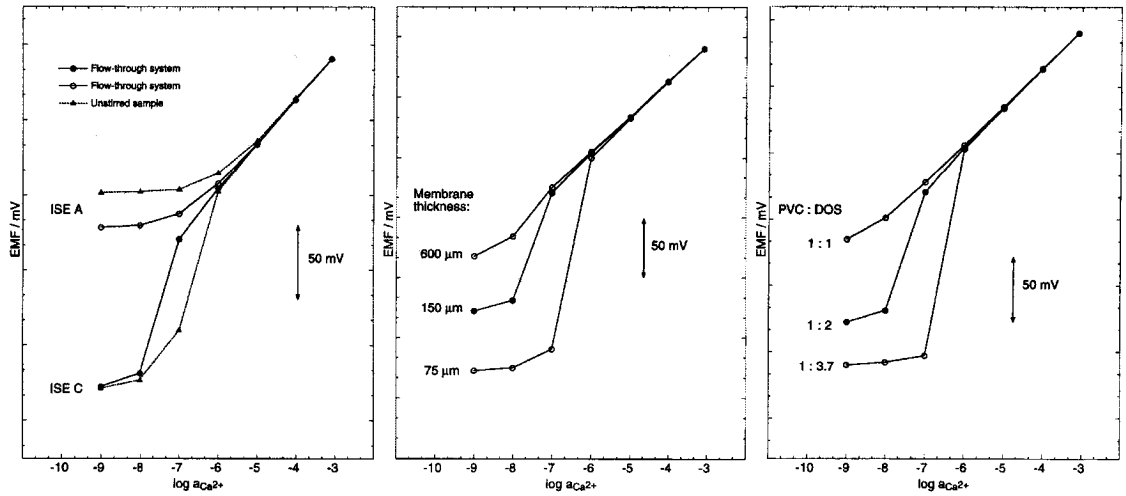
i) Durch die Strömungsgeschwindigkeit oder die Geometrie der ISE kann die Diffusionsschichtdicke δ_{aq} vor der Membran beeinflusst werden.

ii) Durch die gewählte Dicke der ISE-Membran kann die Diffusionsschichtdicke δ_m innerhalb der Membran direkt beeinflusst werden.

iii) Durch die Variation der Membranzusammensetzung (Material, Polymer/Weichmacher-Verhältnis) können die Viskosität der Membranphase und somit die Diffusionskoeffizienten verschiedener Spezies innerhalb der Membran ($D_{i,m}$) beeinflusst werden.

iv) Durch die Änderung der Viskosität der wässrigen Phase können theoretisch auch die Diffusionskoeffizienten verschiedener Spezies in Wasser ($D_{i,aq}$) beeinflusst werden. Die wässrige Phase könnte dazu mit anderen Lösungsmitteln gemischt werden oder die Temperatur der Probenlösung könnte modifiziert werden. Beispielsweise reduziert sich die Viskosität von Wasser bei einer Erwärmung von 20°C auf 60°C um ca. einen Faktor 2 [33]. Dadurch sollten sich gemäss der Stokes-Einsteinschen Beziehung auch die entsprechenden wässrigen Diffusionskoeffizienten ungefähr verdoppeln. Allerdings kann die Probe nicht unabhängig von der darin eintauchenden Elektrode erwärmt werden.

Die Möglichkeiten *i*)-*iv*) können einzeln oder in Kombination variiert werden und eröffnen damit ein breites Spektrum zur experimentellen Beeinflussung des ISE-Ansprechverhaltens. Untenstehend wird eine Auswahl von Experimenten präsentiert, die die beschriebenen Einflussmöglichkeiten auf den DP-Parameter verdeutlichen und einen Vergleich mit den theoretischen Voraussagen zulassen.



Figur 47 : *In Fig. 47 (links) wurde die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht vor den ISE-Referenzmembranen **A** und **C** durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung geändert: Die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in der Durchflusszelle (d.h. Verkleinerung von DP) verbesserte die Nachweisgrenze der klassischen ISE **A** im Vergleich zur Messung in ungerührter Lösung, während bei ISE **C** der super-Nernstsche Effekt vermindert wurde.*

Figur 48 : *In Fig. 48 (mitte) wurde je eine dickere und eine dünnere Membran mit der Referenzmembran **C** verglichen: Mit der dickeren Membran (d.h. Verkleinerung von DP) wurde das super-Nernstsche Ansprechverhalten von ISE **C** vermindert, während es mit der dünneren Membran (d.h. Erhöhung von DP) verstärkt wurde.*

Figur 49 : *In Fig. 49 (rechts) wurden ISE-Typen mit Membranen unterschiedlicher Viskosität (M5, M6) mit Referenz ISE **C** (M4) verglichen. Die Änderung von DP zwischen M4 (~32% PVC) und M6 (~49% PVC) entspricht nach [62] etwa der Abnahme um eine Grössenordnung, die Änderung zwischen M4 und M5 (~21% PVC) etwa der Zunahme um eine halbe Grössenordnung. Die Änderungen von DP wirkten sich auch in diesem Fall gemäss den theoretischen Erwartungen aus.*

Die in Fig. 47, 48 und 49 dargestellten Auswirkungen der Änderungen von DP auf die *EMK*-Funktionen der entsprechenden Elektroden stimmen qualitativ sehr gut mit den vorausgesagten Simulationsresultaten überein. Es sollte abschliessend bemerkt werden, dass mit sehr dicken, resp. hochviskosen Membranen die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustandes gegenüber konventionellen Membranen um Grössenordnungen zunimmt. Es ist daher experimentell schwierig und zeitraubend, mit solchen Elektroden einen echten, stationären Zustand erreichen zu wollen. Die gefundenen *EMK*-Werte können vom endgültigen Wert stark abweichen, solange nicht der tatsächliche stationäre Zustand erreicht worden ist. Aus diesen Gründen ist ein direkter quantitativer Vergleich mit den Simulationsresultaten schwierig. Zur Optimierung von ISE für den praktischen Einsatz sollten daher bevorzugt Kompromisslösungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der anderen zuvor beschriebenen Parameter herangezogen werden.

Schlussfolgerungen

Die in Kapitel 12 anhand von Simulationsrechnungen vorausgesagten Trends für das Ansprechverhalten von ISE mit modifizierten Schlüsselparametern konnten durch die vorliegenden Experimente sowie durch in der Literatur beschriebene Ergebnisse qualitativ vollumfänglich bestätigt werden, bzw. es konnte bisher kein Resultat gefunden werden, welches im Widerspruch zu den Voraussagen stehen würde. Es besteht somit begründeter Anlass zur Annahme, dass den beobachteten Phänomenen grundsätzlich die durch das Modell erfassten Prozesse zugrunde liegen könnten. Exakte quantitative Übereinstimmung wurde in der Regel keine gefunden, da die Simulationen nur für monovalente Ionen durchgeführt wurden, welche alle 1:1-Komplexe mit einem ideal selektiven Liganden bilden, und diese vereinfachenden Bedingungen in der Realität nicht a priori auf einfache Weise nachzustellen sind. Zudem setzte das verwendete Modell stets vereinfachend einen stationären Zustand voraus (vgl. Kapitel 11 und 12), welcher in der Realität oft erst nach sehr langen Wartezeiten erreicht werden kann. Um nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit zugehörigen Experimenten gut übereinstimmende Modell-Rechnungen durchzuführen, müssten somit in den aufwändigeren, numerischen Berechnungen unter Benutzung der vollständigen ISE-Beschreibung (siehe Kapitel 9 und 10) nicht nur die dynamischen Aspekte der involvierten

Prozesse, sondern auch mehr und exakter mit der Realität übereinstimmende Parameter berücksichtigt werden. Trotzdem kann von einer grundsätzlich sehr guten Beschreibung bisher unverstandener oder zuvor noch nicht beobachteter Ansprech-Effekte sowohl klassischer, als auch modifizierter ISE durch die vereinfachte und daher leichter realisierbare theoretische Modellbeschreibung ausgegangen werden. Für ein höheres Ausmass an Übereinstimmung zwischen berechneten und tatsächlichen Resultaten steht somit an erster Stelle nicht mehr die Suche nach der richtigen physikalischen Beschreibung der Effekte, sondern die Suche nach Möglichkeiten, die Exaktheit der grundsätzlich möglichen Berechnungen als auch der experimentellen Resultate zu erhöhen. Dies bedeutet auf Seite der Simulationen in erster Linie Verzicht auf sämtliche nicht unumgehbaren Vereinfachungen (z.B. Forderung nach stationärem Zustand, Monovalenz, 1:1-Komplexe, Elektroneutralität, etc.) und die möglichst vollumfängliche Berücksichtigung sämtlicher bekannter Komponenten und Parameter eines Systems. Auf der anderen Seite wird eine äusserst exakte experimentelle Arbeit vorausgesetzt. Dies wird insbesondere dann extrem wichtig, wenn der Messbereich in den Spuren-Bereich ausgedehnt wird und/oder dynamisches ISE-Ansprechverhalten untersucht wird. Bereits die weiter oben in Kapitel 12 dargestellten und hier validierten einfachen Modell-Voraussagen erlauben jedoch eine tiefere Einsicht in das Ansprechverhalten von ISE und regen vielfältige Verbesserungsmöglichkeiten an. Verfeinerte Modellierungen und zugehörige Validierungs-Experimente werden möglicherweise noch weitere Feinheiten im Verhalten von ISE unter entsprechenden Bedingungen zu Tage fördern können. Bereits anhand der bisherigen Simulationen und deren Überprüfungen lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass die ideale ISE möglichst Gradient-, resp. Fluss-frei sein sollte. Wie in der Einleitung dieser Arbeit theoretisch dargelegt, kann grundsätzlich nur eine total symmetrische ISE-Anordnung im echten makroskopischen Gleichgewicht sein. Sobald kein echtes, makroskopisches Gleichgewicht mehr herrscht, liegen Gradienten vor und es werden zwangsläufig verschiedene (Ionen-)Transportprozesse mehr oder weniger grossen Ausmasses induziert, da eine ISE stets einen Ionenleiter darstellt. Nur durch einen Isolator könnten die Transportprozesse vollständig unterbunden werden; eine vollständig isolierende Phase verliert jedoch ihre Funktion als ISE-Membran. Die Minimierung der unumgänglichen Transport-prozesse in der Membran entspricht entweder einer Maximierung des Widerstandes der Membran, ohne die völlige Isolation der Probenlösung von der Innenlösung, oder aber dem Erhalts möglichst grosser Symmetrie im System. Als zweite Konsequenz aus den oben in Modell und Experimenten dargestellten Fällen kann somit geschlossen werden, dass die Minimierung aller Flüsse innerhalb der Membran, resp. deren strikte Kontrolle, die

Abweichungen betroffener ISE vom ideal Nernstschen Ansprechverhalten in der Regel minimieren kann. Gleichzeitig sollte der Transport von Ionen durch die wässrigen Diffusionsschichten maximiert werden, um die durch Ionenflüsse verursachte Verarmung oder Anreicherung an Analyt vor der ISE-Membran zu minimieren. Durch die Umsetzung der hier erarbeiteten Erkenntnisse ist es schliesslich möglich geworden, praktisch einsetzbare ISE mit Nachweisgrenzen im subnanomolaren Bereich herzustellen.

Seite Leer /
Blank leaf

17. Optimierte ISE und verbesserte Messmethoden

Die in Kapitel 12 theoretisch und in Kapitel 16 experimentell dargestellten Möglichkeiten zur Beeinflussung und Verbesserung des Ansprechverhaltens von ionenselektiven Elektroden gegenüber den bisher eingesetzten klassischen Elektroden erlaubt die Konstruktion von optimierten Sensoren. Um das stark verbesserte Ansprechverhalten solcher Elektroden bestmöglich für Analysezwecke nutzen zu können, sind an die neuen Systeme angepasste Arbeitsweisen und Messmethoden notwendig [3, 130]. Befolgt man die aus den weiter oben dargestellten Resultaten ableitbaren Regeln, wird es möglich, mit ionenselektiven Elektroden bis in picomolare Messbereiche vorzudringen und somit bisher nicht reaslisierbare Spurenanalysen routinemässig durchzuführen.

Lange Zeit ist man davon ausgegengen, dass ISE infolge der scheinbar ungenügenden Selektivität der verwendeten Ionophore zur Spurenanalyse unbrauchbar seien. Die Nachweisgrenzen der meisten ISE lagen kaum tiefer als im mikromolaren Bereich, und die mit denselben Elektroden bestimmten Selektivitätskoeffizienten schienen die Unmöglichkeit tieferer Nachweisgrenzen zu bestätigen. Erfolgreiche Messungen in tieferen Konzentrationsbereichen mit gepufferten Lösungen [14] oder Optoden [131] waren bekannt, das Versagen analoger ISE-Systeme wurde aber nicht völlig verstanden. Wie in den obenstehenden Kapiteln aufgezeigt wurde, waren über lange Zeit die Resultate der meisten ISE-Messungen in tieferen Konzentrationen durch die angewendeten Methoden zur Herstellung der Elektroden und zur Durchführung der Messungen stark verfälscht worden. Eine Reihe von Ionophoren weist in Wirklichkeit weit bessere Selektivitäten für die entsprechenden Messionen auf als dies für die ursprünglichen Systeme bestimmt und publiziert worden war. Somit dürften durch die Anwendung neuer Methoden zur Herstellung und Messung von ISE für eine Mehrzahl von Ionophoren gegenüber den klassisch bestimmten stark verbesserte Nachweisgrenzen gefunden werden. Alleine die Aufgabe des "Dogmas", hochkonzentrierte Chlorid- oder Nitratlösungen von 10^{-1} oder 10^{-2} M des Messions als Innenlösung zu verwenden, zusammen mit dem Ersatz der üblicherweise verwendeten Elektrodenschäfte durch mit PVC-Schläuchen fest verklebte Membranen, verbesserte in vielen Fällen die Nachweisgrenze der entsprechenden Elektroden bereits um 1-2 Grössenordnungen [132].

Damit bewegten sich die Nachweisgrenzen bereits in Richtung nanomolarer Konzentrationsbereiche. Je tiefere Konzentrationen gemessen werden sollen, desto wichtiger werden dabei sehr exakte, saubere und den Regeln der Spurenanalyse entsprechende Arbeitsweisen. Beispielsweise gewinnen Labormaterial und -geräte, deren Behandlung, die verwendeten Substanzen, die Umgebung, etc. mit abnehmender Analyt-Konzentration zunehmend an Bedeutung. Für die meisten Elementionen werden Messungen in femtomolaren Konzentrationsbereichen oder darunter ausserhalb von Reinstlufträumen durch Immissionen aus der Umgebungsluft praktisch unmöglich; für natürlich häufige Elemente wie Na, Ca, Cl oder für durch menschliche Emissionen freigesetzte Elemente wie beispielsweise Pb können die Limiten zu deren experimenteller Bestimmung auch bedeutend höher liegen. Sie sind somit ohne geeignete Massnahmen entsprechend schwierig in tiefster Konzentration messbar. Zusätzlich zu diesen allgemeinen, für sämtliche Analysemethoden gültigen Limiten und Regeln lassen sich für ISE mit tiefstmöglichen Nachweisgrenzen und deren Einsatz im Spurenbereich auch spezifischere Regeln aufstellen, die die Herstellung, Behandlung und anzuwendenden Messmethoden betreffen. Diese Regeln und Rezepte für den Vorstoss von ISE in den Spurenbereich lassen sich aus den weiter oben dargestellten theoretischen Überlegungen und den dazu durchgeführten Bestätigungsexperimenten ableiten. Die wichtigsten Regeln werden hier formuliert und zur Illustration der erfolgreichen Umsetzung einige experimentelle Beispiele präsentiert.

Regeln und Rezepte

Die Vorstellung von ISE-Systemen im echten Gleichgewicht muss aufgegeben werden. Abhängig vom gewählten System und dessen Zustand können sich zwar über mehr oder weniger lange Zeitspannen an den Membrangrenzflächen quasistationäre Zustände einstellen. Diese können lokal und auf einer mikroskopischen Skala als Austauschgleichgewicht zwischen den sich unmittelbar kontaktierenden Schichten der beteiligten Phasen betrachtet werden. Sie entsprechen jedoch in der Regel nicht einem echten, makroskopischen Austauschgleichgewicht zwischen den sich berührenden Phasen. Echtes, makroskopisches Gleichgewicht herrscht in einem ISE-System nur gerade in dem einen Zustand, in dem das gesamte System bezüglich des Membranzentrums total symmetrisch ist

und bei dem die *EMK* = 0 Volt beträgt, da die *EMK* definitionsgemäss die Asymmetrie des Systems, resp. das Ungleichgewicht zwischen den Halbzellen eines ISE-Systems ausdrückt. Die in Kapitel 6 ff. dargestellten Mechanismen haben zur Folge, dass diese lokalen Phasengleichgewichte von sich flussabhängig dynamisch ändernden Konzentrationen in der Nähe der Grenzflächen abhängen und nicht von den mittleren Konzentrationen in der Masse der angrenzenden Phasen, wie es in der klassischen Gleichgewichtsbeschreibung üblicherweise angenommen wird. Ferner ist es auch nicht a priori ausgeschlossen, dass innerhalb jeder Phase lokal oder temporär von Null verschiedene Nettoflüsse oder Konzentrations-Polarisationen im Laufe eines Experimentes auftreten können [42], was zusätzliche, durch die Gleichgewichtsbeschreibung nicht berücksichtigte und als *Diffusionspotential* bekannte *EMK*-Änderungen zur Folge haben kann. Wenn mit ISE schnelle Experimente durchgeführt werden, bei denen zwischen einzelnen Messungen das Erreichen eines makroskopisch stationären Zustandes nicht vollständig abgewartet wird, können komplizierte, zeitabhängige Konzentrations-Profile in der ISE-Membran erzeugt werden, die die experimentelle Vorgeschichte der Membran widerspiegeln und diese für einige Zeit „in Erinnerung" behalten. Dadurch können die Resultate nachfolgender Messungen durch die Vorgeschichte der Membran noch über längere Zeit kaum reproduzierbar und zeitlich veränderlich stark verfälscht werden. Solche Effekte müssen speziell berücksichtigt werden, falls zur verstärkten Unterdrückung unvermeidbarer Ionenflüsse träge Membransysteme eingesetzt werden sollen, bei denen sich die eigentlichen flussabhängigen Effekte im Vergleich zu den reinen Grenzflächenprozessen mit starker Verzögerung bemerkbar machen (hohe Viskosität, dicke Membranen, etc). Durch auf die Problematik zugeschnittene Messprotokolle können solche Elektroden jedoch durchaus eingesetzt werden und zeichnen sich bei Beachtung der nötigen Regeln infolge ihrer Trägheit durch pseudo-robustes Verhalten aus. In der Regel befinden sich solche trägen Systeme während eines grossen Teils einer Messserie weder in einem Gleichgewicht noch in einem stationären Zustand, sondern lediglich in einem sich auf der relevanten Zeitskala genügend langsam ändernden Übergangszustand. Damit werden *EMK*-Werte beobachtet, die sehr lange Zeit nicht zu driften aufhören. Dies kann in Kauf genommen werden, falls entweder das Ausmass der Drift klein ist oder Experimente hinreichend reproduzierbar unter denselben Bedingungen und nach demselben zeitlichen Ablauf durchgeführt werden können. Andererseits können Elektroden gebaut werden, die unter den jeweils gewählten Bedingungen möglichst rasch zu einem stabilen, stationären Zustand gelangen. Solche ISE zeigen in der Regel „nervöses" Ansprechverhalten und deren *EMK* kann nach einem Probenwechsel sofort

für einige Zeit sehr stark zu driften beginnen. Nach Erreichen des angestrebten stationären Zustandes sind solche Elektroden dann allerdings stabil, solange sich kein Parameter im System signifikant ändert. Vergleichbare „träge" und „nervöse" ISE unterscheiden sich in jedem Fall in ihrem zeitabhängigen Verhalten, in der Regel jedoch auch in den damit erzielbaren analytischen Resultaten. Ob es von Vorteil ist, ein träges oder ein rasch reagierendes System einzusetzen, hängt von den Möglichkeiten und den Zielen ab, die mit Hilfe des entsprechenden Sensors erreicht werden sollen. Klassische ISE stellen üblicherweise Systeme mit Ansprecheigenschaften dar, die zwischen den beiden geschilderten Extremen liegen.

Untenstehend werden zusammenfassend einige Faustregeln für die Herstellung idealer, optimierter Sensoren und die Arbeit mit optimalen Messsytemen aufgeführt:

Membranen. Wichtigste Bedingung für die Herstellung von ISE mit tiefsten Nachweisgrenzen bleibt trotz allen Möglichkeiten zur Beeinflussung des Ansprechverhaltens die Verwendung hochselektiver Ionophore. Wenn diese thermodynamische Grundbedingung nicht erfüllt ist, bleiben sämtliche bisher beschriebenen, die Kinetik beeinflussenden Optimierungsmassnahmen nahezu wirkungslos. Die Membranen idealer ISE-Sensoren sollten ferner eine möglichst geringe totale Menge an durch die Membran transportierbarer Ladung enthalten. Daher soll die Konzentration der zugegebenen lipophilen Gegenionen möglichst gering gehalten werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Membranmatrix in der Regel bereits eine geringe Menge an nicht austauschbaren ionischen Zentren enthält. Falls durch ungenügende Leitfähigkeit der Membran messtechnische Probleme entstehen oder durch die reduzierte Ionenstärke in der Membran Beeinträchtigungen der Membranfunktionen verursacht werden, kann der Membran ein inertes lipophiles Leitsalz (z.B. ETH 500) zugefügt werden. Um störende Koextraktionsflüsse zu minimieren, soll das Verhältnis der Ionophor-Konzentration zur Konzentration der Gegenionen so nahe beim Minimum gewählt werden wie möglich. Für 1:1-Komplexe monovalenter Ionen sollte das L_T/R_T-Verhältnis somit nur ganz wenig grösser als 1 sein; für andere Komplex-Stöchiometrien und/oder Ionen-Valenzen muss das ideale, minimal nötige Verhältnis entsprechend berechnet werden. Für weniger selektive Liganden müssen bei der Optimierung dieses Parameters z.T. Kompromisse eingegangen werden, falls die Änderung des L_T/R_T-Verhältnisses zu einer echten Selektivitätsverschlechterung führt. In diesem Fall kann versucht werden, die Koextraktionsflüsse durch andere Massnahmen zu kompensieren. Durch die Anpassung von

Membranmaterial und Zusammensetzung kann die Viskosität der Membran beeinflusst werden und durch die beim Giessen der Membran verwendete Menge an Membranlösung kann ihre Dicke eingestellt werden. Wird eine hochviskose und/oder dicke Membran eingesetzt, erhält man ein träges System mit allgemein reduzierten Flussraten. Bei der Verwendung relativ flüssiger und/oder dünner Membranen erhält man rasch reagierende Elektroden-Systeme mit erhöhten Flussraten für sämtliche die Membran durchquerenden Spezies. Zur Verkürzung der Konditionierzeit bei Konditionierungen in tief konzentrierten Lösungen kann der Membran während der Herstellung bereits ein Teil der benötigten Menge an Messionen zugefügt werden.

Elektroden und Messsystem. Zur Herstellung von Elektroden, welche die Messungen möglichst geringfügig verfälschen, sollten die eingesetzten Membranen mit dem Elektrodenschaft möglichst fest verschweisst oder verklebt werden. Es hat sich gezeigt, dass zähe, dickwandige PVC-Schläuche sich gut als Elektrodenschäfte eignen - es wurde bisher nicht beobachtet, dass Diffusion von Weichmacher aus dem Schlauch in die Membran oder von Membrankomponenten in den Schlauch sich in signifikanter Weise bemerkbar gemacht hätten. Idealerweise sollten Innenlösungen verwendet werden, die entweder Cl^- nur in sehr niedriger Konzentration enthalten (siehe unten), resp. zusätzliche Komplexbildner enthalten. Da diese oft auch Silberionen komplexieren können, muss in der Regel anstelle eines einfachen Ag/AgCl-Ableitsystems ein separates, durch eine Diffusionsbarriere von der Innenlösung abgetrenntes Referenzelement als Innenableitelektrode verwendet werden. Unter Umständen kann es empfehlenswert oder nötig sein, das Referenzelement durch einen zusätzlichen Brückenelektrolyten von der Innenlösung zu separieren. Da jede Reduktion der Dicke der wässrigen Nernstschen Diffusionsschicht vor der Membran das Elektroden-verhalten massiv verbessern kann, ist es empfehlenswert, entweder Elektroden in schnell fliessenden Durchflusssystemen, rotierende oder vibrierende Elektroden, resp. Elektroden, die Ultraschallbehandlung der Lösung aushalten, zu verwenden. Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht ist die Verwendung von Elektroden mit möglichst geringer Kontaktfläche. Für Mikroelektroden gilt anstelle der eindimensionalen eine sphärische Diffusionsgeometrie. Damit erhöhen sich die Flüsse durch die Nernstsche Schicht drastisch. Die Lösungen für Referenzelektroden oder -elemente sowie die Brückenelektrolyte sollten nach Möglichkeit kein Analytion und kein stark interferierendes Ion sowie möglichst hydrophile Gegenionen enthalten. Durch die benutzten Ausfluss- und Diffusionsbarrieren (Schliff, Kapillare, Fritte, etc.) sollte nur ein möglichst geringer Ausfluss

von Lösung auftreten können. Die Geometrie der eingesetzten Elektroden soll so gewählt werden, dass keine Hohlräume Lösungsreste zurückhalten und spätere Proben kontaminieren können. Falls der Analyt zu Adsorptions- oder Fällungsprozesse auf Elektroden oder Messsystem neigt, so muss dies durch spezielle Massnahmen vermieden werden, z.B. durch Arbeiten unter Argon bei Gefahr von Carbonat-Fällung. Zur Vermeidung von Re-Kontaminationen in verdünnten Lösungen kommt der Reinigung und der sonstigen Behandlung von Messsystem und Elektroden besondere Bedeutung zu. Schliesslich ist es auch wichtig, qualitativ hochstehende potentiometrische Messgeräte mit möglichst kleinen Leckströmen zu verwenden, da der entsprechende Netto-Ionenfluss durch das ISE-System zu eine weiteren Verfälschung der Resultate führt. Beispielsweise verursacht ein winziger Leckstrom von nur 1 fA bereits einen Netto-Ionenfluss durch die Membran von 10^{-20} Mol/s, der für eine Membran mit einer Fläche von 1 cm^2 vergleichbar ist mit der Grössenordnung der für optimierte ISE im Bereich der Nachweisgrenze zu erwartenden Ionenflüsse (siehe Kapitel 11).

Innenlösungen. Die eingesetzte Innenlösung sollte im Idealfall genau der Zusammensetzung der Probe entsprechen - in diesem Fall könnte das System einen echten, makroskopischen Gleichgewichtszustand erreichen und sämtliche Ionenflüsse im System und die damit zusammenhängenden Verfälschungen der *EMK* würden völlig verschwinden. Allerdings wäre in diesem Zustand die *EMK* = 0 Volt. Eine Anpassung der Innenlösung bis die verschwindende Potentialdifferenz Übereinstimmung mit der Probe anzeigt, wäre zwar sicherlich auch ein interessanter Messansatz, bei variierenden, in der Zusammensetzung unbekannten Proben jedoch kaum realisierbar. Daher sollten idealerweise - falls die Zusammensetztung der zu erwartenden Proben zumindest **ungefähr** bekannt ist - die Innenlösungen so gewählt werden, dass sie den Proben in den Konzentrationen des Messiones und der wichtigsten Störionen immerhin möglichst **ähnlich** sind. Falls nicht so viel bekannt ist, sollte die Konzentration des Messiones in der Innenlösung in der Grössenordnung der zu erwartenden, tiefstmöglichen Konzentration des Messiones in der Probe gewählt werden. Der mit Vorteil zuzugebende Hintergrund an Störionen sollte dann mit Hilfe von theoretischen Abschätzungen (siehe Kapitel 10 - 12) so gewählt werden, dass bis zum Erreichen dieser tiefsten, erwarteten Probenkonzentration gerade noch kein super-Nernstscher Sprung in der *EMK*-Kurve auftaucht, während dennoch zumindest diese Konzentration als unterste Limite erreicht werden kann. Wenn die benötigte Konzentrationen an Mession in der Innenlösung sehr klein sind, sollten sie durch Zugabe eines Ionenpuffers oder Ionenaustauschers eingestellt

und konstant gehalten werden. Dadurch werden auch allfällige Diffussionseffekte auf der Seite der inneren Lösung weitgehend vernachlässigbar. **Auf jeden Fall** sollte vermieden werden, das Mession in hoher Konzentration (beispielsweise in der früher empfohlenen Konzentration von 10^{-3} - 10^{-1} M) in die Innenlösung zu geben. Wenn zusätzlich Störionen beigegeben werden, aber dennoch super-Nernstsche Ansprechkurven vermieden werden sollen, so muss die maximal mögliche Zugabe von Störionen vor dem Bau der Elektrode berechnet oder experimentell ausgelotet werden. **Keinesfalls** darf die innere Lösung jedoch koextrahierbare, lipophile Gegenionen in hoher Konzentration enthalten. Je tiefer in der Konzentration und je hydrophiler die eingesetzten Gegenionen sind, desto geringer sollten die zu erwartenden Koextraktionsflüsse ausfallen. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Vermeidung von Koextraktionseffekten stellt die Verwendung nicht extrahierbarer gegenionischer Ionenaustauscher dar, welche in fester [10] oder flüssiger Form (z.B. als mit Wasser mischbare Ionentauscher-Emulsionen) der Innenlösung zugegeben werden können.

Konditionierlösungen. Die ideale Konditionierlösung sollte möglichst der Innenlösung entsprechen und zugleich der nachfolgend zu messenden Probe möglichst ähnlich sein, damit Asymmetrien und Umkonditionierungsflüsse im System weitgehend vermeiden werden können. Die Forderung nach Ähnlichkeit von Konditionierlösung und nachfolgender Probe hat direkte Auswirkungen auf das optimale Messprotokoll (siehe weiter unten). Für spezielle Anwendungen mag es wünschenswert sein, Konditionierlösungen zu verwenden, welche sich von der Innenlösung unterscheiden (z.B. Herstellung von „saugenden" ISE). In diesem Fall muss vor dem Beginn von Messungen sichergestellt werden, dass mit der Konditionierung ein stationärer Zustand des Systems erreicht wurde. Dies kann bei Verwendung von trägen Membranen (viskos, dick) unter Umständen mehrere Tage in Anspruch nehmen.

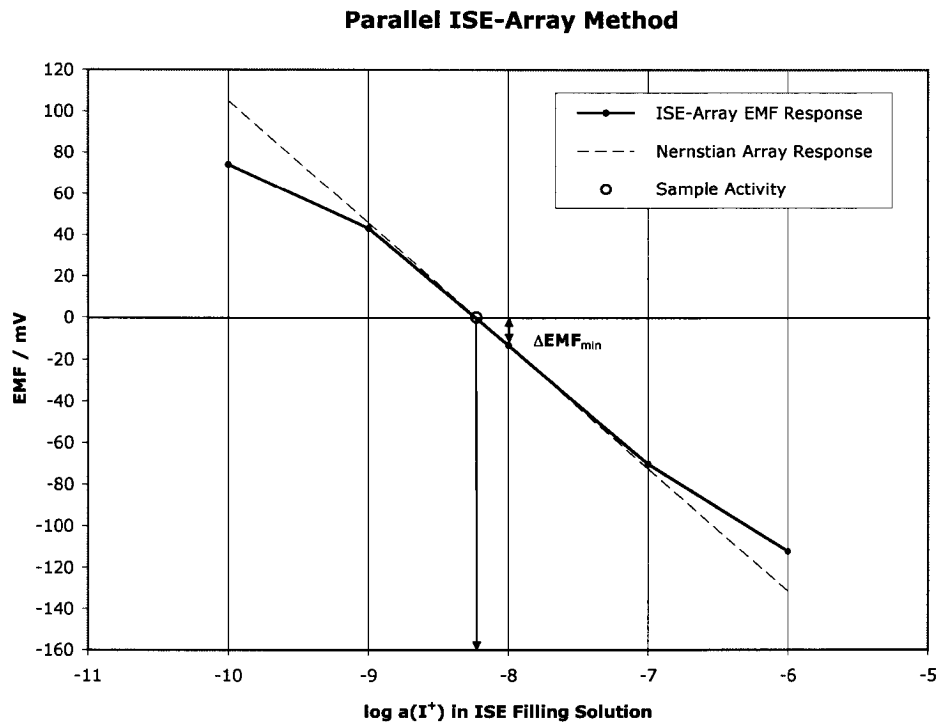
Messmethoden. Kenntnisse der für die Arbeit bei tiefen und tiefsten Analytkonzentrationen (Spurenanalyse) allgemein nötigen Massnahmen werden an dieser Stelle als bekannt vorausgesetzt. Deren Einhaltung ist zwingend nötig, um die durchgeführten Experimente nicht schon vor oder während deren Durchführung durch ungeeignete Arbeitsweise systematisch zu verfälschen. Darüber hinaus lässt sich aus Theorie, Simulationen und experimentellen Resultaten sowie den bereits aufgestellten Regeln für ideale Sensoren schliessen, dass die Verfälschung von *EMK*-Resultaten durch optimierte Messmethoden und -protokolle zusätzlich minimiert werden können.

Wie bereits erwähnt, sollte nach Möglichkeit in einem Durchflusssystem oder in stark gerührten Systemen gemessen werden, um die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht vor der Membran zu reduzieren und konstant zu halten. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen und die Kontaminations- und Unsicherheitsquelle *Mensch* zu minimieren, sind vollständig automatisierte Messmethoden in geschlossenen Systemen zu bevorzugen. Bespielsweise können zu Kalibrationszwecken vollautomatische Verdünnungsmethoden eingesetzt werden [3].

Die einzige Methode, bei der die Messresultate nicht durch Transportphänomene beeinflusst werden, wäre das erwähnte Erzwingen eines echten, makroskopischen Gleichgewichts durch Anpassung der Innenlösung an die Probe bis zum Erreichen von *EMK* = 0 Volt. Diese Methode ist zwar theoretisch denkbar, jedoch für Proben unbekannter Zusammensetzung nicht realisierbar, experimentell problematisch und unter Umständen äusserst zeitraubend. Eine dem idealen Szenario nahekommende Methode wäre die Anwendung eines Arrays von rasch reagierenden ISE, deren Innenlösungen einer in Dekadenschritten abgestuften Messionenkonzentrationsserie über den gesamten zu erwartenden Messbereich darstellen würde. Jede der ISE dieses Arrays soll in ihrer Innenlösung konditioniert und zwischen den Experimenten rekonditioniert werden. Als Resultat zur Bestimmung der I^+-Konzentration einer Probe müsste in einem solchen System nach Kontakt aller Elektroden mit der Probe lediglich diejenige Elektrode identifiziert werden, deren *EMK* den am wenigsten von 0 Volt abweichenden Wert und/oder die geringste und sich am raschesten stabilisierende Drift zeigt. Zeigt eine Elektrode exakt 0 Volt, so sind Probe und die bekannte Innenlösung der entsprechenden Elektrode **identisch**. Weicht die gemessene *EMK* einer bzw. mehrere der Elektroden um einen geringen Betrag von Null ab, kann die I^+-Konzentration der Probe anhand der Nernstschen Gleichung leicht berechnet werden. Da sich die entsprechende Elektroden nahe beim echten, makroskopischen Gleichgewicht befinden, darf in diesem Fall die Nernstsche Gleichung tatsächlich als gute Näherung verwendet werden, d.h. Verfälschungen der *EMK* durch Ionenflüsse können in diesem Bereich als vernachlässigber vorausgesetzt werden. Die im Array oberhalb und unterhalb des Konzentrationsbereichs einer solchen *Identifikationselektrode* stehenden, benachbarten Elektroden können - sofern sie sich nicht durch allzu grosse Drifts dafür disqualifizieren - simultan zusätzliche Kalibrationspunkte zur Bestimmung der Probenkonzentration liefern.

Hypothetisches Beispiel: In den Proben werden Konzentrationen von I^+ im Bereich von 10^{-9} - 10^{-7} M erwartet -> Es wird ein Array von fünf I^+-selektiven ISE eingesetzt, deren I^+-Konzentration in der Innenlösung auf 10^{-10}, 10^{-9}, .. , 10^{-7} und 10^{-6} M stabilisiert worden ist (siehe oben). Jede Elektrode (e1-e5) soll stets in ihrer individuellen Innenlösung konditioniert und nach jedem Experiment sofort rekonditioniert werden. Dabei sollen Messungen in Proben möglichst kurz ausfallen, während die Rekonditionierungsphasen möglichst lang sein sollten. Als Messsystem würde dafür am besten ein System paralleler, identischer Durchflusszellen verwendet, die als unabhängige, je separat differentiell auszumessende Halbzellenpaare betrachtet würden. Zur Messung einer Probe würde dann auf allen fünf Kanälen des Arrays für eine kurze Zeit die Probenlösung gefördert. Es zeigt sich nun beispielsweise folgendes Bild: e1 = 74.1 mV, e2 = 43.1 mV, **e3 = -13.4 mV**, e4 = -70.4 mV und e5 = -112.4 mV. Somit kann ISE **e3** sofort als die am nächsten beim Gleichgewicht operierende ISE identifiziert werden und die Probenkonzentration kann leicht berechnet werden zu 5.94 x 10^{-9} M I^+ (siehe Fig. 50).

Eine separate Kalibration der Elektroden ist dabei nicht nötig - die bekannten, konstanten Innenlösungen des ISE-Arrays stellen die Referenzwerte dar, auf die sich die Messung bezieht. In einem solchen System sollten sich selbst Langzeitveränderungen der Sensoren nur in reduziertem Ausmass störend bemerkbar machen, da der symmetrische Nullpunkt jedes einzelnen Systems bei Veränderungen des Systems mitdriftet und jede einzelne Messung im Array nur eine relative Messung darstellt. Damit sind auch keine wiederholten, zeitraubenden und System-beeinflussenden Rekalibrationen und Charakterisierungen nötig.



Figur 50 : *Hypothetisches Beispiel einer Messung an einer Probe mit 5.94 x 10^{-9} M I^+ mit Hilfe eines ISE-Arrays (siehe Text) mit fünf symmetrischen Sensoren e1-e5 mit Innen- und Kalibrationslösungen von log a(I^+) von -10, -9, -8, -7 und -6.* ***ΔEMF***$_{min}$ *identifiziert ISE e3 als diejenige ISE, deren Innenlösung der Probenlösung am ähnlichsten ist und die damit der geringsten EMK-Verfälschung durch die Messung unterworfen ist. Benachbarte ISE (e2 und e4) können zusätzlich zur Simultankalibration zugezogen werden, sofern ihre EMK nicht übermässig vom Nernstschen Wert abweicht oder driftet.*

Die in einem einzigen, automatisierten experimentellen Schritt zusammenfallenden Messungen und Kalibrationen sind in sehr kurzer Zeit durchführbar, das Abklingen lang andauernder Drifts muss nicht abgewartet, sondern sogar möglichst vermieden werden. Lediglich für die Rekonditionierung muss dem System genügend Zeit eingeräumt werden. Je

kürzer die Messdauer an der Probe, desto kürzer dürfte auch die Rekonditionierungsphase ausfallen. Die Vollständigkeit der Rekonditionierung kann gut fortlaufend überprüft werden - es muss solange rekonditioniert werden, bis sämtliche Kanäle des Arrays driftlos 0 Volt anzeigen. Je grösser zuvor die Störung auf einem Kanal war (durch eine stark von der Innenlösung abweichende Probenlösung), desto stärker und lang anhaltender wird auch eine Störung auf dem entsprechenden sich in Rekonditionierung befindlichen Kanal beobachtbar sein. Sobald alle Kanäle vollständig rekonditioniert worden sind, ist das System bereit für die nächste Probe. Für noch genauere Resultate könnte die Maschenweite des Arrays verfeinert werden. Mit einem genügend feinen *Grid* könnte dann bspw. zu Monitoringzwecken sogar im Dauerbetrieb - ohne Rekonditionierungsphasen - gearbeitet werden, da sich jederzeit eine ISE mit einer mit der Probe „identischen" Innenlösung finden lässt. Dabei würde sich der die Probe identifizierende *EMK*-Nullpunkt allenfalls von ISE zu ISE verschieben, je nach Zusammensetzung von Probe und Innenlösungen der Array-ISE.

Eine weitere Methode ist instrumentell weniger aufwändig, jedoch experimentell anspruchsvoller. Sie macht sich die Tatsache zunutze, dass sich die Verfälschung der tatsächlichen *EMK* durch Transporteffekte in höher konzentrierten oder gepufferten Lösungen nur in vernachlässigbarem Ausmass bemerkbar macht. Damit kann unter Verwendung einer einzigen Durchflusszelle ebenfalls ohne vorgängig nötige, separate Kalibration die Konzentration einer tiefst konzentrierten Probe mit geringer Verfälschung des echten Resultates reproduzierbar bestimmt werden. Dabei soll auf dem Innenlösungskanal und zur Kalibration des Sensors eine Lösung durch die Zelle gepumpt werden, die der Probe möglichst ähnlich ist; im Idealfall soll auf beiden Kanälen der Zelle die Probe selber gepumpt werden. Die während dieser Konditionierungsphase gemessene *EMK* sollte driftfrei einen möglichst wenig von 0 Volt verschiedenen Wert, resp. genau 0 Volt zeigen. Zur simultanen Messung und Kalibration soll nun für möglichst kurze Zeit durch die eine Halbzelle erst die Probe (falls nicht bereits in der Probe kalibriert wurde), dann eine um einiges höher konzentrierte Standardlösung gepumpt werden. Idealerweise soll diese Lösung gepuffert oder relativ hoch konzentriert sein ($> 10^{-6}$ M), damit sich entsprechende Verfälschungen der resultierenden *EMK* durch die einsetzenden Ionenflüsse möglichst klein halten lassen. Im Prinzip kann nun aus der Differenz der *EMK*-Werte vor und nach der Injektion der Standardlösung direkt auf die Konzentration der Probe geschlossen werden. Um sicher zu gehen, dass das Resultat nicht verfälscht ist und tatsächlich Linearität im ganzen Messbereich angenommen werden darf, können zusätzliche *Standardadditionen* mit höher konzentrierten

Lösungen vorgenommen werden und die resultierenden *EMK*-Werte als *Simultankalibration* zur Bestimmung der ürsprünglich vorgelegten Probenkonzentration verwendet werden. Nach der Messung muss das System solange in der tief konzentrierten, der Innenlösung entsprechenden Kalibrationslösung, resp. der Probenlösung rekonditioniert werden, bis der ursprüngliche, nahe bei 0 Volt liegende *EMK*-Wert wieder driftfrei gemessen wird.

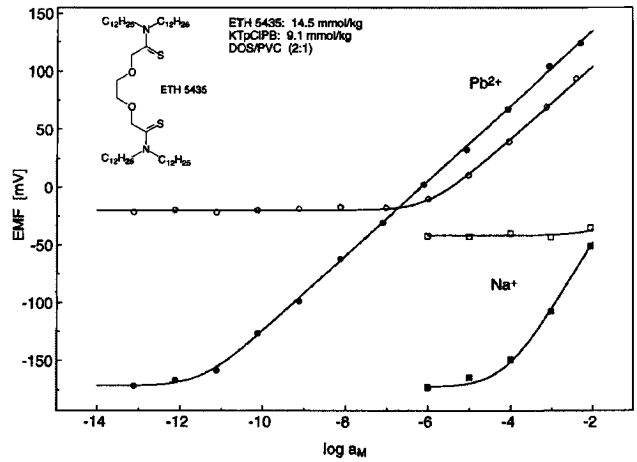
Bei sämtlichen oben beschriebenen Methoden dürfte es von Vorteil sein, die unsymmetrischen Zustände stets zeitlich so kurz wie möglich zu halten. Dadurch sollten sich die *EMK*-Verfälschungen der einzelnen Resultate genauso minimieren lassen, wie auch die nötigen Rekonditionierungszeiten. Möglicherweise könnte daher ein schnelles, auf FIA-Methoden [133] beruhendes System eine zusätzliche Verbesserung der Resultate und der praktischen Einsatzmöglichkeiten bringen.

Resultate und Diskussion

Zur Illustration der Wirksamkeit der oben aufgestellten Regeln werden hier einige Resultate präsentiert, die unter Anwendung von zumindest einem Teils der oben formulierten Regeln im Laufe dieser Arbeit oder angeregt durch Resultate dieser Arbeit erarbeitet worden sind.

Das erste Beispiel [3] zeigt Resultate einer ideal optimierten Pb^{2+}-Elektrode, aufgenommen mit automatischer Verdünnung. Die verwendete Membran enthielt 1.31 Gew.% (14.5 mMol kg^{-1}) des Blei-Ionophors ETH 5435, 0.82 Gew.% (9.1 mMol kg^{-2}) lipophile, anionische Zentren in Form von KTpClPB, 62.5 Gew.% des Weichmachers DOS und 35.3 Gew.% PVC und war ca. 85 μm dick. Die Membran wurde fest mit einem PVC-Schlauch verklebt und die Elektrode mit einer Innenlösung von 10^{-3} M $Pb(NO_3)_2$ und 5 x 10^{-2} M Na_2EDTA bei pH = 4.34 gefüllt. Die freien Aktiviäten betrugen 10^{-12} M für Pb^{2+} und 10^{-1} M für Na^+. Die Elektrode wurde für > 2 Tage in 10^{-3} M $Pb(NO_3)_2$ konditioniert. Die Probenlösung von 10^{-2} M $Pb(NO_3)_2$ wurde während der Kalibration vollautomatisch in Dekaden-Schritten in Intervallen von 15-30 Minuten verdünnt. Die ausführlichen experimentellen Details können Lit. [3] entnommen werden. Es waren bei diesem frühen

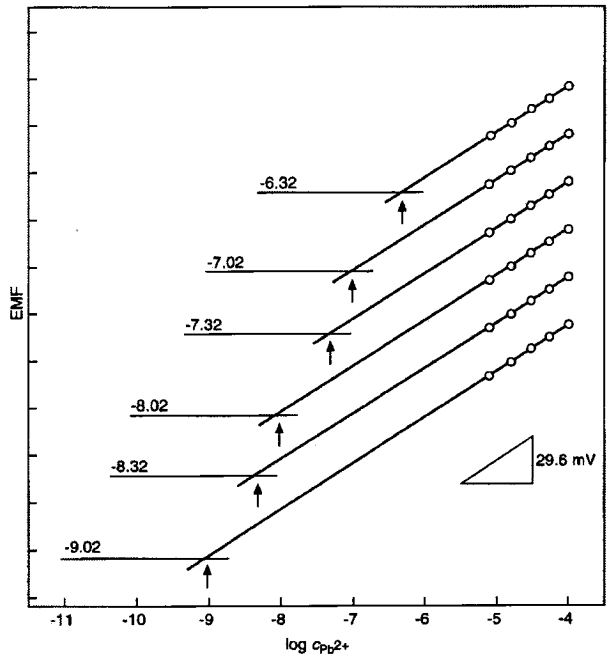
Beispiel einer „idealen" ISE erst einige der vorgeschlagenen Optimierungs-Regeln befolgt worden. Trotzdem konnte schon ein sehr gutes Resultat erzielt werden. So konnte die Nachweisgrenze gegenüber der klassischen Blei-ISE um etwa 6 Grössenordnungen auf 5×10^{-12} M Pb^{2+} gesenkt werden und zudem wahre Selektivitätskoeffizienten für den verwendeten Ionophor bestimmt werden (siehe Lit. [3]). Fig. 51 zeigt die Kalibrationsresultate, die mit dieser Elektrode erreicht werden konnten, verglichen mit den *EMK*-Funktionen einer klassischen Blei-ISE.



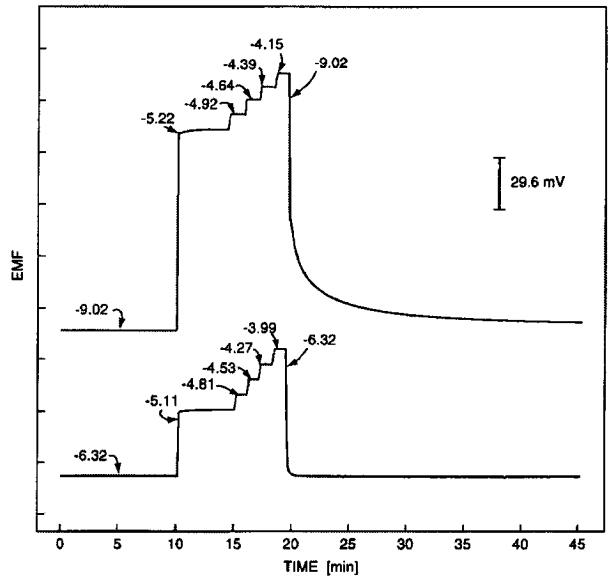
Figur 51 : *EMK-Funktionen (•) einer optimierten Pb^{2+}-ISE [3] im Vergleich mit den Ansprechfunktionen (o) einer klassischen Pb^{2+}-ISE in Pb^{2+}- und Na^{+}-Lösungen.*

Beim zweiten Beispiel wurde bereits ein grosser Teil der Regeln konsequent angewendet und es konnten damit ausgezeichnete, auch praktisch relevante Resultate erzielt werden. Die in Lit. [130] im Detail publizierten Resultate zeigen, dass die entsprechend den hier vorgestellten Regeln optimierten Elektroden für die praktische Spurenanalytik erfolgreich eingesetzt werden können:

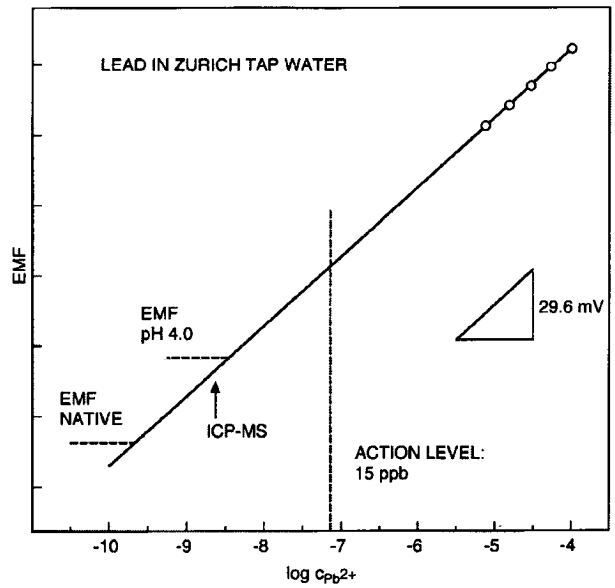
Es wurde eine Membran mit 0.07 Gew.% (0.68 mMol kg^{-2}) Blei-Ionophor IV, 0.03 Gew.% (0.30 mMol kg^{-2}) NaTFPB, 1.32 Gew.% (11.50 mMol kg^{-2}), 62.06 Gew.% DOS, 36.52 Gew.% PVC und 0.15 mMol kg^{-2} $Pb(NO_3)_2$ verwendet. Die Membran hatte eine Dicke von ~200 μm und einen Durchmesser von 4 mm. Sie wurde fest verklebt mit einem PVC Schlauch. Dieser wurde gefüllt mit einer Innenlösung von 10^{-4} M $Pb(NO_3)_2$, 10^{-3} M NTA und 2.1 x 10^{-3} M NaOH, eingestellt auf pH = 7 mit 0.1 M NaOH. Die berechnete Blei-Aktivität der Innenlösung betrug 1.3 x 10^{-9} M Pb^{2+}. Konditioniert wurden die Elektroden je in 4.8 x 10^{-9} M $Pb(NO_3)_2$ (= 1 ppb Pb^{2+}), 10^{-3} M $CaCl_2$ und 10^{-4} M HNO_3 für mindestens 24 h. Die Membran wurde in einer Durchflusszelle auf dem Konzentrationsniveau der Probe konditioniert, und anschliessend an die Messung der Probe wurde eine 5-Punkte-Kalibration mit höher konzentrierten Standardlösungen durchgeführt (vgl. Fig. 52 und 53). Die Messschritte mit den Standardlösungen dauerten insgesamt 10 min., die Rekonditionierung des Systems je nach Probenkonzentration 1-25 min. Mit dem beschriebenen System und der angewendeten Messmethode konnte eine grössere Anzahl von Messungen sehr gut reproduzierbar durchgeführt werden und Vergleichsmessungen mit ICP-MS ergaben gut übereinstimmende Resultate. Die Methode konnte in einer Reihe von Trinkwasserproben erfolgreich angewendet werden. Auch diese Resultate konnten mittels ICP-MS bestätigt werden. Erwartungsgemäss war die ISE-Methode zudem im Gegensatz zu ICP-MS in der Lage, das tatsächlich frei verfügbare Blei in der Trinkwasserprobe vom totalen Bleigehalt zu unterscheiden (siehe Fig. 54).



Figur 52 : *Analyse einer Reihe von Blei-Lösungen unterschiedlicher Konzentration durch Konditionierung auf dem Probenniveau und nachfolgende simultane Messung und Kalibration mit Hilfe einer Serie von höher konzentrierten Standardlösungen in einer Durchflusszelle. Die damit bestimmten log $a(Pb^{2+})$ sind für jede Lösung unten links angegeben. Die Resultate wurden durch Vergleichsmessungen mit ICP-MS bestätigt.*



Figur 53 : *Zeitlicher Verlauf der EMK-Funktionen für zwei der in Fig. 52 gezeigten Analysen.*



Figur 54 : *Blei-Bestimmung in Zürcher Trinkwasser im Spurenbereich. Die angewendete ISE-Methode vermochte nicht nur den totalen, mit Hilfe von ICP-MS bestätigten Gehalt an Pb^{2+} richtig wiederzugeben, sondern darüber hinaus auch die im unbehandelten Trinkwasser tatsächlich frei vorliegende Pb^{2+}-Konzentration. Die beobachtete Differenz zwischen freiem und totalem Blei liegt grösstenteils in Form von Blei-Carbonat vor und kann durch Ansäuern der Probe freigesetzt werden.*

Schlussfolgerungen

Die konsequente Einhaltung von aus den theoretischen Überlegungen und vorangegangenen Simulations- und Bestätigungsexperimenten abgeleiteten Regeln zur Herstellung optimierter ISE und der Messregeln, die deren möglichst ideales Verhalten ermöglichen, erlaubt es, ISE-Techniken zur routinemässigen Spurenanalyse einzusetzen. Bisher ist noch in keinem Experiment die Kombination aller möglichen Idealfälle eingesetzt und überprüft worden. Erste erfolgreiche Experimente, bei denen zumindest ein Teil der vorgeschlagenen Regeln eingesetzt worden ist, versprechen für die Zukunft noch bedeutend bessere Resultate und weitere Fortschritte bei der Suche nach dem idealen ISE-Sensor mit tiefster Nachweisgrenze bei geringster Störungsanfälligkeit.

18. Reziprozität

Wässrige Elektrolyt-Lösungen und ionenselektive Membran-Phasen sind physikalisch betrachtet elektrische Leiter mit einem von Zusammensetzung und Zustand abhängigen Widerstand und allfälligen internen chemischen Quellen oder Senken für das elektrische Potential und/oder den elektrischen Strom. Elektrischer Ladungstransport darin findet in Form von Ionentransport-Prozessen statt. Es ist daher intuitiv verständlich, dass ein durch ein ISE-System fliessender elektrischer Strom und die darin auftretenden Ionenflüsse miteinander gekoppelt sein müssen. Da sowohl in ISE-Systemen auftretende Ionenflüsse die messbare *EMK* des Systems beeinflussen, als auch die Spannung in einem elektrischen Stromkreis durch fliessenden Strom beeinflusst werden, scheint es naheliegend, dass durch das System geleiteter, mit den Ionenflüssen gekoppelter, elektrischer Strom auch direkte Auswirkungen auf das Ansprechverhalten von ISE haben sollte. Stofffluss und elektrischer Strom stellen in der Tat so genannt reziproke Phänomene dar: Ein Stofffluss kann einen elektrischen Strom hervorrufen oder ein elektrischer Strom einen Stofffluss verursachen. Dies gilt unter Umständen selbst dann, wenn der verursachende Stofffluss ein Fluss neutraler Teilchen, z.B. eines Ionophors, ist. Der intuitiv einleuchtende Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und Stoffflüssen kann mit Hilfe phänomenologischer Gleichungssysteme aus der irreversiblen Thermodynamik dargestellt werden. Es werden untenstehend einige wichtige Zusammenhänge und zugehörige Illustrationsbeispiele zur Reziprozität der in ISE-Systemen auftretenden Phänomene aufgezeigt.

In frühen Ionentransport-Experimenten mit ISE-Membranen wurden externe Stromquellen an die Sensoren angeschlossen und aus Messungen daran Rückschlüsse auf die Funktionsweise der Sensoren gezogen [41, 72]. Nebst den bisher beschriebenen Möglichkeiten zur Beeinflussung der selbst unter "stromlosen" Bedingungen unver-meidlichen Ionenflüsse in ionenselektiven Elektrodenmembranen stellt die elektrische Überführung von Ionen in einem ISE-System durch Anlegen eines externen Nettostromes eine zusätzliche Möglichkeit zur Beeinflussung des Ansprechverhaltens von ISE dar. Solche Massnahmen werden untenstehend skizziert. Sie wurden zwischenzeitlich bereits auch von anderen

Arbeitsgruppen erkannt und eingesetzt [134-136]. Es bleibt zu bedenken, dass infolge der Unmöglichkeit einer störungsfreien Messung auch in einem so genannt "stromlosen" System während der Messung stets ein minimaler Strom fliessen **muss**, um eine Messung überhaupt zu ermöglichen. Der dadurch erzeugte Ionenfluss kann in niedrigst konzentrierten Analytlösungen bereits vergleichbar werden mit dem spontan auftretenden Analyt-Ionenfluss durch die Membran und kann somit Messungen in tiefst konzentrierten Lösungen signifikant beeinflussen (vgl. Kapitel 11).

Es wurden Messungen durchgeführt, während denen verschieden starke, konstante elektrische Nettoströme durch ein symmetrisch aufgebautes ISE-System geleitet wurden. Die *EMK*-Kurven des entsprechenden Sensors wurden aufgezeichnet und mit der Ansprechfunktion eines "unbeeinflussten" Sensors verglichen. Die experimentell gefundenen Kurven konnten theoretisch belegt und in guter Übereinstimmung mit den Experimenten simuliert werden [12, 13]. Die experimentellen Resultate werden untenstehend dargestellt und mit den entsprechenden Simulationsresultaten aus Lit. [12, 13] verglichen. Die theoretische Herleitung der im Detail in Lit. [12, 13] beschriebenen und für die weiter unten gezeigten Simulationen benutzten Zusammenhänge beruhen zwar auf anderen Grundlagen zur Herleitung der mathematischen Beschreibung des Problems und verwenden eine unterschiedliche Notation, führen jedoch zu den genau gleichen Ergebnissen. Die Lösungen aus Lit. [12, 13] berücksichtigen nebst den hier gezeigten Lösungen für ganz allgemeine, irreversible Transportphänomene geladener Teilchen zusätzlich spezialisiertere Lösungen, welche bereits von Membrangleichgewichten resp. von ISE-Selektivität und -Zusammensetzung abhängig gemacht wurden und können somit direkter verwendet werden für die rasche, einfache Simulation von praktisch durchgeführten Experimenten. Die hier statt dessen gezeigten Zusammenhänge sind hingegen viel allgemeiner gültig und beinhalten somit auch weiter reichendere Konsequenzen. Sie ermöglichen nach zusätzlicher Einführung von Membran- und Lösungsgleichgewichten eine zwar aufwändige, aber dafür exakte numerische Simulation realer ISE-Prozesse.

Experimente zur Demonstration der Reziprozität der Phänomene Teilchenfluss und elektrischer Strom-Fluss wurden mit demselben Messsystem an denselben Membranen durchgeführt. Im einen Fall wurde die Spannung gemessen, während durch das System ein konstanter elektrischer Strom geleitet wurde. Im anderen Fall wurde der resultierende, im System fliessende Strom gemessen, während eine konstante elektrische Spannung am System

angelegt wurde. Die gefundene logarithmische Abhängigkeit des auftretenden Nettostromes von der Probekonzentration konnte theoretisch erklärt und die Theorie anhand der gefundenen Resultate in vollem Umfang bestätigt werden.

Exakte quantitative Berechnungen sowohl des zeitlichen Verlaufes der *EMK* oder des dazu reziproken elektrischen Stromes eines ISE-Elementes, als auch der auftretenden individuellen, globalen und/oder lokalen Stoffflüsse und damit der lokalen Konzentrationen der vorhandenen Spezies sind mit numerischen Simulationssystemen durchführbar unter Verwendung der hergeleiteten Beziehungen. Semiquantitative Simulationen dazu sind bereits durchgeführt worden [12, 13] und liefern viel versprechende Prognosen für die hier präsentierten experimentellen Resultate. Durch Weiterentwicklung und Einsatz der in Kapitel 8, 9 sowie untenstehend hergeleiteten exakten Gleichungen dürfte sich die Übereinstimmung der virtuellen Simulationsresultate mit realen Messresultaten sogar noch bedeutend steigern lassen.

HINTERGRÜNDE

Der Zustand jeder Stelle eines ISE-Systems kann nach den Regeln der Thermodynamik irreversibler Prozesse stets durch einen Satz linearer, phänomenologischer Gleichungen mit einer zugehörigen Matrix von phänomenologischen Koeffizienten beschrieben werden [31] (siehe Kapitel 8). Beliebige, zeitlich variable, direkt oder indirekt physikalisch messbare Komponenten werden in der Thermodynamik irreversibler Prozesse als *Fluss* betrachtet. Jeder Fluss wird hervorgerufen durch zugehörige treibende Kräfte. Über *phänomenologische Koeffizienten* werden diese Flüsse mit ihren korrespondierenden Kräften (z.B. $-d\mu_i/dx \cdot T^{-1}$ im Falle von Stoffflüssen) verknüpft. Idealerweise, jedoch nicht zwingend, sind die Flüsse linear abhängig von den zugehörigen Kräften. Gemäss Onsager muss die zu den Fluss- und Kraft-Vektoren gehörende Matrix der phänomenologischen Koeffizienten quadratisch und symmetrisch sein ($L_{ij} = L_{ji}$). Falls in einem System geladene Teilchen transportiert werden, ***muss*** daher nebst den reinen Stoffflüssen (dn_i/dt) zur Vervollständigung des Gleichungssystems der elektrische Strom ($dq/dt = I$) als zusätzlicher, zur Kraft $-d\Phi/dx \cdot T^{-1}$ korrespondierender Fluss eingeführt werden. Die Notwendigkeit dieser Operation kann

folgendermassen verdeutlicht werden: Separiert man in einem System mit beweglichen, geladenen Teilchen die eindeutig unabhängig messbare Kraft $-d\Phi/dx\cdot T^{-1}$ von der Triebkraft der reinen Diffusion $(-d\mu_i/dx\cdot T^{-1})$, anstatt die bereits vermischte elektrochemische Kraft $-d\tilde{\mu}_i/dx\cdot T^{-1}$ zu verwenden, so ist die Einführung des elektrischen Stromes als zusätzlicher Fluss zwingend, da sonst die geforderte Symmetrie verloren geht (siehe Kapitel 8).

Lässt sich in einem System nun mindestens **ein** Fluss nicht völlig unabhängig von den anderen beschreiben, so beschreibt das System der phänomenologischen Gleichungen nicht mehr eine Serie *reiner Phänomene*, sondern ein System *gekoppelter Phänomene* und es existieren somit Koeffizienten $L_{ij,i\neq j} \neq 0$ ausserhalb der Diagonalen der Matrix der phänomenologischen Koeffizienten. Dies ist für die Phänomene Stofftransport einer Ionensorte i und elektrischer Strom eindeutig der Fall. Stoffffluss und elektrischer Strom stellen damit so genannt reziproke Phänomene dar: Ein Stoffffluss kann einen elektrischen Strom hervorrufen oder ein elektrischer Strom einen Stoffffluss verursachen. Dies gilt unter Umständen selbst dann, wenn der verursachende Stoffffluss ein Fluss von neutralen Teilchen wie z.B. ein Ionophor ist. Der intuitiv durchaus einleuchtende und äquivalent auch auf andere Art herleit- und darstellbare Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und Stoffflüssen kann mit Hilfe linearer, phänomenologischer Gleichungssysteme adäquat und konsistent beschrieben werden (siehe Kapitel 8). Es kann schliesslich gezeigt werden, wie der durch ein ISE-System fliessende Strom genauso die darin auftretenden Stoffflüsse und somit die gemessene *EMK* beeinflusst, wie diese Stoffflüsse auch den fliessenden Strom, resp. die auftretende *EMK* diktieren. Nachfolgend werden einige einfache, allgemein gültige Zusammenhänge und Illustrationsbeispiele zur Reziprozität der in ISE-Systemen auftretenden Phänomene aufgezeigt.

Wir entwickeln dazu die in den Kapiteln 8 und 9 hergeleiteten Beziehungen weiter, um das Modell auch auf das zum Stoffffluss reziproke Phänomen Strom-Fluss anwenden zu können. Die geforderte Reziprozität des Systems wird im Prinzip bereits ausgedrückt durch die in Kapitel 9 eingeführte Gl. 40. Sie beschreibt die Abhängigkeit eines Stoffflusses von einem elektrischen Nettostrom. Löst man Gl. 40 nach I_t auf, so erhält man daraus unmittelbar die Abhängigkeit des elektrischen Nettostroms von den Stoffflüssen. Um die Konsequenzen dieser Reziprozitäts-Relation zu untersuchen, wird Gl. 51 unter der Annahme, dass $T_{(x,t)} = const_{(x,t)}$ gelte, in der folgenden Form dargestellt:

$$I_t = \frac{-V_{tot,t}}{R^{\Omega}_{tot,t}} + \frac{T}{R^{\Omega}_{tot,t} \cdot F} \cdot \sum_i^n \int_0^l \frac{t_{i(x,t)}}{z_i} \cdot X_{i(x,t)} \, dx \qquad (79)$$

Ist, wie in Kapitel 9 diskutiert, der Ohmsche Gesamtwiderstand des Systems annähernd konstant, so kann bei zeitlich konstanter Spannung $V_{tot,t}$ auch geschrieben werden:

$$I_t \approx I_o + \frac{T}{R^{\Omega}_{tot,t} \cdot F} \cdot \int_0^l \sum_i^n \frac{t_{i(x,t)}}{z_i} \cdot X_{i(x,t)} \, dx \qquad (80)$$

Sämtliche gradientenfreien Bereiche des Systems liefern keinen Beitrag zu Summe und Integral. Ein signifikanter Beitrag an das Integral ist auch hier im Wesentlichen auf das Mession in der Nähe der Grenzflächen und allenfalls im Inneren der Membran zurückzuführen. Damit erhält man für den Stromfluss im Idealfall eine linear von Logarithmus der Messionenaktivität abhängige Gleichung mit dem Achsenabschnitt I'_o und einer Steigung, die dem Wert der Nernstschen Steigung, dividiert durch den Gesamtwiderstand des Systems, entspricht:

$$I \approx I'_o + \frac{1}{R^{\Omega}_{tot}} \cdot \frac{RT}{z_i \cdot F} \cdot \ln a_{i(aq)} \qquad (81)$$

Für genügend kleine, extern angelegte Spannungen konnte dieses Ansprechverhalten experimentell eindeutig beobachtet und nachfolgend bestätigt werden. "Genügend klein" bedeutet hier, dass die Beträge der Spannungen ungefähr in der Grössenordnung von $RTz_i^{-1}F^{-1} \ln a_i$ oder tiefer liegen.

Je nach Messanordnung, angelegter Spannung und Analytkonzentration, wird durch den Stromfluss ein Fluss des Messions in die ISE hinein oder aus der ISE in die Probe hinein induziert. Ähnlich wie im durch Gl. 51 beschriebenen Fall der Spannungsmessung bei konstanter Nettostromstärke, sind somit auch hier für Probenlösungen niedriger Konzentration Abweichungen von der theoretischen Ansprechfunktion zu erwarten. Diese

Vermutungen konnten experimentell ebenfalls bestätigt werden (vgl. experimenteller Teil weiter unten).

Im Gegensatz zur technisch leicht realisierbaren potentiometrischen Messung bei konstantem (minimalem) Stromfluss erweist sich die amperometrische Messung bei konstanter Spannung zwar als technisch aufwändiger, zuletzt aber auch als robuster gegenüber Störungen. In der Tat ist die Stromstärke eine relativ träge reagierende makroskopische Messgrösse für den Zustand des Systems verglichen mit der *EMK*, die leicht und rasch auf lokale Störungen anspricht (z.B. externe Felder, schlechte Erdung, etc.).

Bei grösseren angelegten Spannungen werden an einzelnen Stellen des Systems relativ grosse Migrationsflüsse erzeugt. Dadurch kann es mit der Zeit zu lokalen Elektrolyt-verarmungen kommen und der Gesamtwiderstand des Systems steigt entsprechend stark an. Solche Phänomene treten vor allem in Zonen mit niedrigen Elektrolyt-konzentrationen auf. Damit geht dort das Ohmsche Verhalten des Leiters verloren. Der migrationsbedingte Stromfluss kann nicht beliebig mit zunehmender Spannung ansteigen, sondern er strebt einem Grenzwert zu. Als Folge der Kontinuitätsbeziehung (Gl. 39, Kapitel 9) ist der messbare Nettostrom eines eindimensionalen Gesamtsystems auch nie grösser als der kleinste aller lokalen, maximal möglichen Stromflüsse. Dementsprechend wird schliesslich der beobachtete Nettostrom praktisch vollends diffusionskontrolliert und abhängig von der Limitierung in der "kritischen" Zone. Dieser Grenzstrom kann ausgehend von den in Kapitel 9 bzw. 8 hergeleiteten Gleichungen Gl. 51, 50, 49, 43, 23, 22 und 21 in folgender Form beschrieben werden, falls sich im beschriebenen eindimensionalen ISE-System der Länge l die Querschnittsfläche zeitlich nicht verändert ($A_{(x)} = const_{(t)}$) :

$$I_t = -\frac{F^2}{RTl}\cdot\sum_i^n z_i^2\cdot\int_0^l A_{(x)}\cdot D_{i(x,t)}\cdot c_{i(x,t)}\cdot\frac{\partial\,\phi_{(x,t)}}{\partial\,x}\,dx \qquad (82)$$

$$-\frac{F}{RTl}\cdot\sum_i^n z_i\cdot\int_0^l A_{(x)}\cdot D_{i(x,t)}\cdot c_{i(x,t)}\cdot\frac{\partial\,\mu^o_{i(x,t)}}{\partial\,x}\,dx$$

$$-\frac{F}{l}\cdot\sum_i^n z_i\cdot\int_0^l A_{(x)}\cdot D_{i(x,t)}\cdot c_{i(x,t)}\cdot\frac{\partial\,ln\,\gamma_{i(x,t)}}{\partial\,x}\,dx$$

$$-\frac{F}{l}\cdot\sum_i^n z_i\cdot\int_0^l A_{(x)}\cdot D_{i(x,t)}\cdot\frac{\partial\,c_{i(x,t)}}{\partial\,x}\,dx$$

Der zweite Term dieser Gleichung ist nur an Phasengrenzen von Null verschieden. Verarmt ausgerechnet die Phasengrenze vollständig an *i*, so strebt er selbst dort gegen Null. Der dritte Term berücksichtigt lokale Aktivitätsänderungen und spielt somit ausser an Phasengrenzen, die nicht an *i* verarmt sind, gegenüber dem ersten und vierten Term in der Regel eine untergeordnete Rolle und kann normalerweise vernachlässigt werden. Geht man davon aus, dass die Elektrolytverarmung innerhalb derselben Phase auftritt, und dass die vorliegenden Lösungen ideal oder verdünnt seien, so verschwinden der zweite und dritte Term sogar vollständig. Der erste Term entspricht dem Migrationsanteil am Gesamtstrom und wird bei Elektrolytverarmung innerhalb einer Zone des Systems zunehmend unbedeutend. Übrig bleibt somit einzig der vierte Term, der das Ansprechverhalten eines solchen Systems offensichtlich dominiert. Falls wiederum nur das Mession massgeblich am Stromtransport beteiligt ist und die Diffusionskontrolle in der Nernstschen Schicht der Probe direkt vor der Elektrode wirksam wird, so lässt sich der Ausdruck für den maximal messbaren Nettostrom wie folgt vereinfachen:

$$I \approx \frac{A}{l}\cdot F\cdot z_i\cdot D_{i(aq)}\cdot c_{i(aq)} \qquad (83)$$

Diese einfache Gleichung wird allgemein für limitierende Grenzströme bei hinreichend grosser Polarisationsüberspannung (resp. genügend kleinen Analytkonzentrationen) in amperometrischen bzw. voltammetrischen Messanordnungen verwendet [31]. Der messbare Stromfluss wird dabei der Analytkonzentration direkt proportional.

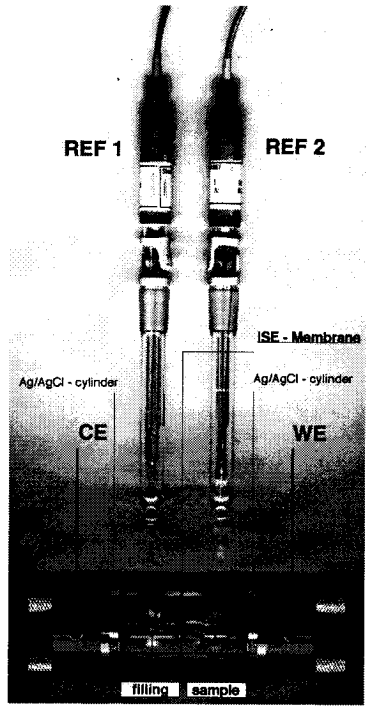
EXPERIMENTE

Reagenzien. Poly(vinylchlorid) (PVC), Bis(2-ethylhexyl)-sebacat (DOS), Kalium-tetrakis(*p*-clorophenyl)borat (KT*p*ClPB), der Ionophor *N*,*N*-dicyclohexyl- *N*',*N*'-dioctadecyl-3-oxapentadiamid (ETH 5234) und Tetrahydrofuran (THF, *Analytical Grade*) waren von Fluka AG, CH-9471 Buchs. Wässrige Lösungen wurden hergestellt mit frisch deionisiertem Wasser (18 MΩ cm spezifischer Widerstand) aus einer *NANOpure™ reagent grade water system* Anlage von Barnstead, CH-4009 Basel. Salzsäure und die Salze $CaCl_2$, KCl, etc. waren von *Suprapur*© Qualität von Merck KGaA, D-64293 Darmstadt.

Membranen. Die Membranen enthielten je 1.0 Gew.% (12.7 mmol kg^{-1}) ETH 5234, 0.3 Gew.% (5.4 mmol kg^{-1}) KTpClPB, 65.9 Gew.% DOS und 32.8 Gew.% PVC. Die Membrankomponenten wurden gelöst in ca. 2.5 ml THF. Mit diesem Membrancocktail wurden gemäss dem üblichen Verfahren Membranen von ca. 150 μm Dicke hergestellt durch Giessen der Lösung in einen auf einer Glasplatte fixierten Glasring mit einem inneren Durchmesser von 28mm.

Messmethoden. Zur Durchführung der Messungen unter symmetrischen Bedingungen, wurde eigens eine spezielle, symmetrische Zelle aus Plexiglas hergestellt. In der Mitte der Zelle befand sich eine kreisförmige ISE-Membran von 1 cm^2 Fläche. Auf beiden Seiten der Membran befand sich je ein identisches, zylinderförmiges Lösungsreservoir mit 1 cm^2 Querschnittsfläche und einem Gesamtvolumen von 3 ml. Jedes der beiden Reservoire wurde abgeschlossen durch eine mit Silberchlorid elektrolytisch beschichtete Silberplatte von 1 cm^2 Fläche, welche in der Zellwand direkt mit Anschlüssen für die Kabel des benutzten Galvanostat/Potentiostates verbunden waren und als Gegen- und Arbeitselektrode dienten.

Die beiden Lösungsreservoire besassen auf der oberen Seite der Zylinderwand je eine Öffnung zur Aufnahme einer Elektrolyt-abgeschirmten Referenzelektrode vom Typ Metrohm 6.0729.100, Ag|AgCl in 1 M KCl (Metrohm AG, CH-9100 Herisau) mit einem Brückenelektrolyten von 10^{-3} M KCl, 10^{-4} M HCl; pH 3.8. Das die Probenlösung enthaltende Reservoir der Messzelle war über Teflonschläuche und Umwälzpumpen verbunden mit einem externen Probereservoir von 97 ml Inhalt. Das Gesamtprobenvolumen von 100 ml wurde in einem geschlossenen Kreislauf kontinuierlich durch die Messzelle gepumpt. Dadurch wurde eine erhöhte Durchmischung der im Kontakt mit der Membran stehenden Probe erreicht und Konzentrationsverfälschungen, welche bei der Arbeit mit geringen Probevolumen auftreten können, konnten eliminiert werden. Das Volumen der Referenzlösung (10^{-3} M $CaCl_2$, 10^{-3} M KCl, 10^{-4} M HCl; pH 3.8) betrug unverändert 3 ml. Die innere ISE-Referenzlösung war in Kontakt mit der Gegenelektrode (CE) und Referenzelektrode 1 (REF 1), während die Probenlösung in Kontakt mit der Arbeitselektrode (WE) und Referenzelektrode 2 (REF 2) war (siehe Fig. 55). Das benutzte Messgerät (*SI 1287 Electrochemical Interface*; Solartron Instruments, Farnborough, Hampshire, UK) war so ausgelegt, dass die gemessenen oder geregelten Spannungsdifferenzen U = REF 1 - REF 2 mit internem Referenzpunkt bei REF 2 / WE (= GROUND) entsprachen. Die durch die Referenzelektroden geregelten Spannungen wurden angelegt zwischen CE (bei REF 1) und WE (bei REF 2). Der Strom wurde gemessen oder geregelt über den internen galvanostatischen Regelkreis zwischen CE und WE. Damit entsprach der damit gemessene oder gelieferte Strom der üblichen Konvention, dass gemäss der physikalischen Definition der elektrischen Stromrichtung als Richtung des Vektors der elektrischen Stromdichte in Richtung des elektrischen Feldvektors [31, 34, 38] eine positive Spannung U = REF 1 - REF 2 einen Stromfluss von positiver Netto-Ladung von CE in Richtung WE hervorruft. Dies bedeutet für die mit der Anordnung durchgeführten Versuche, dass ein positiver, durch das System geleiteter Nettostrom darin einen Nettofluss positiver Ladung von der ISE-Innenlösung in Richtung der Probenlösung hervorruft (resp. von negativer Ladung in entgegengesetzter Richtung) oder nach unserem Verständnis einen Fluss von Kationen aus dem Inneren der ISE in die Probenlösung hinein und umgekehrt.



Figur 55 : *Photographie der Messanordnung zur Messung von ISE-Ansprechfunktionen unter dem Einfluss von durch das System geleiteten Strömen oder am System angelegten Spannungen. Sichtbar sind nebst der symmetrischen Zelle und der Membran die verwendeten Elektroden und deren Zuordnung zu den Anschlüssen des Regelungs- und Messgerätes. Nicht gezeigt ist das externe Erweiterungsgefäss für die Probenlösung (siehe Text).*

Die ISE-Membran des Systems wurde vor jedem Experiment beidseitig (symmetrisch) mit Referenzlösung kontaktiert und damit ca. 2.5 Tage äquilibriert. Zwischen einzelnen Experimenten wurde die Membran für mindestens 3.5 h symmetrisch mit Referenzlösung rekonditioniert. Die Ansprechfunktion der ISE-Messzelle unter verschiedenen Bedingungen (konst. Strom oder konst. Spannung angelegt, Strom- oder Spannungspulse angewendet, etc.) wurden kontinuierlich aufgezeichnet bei 20-21° C. Messwerte für die Darstellung von

Kalibrationskurven wurden in der Regel nach ihrer ersten Stabilisierung (i.A. nach ca. 30 Min. Kontaktzeit) entnommen. Die Start-Messlösung wurde im Laufe eines Experimentes wiederholt in definierten Schritten mit Hintergrundelektrolyt (10^{-3} M KCl, 10^{-4} M HCl; pH 3.8) verdünnt bis zum Erreichen einer nicht mehr nachweisbaren Konzentration des Messions. Die programmgesteuerten Verdünnungsserien wurden im 100 ml Probevolumen vollautomatisch durchgeführt mit Hilfe von *Metrohm Liquinos* (Metrohm AG, CH-9100 Herisau). Ströme oder Spannungen in der Zelle wurden sowohl generiert und geregelt als gleichzeitig auch gemessen mit einem *SI 1287 Electrochemical Interface* (Solartron Instruments, Farnborough, Hampshire, UK). Das Messgerät wurde dabei gesteuert von einem mit *LabView 5.1* (National Instruments, Austin, TX, USA) selbst geschriebenen Controller. Mit Hilfe dieses Controllers konnten dabei mit Software-Hilfe auch verschiedene Nicht-standard-Funktionen des Gerätes ausgeführt werden, wie z.B. spezielle Sweeps, komplexe Puls-Serien, Sweep-Puls-Kombinationen, etc.

Zur Regelung und Messung von Strömen wurde in der Regel der geräteinterne 1.0 MΩ Standardwiderstand verwendet. Messungen im „stromlosen" Zustand wurden mit abgetrennter Gegenelektrode und mit zu REF 2 kurzgeschlossener und geerdeter Arbeitselektrode im *Halfstandby Mode* (siehe Unterlagen *Solartron SI 1287*) unter Verwendung des geräteinternen 100 Ω Standardwiderstandes durchgeführt. Messzelle und Elektroden befanden sich stets im Inneren eines geerdeten Faradaykäfigs. Pumpen, Liquinos, Messgerät und Controller befanden sich ausserhalb des Käfigs. Zur zusätzlichen Rausch-Unterdrückung wurde in der Regel sowohl internes *Hardware-Averaging*, als auch *Software-Averaging* von 12-60 s angewendet.

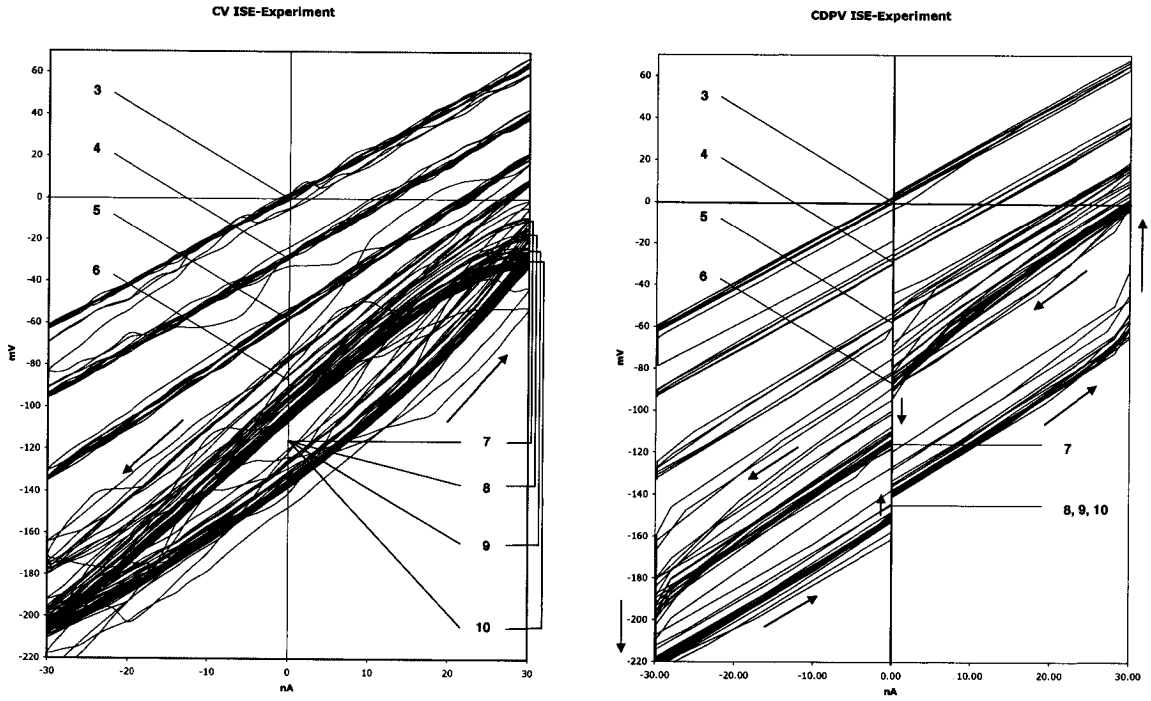
RESULTATE UND DISKUSSION

Test auf Ohmsches Verhalten und Bestimmung des Widerstandes. Weiter oben wurde aus theoretischen Überlegungen abgeleitet, dass ein ISE-System, welches weder Elektrolytverarmung an kritischen Stellen noch übermässig starken Diffusionsflüssen unterworfen ist, sich wie ein Ohmscher Leiter mit annähernd konstantem Gesamtwiderstand verhalten sollte. Mit Hilfe der unten gezeigten zyklisch-voltammetrischen ISE-Experimente (CV Experiment), resp. mit den exakteren zyklischen Differential-Puls Voltammetrie-Experimenten (CDPV Experiment), konnte das erwartete Verhalten am oben beschriebenen ISE-System überprüft und belegt werden. In beiden Experimenten wurde die Probenlösung des anfänglich mit Referenzlösung (10^{-3} M $CaCl_2$, 10^{-3} M KCl, 10^{-4} M HCl; pH 3.8) symmetrisch konditionierten Systems 10 mal je nach einer Stunde Messzeit wie oben beschrieben um einen Faktor 10 verdünnt. Während dem zyklo-voltammetrischen Experiment wurde dabei ein sich mit einer Sweep-Rate von ± 0.5 nA/s zwischen -30 nA und +30 nA ändernder Strom durch die Messzelle geleitet und die resultierende Spannung aufgezeichnet. Beim zyklischen Differential-Puls Voltammetrie-Experiment wurden Strom-Pulse von 0 ± 30 nA angewendet. Die Pulsdauer betrug je 300 s; zwischen den Pulsen wurde während einer Wartezeit von 300 s kein Nettostrom durch die Messzelle geleitet. Beide Experimente zeigen bei höheren Analyt-Konzentrationen (> 10^{-6} M $CaCl_2$) eine Schar paralleler, praktisch perfekter Geraden als Ansprechfunktion der ISE, welche die Spannungs-Achse gerade in denjenigen Punkten schneiden, die der Nernstschen *EMK* bei den entsprechenden Konzentrationen gleichkommen würden. In diesem Bereich wird damit eine lineare Abhängigkeit der gemessenen Spannung vom durch das System geleiteten Nettostrom beobachtet. Die Steigung der Geraden entspricht gerade dem Ohmschen Widerstand $R^{\Omega}_{tot,\,t}$ des Systems. $R^{\Omega}_{tot,\,t}$ konnte für das verwendete System aus den unten gezeigten zyklischen Experimenten, aus voltammetrischen Puls-Experimenten mit sehr kurzen, von 0 mV bis -300 mV zunehmenden Spannungspulsen (nicht gezeigt), sowie auch aus den Steigungen von ISE-Strom-Ansprechfunktionen von Systemen bei konstanter Spannung (siehe weiter unten und Lit. [13]) übereinstimmend zu ca. 2.10 MΩ bestimmt werden.

Bei tiefen Probenkonzentrationen zeigten sich in beiden Experimenten einsetzende Drifts des gemessenen Signals (siehe Fig. 56 und 57). Im zyklo-voltammetrischen Experiment ging die gemessene Gerade allmählich in eine verzogene zyklische Form über, deren Fläche

zustande kommt durch unterschiedliches Ansprechen bei zunehmend in die ISE hinein fliessendem Messionen-Strom (Pfeil nach unten, Fig. 56 und 57) und bei zunehmend aus der Elektrode ausfliessendem Messionen-Strom (Pfeil nach oben, Fig. 56 und 57). Diese zyklische Form ist schwieriger zu interpretieren und hängt u.a. auch von der Sweep-Rate ab. Geeigneter für die Analyse ist daher das CDPV Experiment. Hier zeigen sich zwar in der Breite der Pulse (Ränder und Mitte in Fig. 57) ebenfalls Drifts, welche der durch den erzwungenen Migrationsfluss verursachten Störungen des Systems proportional sind. Darunter fallen bei diesen Stromstärken in erster Linie Veränderungen der lokalen Analytkonzentration in der Probenlösung direkt vor der Membran (Nernstsche Diffusionsschicht), welche durch den zusätzlichen Migrationsfluss hervorgerufen werden und anhand von geeigneten CDPV Experimenten ebenfalls quantifiziert werden können. Wichtiger war bei dem hier gezeigten Experiment jedoch, zu beweisen, dass selbst unter Bedingungen, wo bereits starke Flüsse im System induziert werden, der Ohmsche Gesamtwiderstand $R^{\Omega}_{tot,t}$ noch annähernd konstant ist und somit die früheren theoretischen Annahmen gültig sind. Man kann den CDPV Resultaten leicht entnehmen, dass bei extrem rascher Änderung der Stromstärke an den Flanken der angewendeten Pulse die Spannungs-Antwort des Systems auch bei tiefsten Konzentrationen noch in allen Bereichen und in beiden Pulsrichtungen annähernd parallel zu den anfänglichen Geraden bleiben. Die Steigung dieser Geraden entspricht wiederum gerade dem Gesamtwiderstand $R^{\Omega}_{tot,t}$ des Systems. Folglich kann geschlossen werden, dass der Gesamtwiderstand $R^{\Omega}_{tot,t}$ des Systems für alle Messungen annähernd konstant ist. Die in der Mitte der untenstehenden CDPV-Figur sichtbaren „Treppenstufen" in den Ansprechfunktionen sind direkt ein Mass für zu erwartende Abweichungen vom Nernstschen Verhalten der Elektrode bei einem angelegten Strom von der Grösse des Puls-Stromes nach einer Zeit, die der Dauer eines Pulses entspricht. Im gezeigten Experiment war die Wartezeit von 300s zwischen zwei Pulsen anscheinend nicht ausreichend, um das System wieder vollständig in den Ruhezustand relaxieren zu lassen. Bei kürzerer Pulsdauer, bzw. längerer Wartezeit zwischen zwei Pulsen würden die Linie des rechts der Mitte aufsteigenden +30 nA Pulses und diejenige des links davon abfallenden -30 nA Pulses zu einer einzigen Geraden zusammenfallen, die die mV-Achse gerade bei der im „stromlosen" Zustand bestimmten Nachweisgrenze der ISE (~ $pCa^{2+} = 7$) schneidet. Damit würde sich links und rechts der 0 nA Linie je ein Parallelogramm zeigen, die sich auf der mV-Achse gerade bei der *EMK* der „stromlos" bestimmten Nachweisgrenze der ISE an der rechten oberen, resp. linken unteren Ecke berühren. Limitiert durch ihre Ränder befindet sich

im Inneren der beiden Parallelogramme der Bereich aller möglichen, durch den Stromfluss beeinflussten *EMK*-Werte des betrachteten ISE-Systems für den Fall, dass ein Nettostrom von der Grösse des entsprechenden Pulses am System angelegt würde. Das bedeutet, dass die Höhe der Parallelogramme gerade den zu erwartenden Veränderungen der Ansprechfunktion durch vom Migrationsfluss zusätzlich induziertes Super-Nernst-Verhalten oder *Leaking* bei einer Stromstärke von der Höhe des Pulses entspricht. Bei genügend langer Wartezeit kann der Wert in der unteren linken, resp. oberen rechten Ecke des Parallelogrammes erreicht werden. Wird hingegen das Ende der Drift nicht abgewartet, kann jeder beliebige Wert auf dem linken, resp. rechten Rand des entsprechenden Parallelogramms erhalten werden. Diese Beobachtungen wurden sowohl durch das Vergleichs-CV-Experiment, als auch durch sämtliche nachfolgenden ISE-Experimente bestätigt. Mit der vorliegenden Methode kann auch rasch und einfach abgeklärt werden, wie stark die beobachtete Nachweisgrenze einer ISE gegenüber der theoretischen verfälscht ist (bspw. durch *Leaking* von Analyt in die Probe) und ob effektiv eine Korrektur der Nachweisgrenze durch Erzeugen eines zusätzlichen Migrationsstroms im System möglich ist.



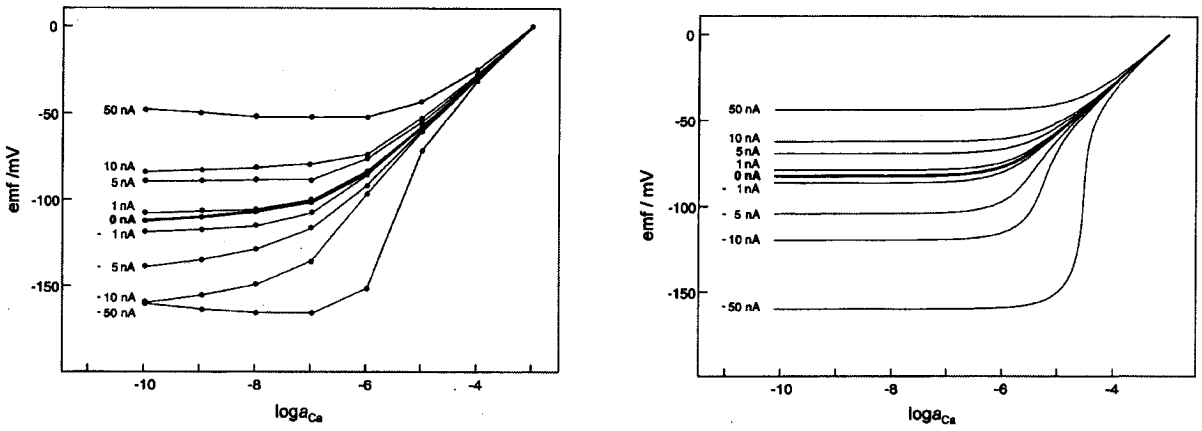
Figur 56 : *(links) Zyklo-voltammetrisches ISE-Experiment mit sich in Pfeilrichtung zyklisch mit einer Sweep-Rate von ± 0.5 nA/s ändernder Stromstärke. Fett aufgedruckte Zahlen stehen für pCa^{2+} in der Probenlösung, zugehörige Linien verdeutlichen die Zugehörigkeit zu einzelnen Abschnitten der Messkurve. Parallele Messgeraden weisen auf einen unveränderten Ohmschen Gesamtwiderstand des ISE-Systems hin; der umgekehrte Schluss ist hingegen nicht zulässig. Die Steigung der parallelen Geraden entspricht gerade dem Gesamtwiderstand des Systems von ca. 2.1 MΩ.*

Figur 57 : *(rechts) Zyklisches Differential-Puls Voltammetrie ISE-Experiment mit parallel zu den schiefen Messgeraden verlaufenden Pfeilen, welche die Flanken der angewendeten Pulse mit Pulshöhe ± 30 nA anzeigen und vertikalen Pfeilen, welche EMK-Drifts während der Pulsdauer, resp. Pulsverzögerung bei 0 nA verdeutlichen. Fett aufgedruckte Zahlen stehen für pCa^{2+} in der Probenlösung, zugehörige Linien verdeutlichen die Zugehörigkeit zu einzelnen Abschnitten der Messkurven. Parallele Messkurven belegen einen annähernd konstanten Gesamtwiderstand des Systems von ca. 2.1 MΩ während des gesamten Experiments.*

***EMK*-Messungen an ISE, durch die ein kontrollierter, konstanter elektrischer Nettostrom geleitet wird.** Mit der oben beschriebenen experimentellen Anordnung wurde eine Serie von Experimenten durchgeführt, bei denen nebst der üblichen, unter „stromlosen" Bedingungen erfassten Ansprechfunktion der ISE auch Ansprechfunktionen bei verschiedenen zeitlich konstanten elektrischen Nettoströmen aufgezeichnet wurde. Der elektrische Nettostrom I_t fliesst dabei gemäss der physikalischen Definition des elektrischen Stroms über den Stromdichtevektor [31, 34, 38] stets in Richtung des elektrischen Feldvektors, resp. der Transportrichtung positiver Netto-Ladung. Die dazu aus den Gleichungen Gl. 27, 40 und 51 (Kap. 8 und 9) hergeleiteten Gleichungen dieses Kapitels beruhen auf dieser physikalischen Definition der Stromrichtung. Die Vorzeichen von elektrischem Feld und Stromdichte in den verschiedenen Gleichungen sind abhängig von der räumlichen Anordnung des Systems und von der gewählten Integrationsrichtung. In unserem Fall muss dabei berücksichtigt werden, dass gemäss der auf ISE-Systeme angewandten *Stockholmer Konvention* [31, 32] die *EMK* berechnet wird nach der "rechts-minus-links"-Regel, wobei die ISE rechts und die Referenzelektrode links stehen soll. Bei der zugehörigen Integration über das ISE-System von "links" (Referenz) nach "rechts" (ISE), erhält man dabei zwar die „richtige" gemessene Spannung der ISE, der nach dieser Regel definierte Stromfluss erhält bei dieser Anordnung jedoch ein der gemessenen Spannung entgegengesetztes Vorzeichen. In elektrotechnischen Anwendungen und damit auch in handelsüblichen Messgeräten, wie dem hier benutzten, wird die Spannung hingegen üblicherweise entgegen der „Stockholmer Konvention" definiert als „links" minus „rechts", womit man bei positiver Spannung auch ein elektrisches Feld, das in positiver x-Richtung zeigt und somit auch einen Strom mit positivem Vorzeichen erhält. Will man mit einem solchen Gerät nun gleichzeitig Spannung und Strom eines ISE-Systems messen und trotzdem die *EMK* gemäss der "Stockholmer Konvention" festlegen, so muss die ISE wie in Fig. 55 gezeigt links angeschlossen werden und die Referenzelektrode rechts. Damit erhält man immer noch mit der Konvention übereinstimmende *EMK*-Werte und gleichzeitig wie gewöhnlich in elektrischen Anwendungen auch positive Stromwerte für positive am System angelegte Spannungen und umgekehrt. Durch diese räumliche Vertauschung von ISE und Referenz ändern nun allerdings in Gleichung Gl. 51, Kapitel 9, sowie den in diesem Kapitel vorgestellten Gleichungen je die Vorzeichen der Terme auf der rechten Seite der Gleichheitszeichen. Damit erst repräsentiert dann I_t den vom Gerät tatsächlich gemessenen elektrischen Strom. Unter Berücksichtigung der ISE-Systemausrichtung, der Integrationsgrenzen und der verwendeten Messanordnung ist somit ein Strom positiven Vorzeichens stets

gleichbedeutend mit einem Netto-Fluss von Kationen aus der ISE **heraus** in die Probe hinein entspricht (resp. von Anionen in entgegengesetzter Richtung), während ein Strom negativen Vorzeichens einem Fluss von Kationen aus der Probe in die ISE **hinein** (resp. von Anionen in entgegengesetzter Richtung). Der Widerstand $R_{tot,t}$ ist invariant gegenüber der Integrationsrichtung.

Die nachfolgenden Resultate zeigen deutlich, wie ein Migrationsfluss von Messionen aus der ISE in die Probe hinein die Nachweisgrenze der Elektrode um mehrere Grössenordnungen verschlechtern kann, was auf eine Erhöhung der Messionenkonzentration in der Nernstschen Diffusionsschicht direkt vor der ISE-Membran zurückzuführen ist (vgl. dazu auch die vorhergehenden Kapitel). Im Gegensatz dazu kann die Nachweisgrenze durch verstärkten Migrationstransport von Analyt zur Elektrode hin verbessert werden. Bei zu hohen Analyt-Strömen aus der Probe in Richtung ISE kann die Ansprechfunktion allerdings in eine super-Nernstsche Funktion übergehen, ähnlich wie bei Elektroden mit tief konzentrierten, gepufferten Innenlösungen (siehe vorhergehende Kapitel 16 und 17). Die im Rahmen von Lit. [12] berechneten Simulationskurven zeigen qualitativ bereits eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Um eine noch bessere Übereinstimmung zu erreichen, müssten im Experiment längere Wartezeiten zwischen einzelnen Verdünnungsschritten eingehalten werden, damit jeweils mit Sicherheit ein stationärer Zustand erreicht werden kann. Zur Simulation der vollständigen zeitabhängigen ISE-Funktionen müssten die exakten, komplexeren Gleichungen in Kombination mit numerischen Berechnungsmethoden verwendet werden (siehe Kapitel 8, 9 und 10).



Figur 58 : *(links) Serie von ISE-Kalibrations-Experimenten mit verschieden starken durch das System geleiteten elektrischen Nettoströmen zwischen -50 nA und +50 nA. Innere Lösung und Konditionierlösung: 10^{-3} M $CaCl_2$, 10^{-3} M KCl und 10^{-4} M HCl (pH 3.8). Probenlösungen: Die Konditionierlösung wurde bis pCa^{2+} = 10 absteigend je um einen Faktor 10 mit Hintergrundelektrolyt von 10^{-3}M KCl und 10^{-4} M HCl (pH 3.8) verdünnt. Die Ansprechkurven wurden zum Vergleich bei pCa^{2+} = 3 auf die EMK bei pCa^{2+} = 3 im stromlosen Zustand normiert.*

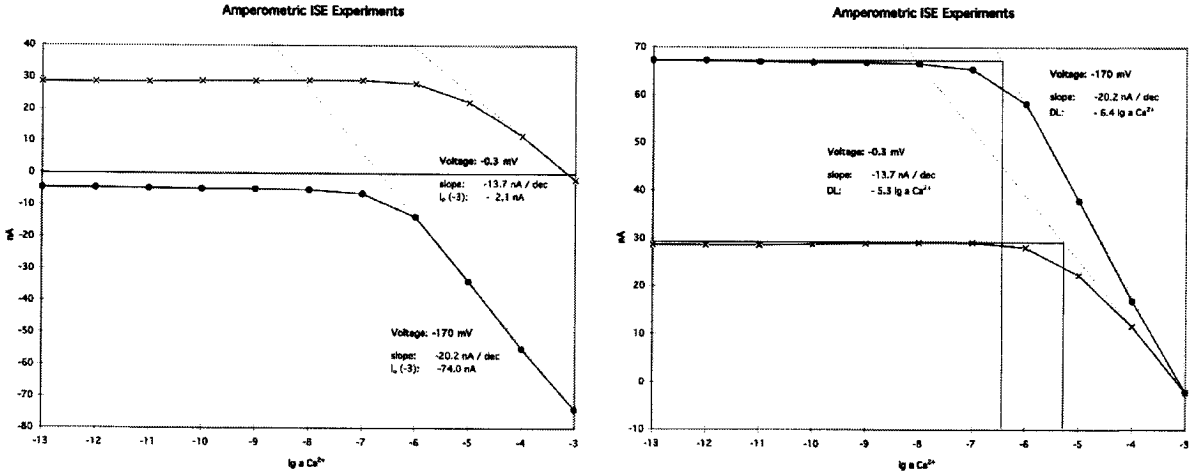
Figur 59 : *(rechts) Unter Verwendung der in Referenz [12] im Detail gezeigten Beziehungen und mit den experimentellen Bedingungen möglichst nahe kommenden Parameter-Werten durchgeführte Computer-Simulationen der ISE-Ansprechfunktionen unter dem Einfluss von durch das System fliessenden Nettoströmen zwischen -50 nA und +50 nA. Qualitativ stimmen die berechneten Simulationsresultate gut mit den experimentellen Resultaten (links) überein.*

Strom-Messungen an kontrollierten, konstanten, elektrischen Gesamtspannungen ausgesetzten ISE. Mit der oben beschriebenen experimentellen Anordnung wurden verschiedene Experimente durchgeführt, bei denen die resultierenden Nettostrom-Ansprechfunktionen der ISE gemessen wurden, während am System jeweils eine konstante Gesamtspannung angelegt wurde. Bei annähernd gleichbleibendem Gesamtwiderstand des Systems ruft eine am System angelegte, erzwungene Gesamtspannung positiven Vorzeichens bei der gewählten Anordnung gemäss obenstehenden Erläuterungen über Vorzeichen und Richtung des elektrischen Stromes einen elektrischen Nettostrom positiven Vorzeichens hervor und umgekehrt. Somit ist eine am System angelegte Gesamtspannung negativen Vorzeichens im Kontext der verwendeten Konventionen und Messanordnung gleichbedeutend mit einem Netto-Fluss von Kationen von der Probe in die ISE hinein (resp. von Anionen in entgegengesetzter Richtung) und umgekehrt (siehe weiter oben, Fig. 55 sowie Kapitel 9). Dadurch wird die Analytkonzentration in der Nernstschen Diffusionsschicht der Probe direkt vor der ISE-Membran in ähnlicher Weise beeinflusst, wie in den weiter oben gezeigten Experimenten bei konstantem Strom bzw. mit veränderter Innenlösung der ISE. Sind die induzierten Flüsse nicht so stark, dass während des Experiments signifikante Elektrolytverarmung auftritt, so gilt die geforderte Reziprozität für die auftretenden Phänomene. Demnach kann die beschriebene logarithmische Abhängigkeit der Strom-Ansprechfunktion von der Konzentration des Messions beobachtet werden. Die zu erwartenden ISE-Funktionen können unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Vorzeichenkonventionen berechnet werden nach Gl. 79, bzw. 81. wobei der zuvor bestimmte Gesamtwiderstand $R^{\Omega}_{tot,t}$ des Systems eingesetzt wird, resp. für ideale Elektroden direkt bestimmt werden kann anhand der gemessenen Steigung der Strom-Funktion. Auch I_o kann für einen bekannten Gesamtwiderstand berechnet werden unter Berücksichtigung der Vorzeichenkonventionen. Für das hier verwendete ISE-System ist somit bei $R^{\Omega}_{tot,t} \approx 2.1$ MΩ eine logarithmische Strom-Ansprechfunktions-Steigung von ca. 13-14 nA / dec zu erwarten. Für die beiden ersten unten gezeigten Experimente mit am System angelegten, externen Gesamtspannungen von -0.3 mV, resp. -170 mV wurden Steigungen von -13.7 nA / dec, resp. -20.2 nA / dec. gemessen. Für die Achsenabschnitte der Funktionen können Werte von -0.1 nA, resp. -81.0 nA berechnet werden. Gemessen wurden -2.1 nA, resp. -74.0 nA. Die Abweichungen sind unter anderem darauf zurückzuführen, dass - wie in Kapitel 8 gefordert - jedes System bestrebt ist eine Störung durch einen der Störung entgegengesetzten Fluss auszugleichen. Dieser Effekt macht sich im ersten Experiment vor allem bei niedrigen

Analyt-Konzentrationen bemerkbar, während er sich im zweiten Experiment vor allem in höher konzentrierten und daher weniger kritischen Probenlösungen bemerkbar macht.

Die gefundenen Resultate zeigen auch hier wiederum deutlich, dass ein aus der ISE austretender Migrationsfluss von Messionen die Nachweisgrenze der Elektrode um mehrere Grössenordnungen verschlechtern kann, während ein Fluss in umgekehrter Richtung die Nachweisgrenze deutlich verbessern kann. Die im Rahmen von Lit. [13] berechneten Simulationskurven für die vorliegenden Experimente zeigen qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung.

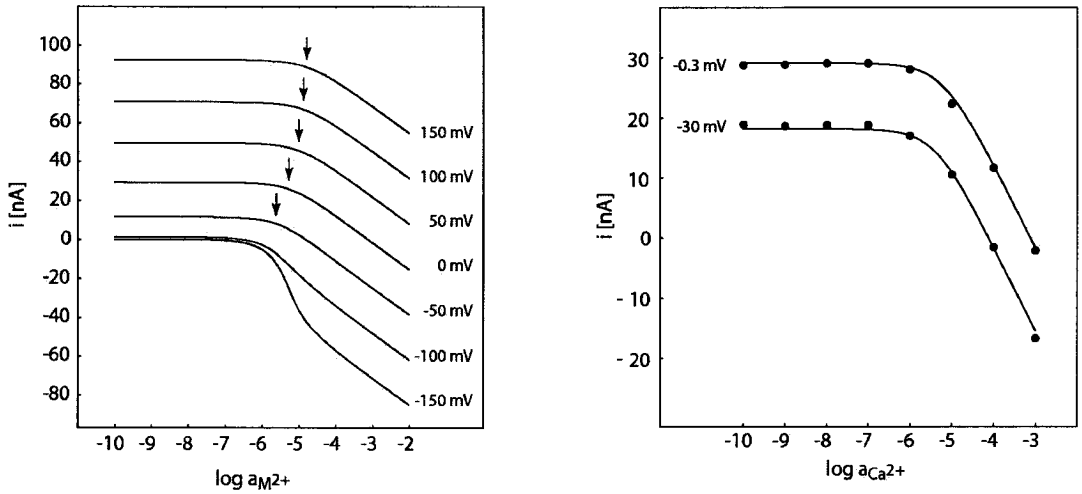
Durch Messungen bei einer angelegten Spannung von ca. 0 V lässt sich der diffusionsabhängige Anteil des resultierenden Nettostroms bestimmen (siehe Figuren Fig. 60 und 61). Kennt man das *EMK*-Verhalten einer ISE im "stromlosen" Zustand, so kann aus dem Endpotential bei tiefen Konzentrationen abgeleitet werden, welche Spannung am System idealerweise angelegt werden sollte, damit der Diffusionsanteil des Nettostroms in diesem Konzentrationsbereich gerade durch einen entgegengerichteten Migrationsstrom kompensiert wird. Damit liessen sich die Nachweisgrenzen wie unten gezeigt wesentlich verbessern. Im vorliegenden zweiten Experiment mit einer angelegten Spannung von -170 mV wurde versucht, dieses Ziel zu erreichen. Gegenüber dem Experiment bei -0.3 mV verbesserte sich die Nachweisgrenze in der Tat um über eine Grössenordnung. Der bei tiefen Analytkonzentrationen gemessene Endstrom von ca. -5 nA weist jedoch darauf hin, dass die gewählte Spannung von -170 mV etwas zu tief gewählt war und in niedrig konzentrierten Lösungen immer noch zu einem Ionenfluss in die ISE hinein geführt hat. Dies erklärt zusätzlich die beobachtete Tendenz zu erhöhter Steigung der Ansprechfunktion. Interessanterweise blieb auch diese Ansprechfunktion trotz veränderter Steigung praktisch perfekt linear bis in tiefe Konzentrationsbereiche.



Figur 60 : *(links) Amperometrisches ISE-Kalibrations-Experimente mit konstanten, am System angelegten elektrischen Gesamtspannungen von -0.3 mV und -170 mV. Innere Lösung und Konditionierlösung: 10^{-3} M $CaCl_2$, 10^{-3}M KCl und 10^{-4} M HCl (pH 3.8). Probenlösungen: Die Konditionierlösung wurde bis pCa^{2+} = 13 absteigend je um einen Faktor 10 mit Hintergrundelektrolyt von 10^{-3}M KCl und 10^{-4} M HCl (pH 3.8) verdünnt. Die Messung bei -0.3 mV macht die diffusionsabhängigen Flüsse aus der ISE heraus sichtbar, während bei -170 mV ein Messionenfluss in die ISE hinein induziert wird.*

Figur 61 : *(rechts) Gleiches Experiment wie auf der linken Seite gezeigt, jedoch zum besseren Vergleich bei pCa^{2+} = 3 auf 0 nA normiert. Im Experiment bei -170 mV wurde eine um mehr als eine Grössenordnung tiefere Nachweisgrenze erhalten gegenüber dem "0 V"-Experiment.*

In Fig. 62 wird eine Serie von Strom-Ansprechfunktionen gezeigt, welche mit den in Referenz [13] im Detail gezeigten Beziehungen berechnet worden sind. Es wird klar ein logarithmisches Strom-Ansprechverhalten der entsprechenden ISE dokumentiert, wobei Nachweisgrenze und Steigung von der angelegten Gesamtspannung abhängig sind. In Fig. 63 werden die Messwerte bei -0.3 mV und eine weitere Messreihe bei -30 mV mit berechneten Kurven verglichen. Dabei wurde offensichtlich eine fast perfekte Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Resultaten erzielt.



Figur 62 : *(links) Berechnete Serie von logarithmischen Strom-Ansprechkurven bei verschiedenen an die ISE angelegten Gesamtspannungen. Die Pfeile markieren die zugehörigen Nachweisgrenzen.*

Figur 63 : *(rechts) Vergleich von experimentellen Resultaten (•) für die Strom-Ansprechkurve der ISE bei -0.3 mV bzw. bei -30 mV mit gemäss Lit. [13] berechneten Resultaten (ausgezogene Linien).*

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Auf der Basis einer umfassenden in sich geschlossenen Darstellung der ISE-Prozesse nach den Gesetzen der Thermodynamik irreversibler Prozesse (siehe Kapitel 8 & 9) wurde ein sehr weit reichendes Gesamtbild über die Funktionsweise von ISE entwickelt. Die gewählte phänomenologische Beschreibung berücksichtigt gekoppelte Prozesse und dokumentiert als Konsequenz erstmals die Reziprozität von verschiedenen ISE-Prozessen. Daraus resultiert, dass nicht nur die konventionell gemessene *EMK* von ISE bei konstanter Stromstärke logarithmisch von der Analytkonzentration abhängt, sondern auch die Stromstärke bei Experimenten mit kontrollierter Gesamtspannung. Sämtliche theoretisch vorausgesagten Befunde konnten experimentell eindeutig bestätigt werden.

Es wurde ferner gezeigt, dass eine von Ionenflüssen innerhalb des ISE-Systems verfälschte *EMK* durch Anlegen eines elektrischen Nettostroms allenfalls korrigiert werden kann.

Die neu beschriebene Messmethode zur Bestimmung des resultierenden Nettostromes durch eine ISE bei kontrollierter Gesamtspannung stellt möglicherweise sogar eine zwar technisch aufwändigere, aber insgesamt robustere Methode zur Konzentrationsbestimmung mit ISE als die übliche *EMK*-Messung dar.

Mit Hilfe der in Literatur [12, 13] vorgestellten Theorie konnten die experimentellen Resultate bereits nahezu perfekt simuliert werden. Die Anwendung der hier und in den Kapiteln 8, 9 und 10 gezeigten vollständigen Beschreibung von ISE erlaubt darüber hinaus die exakte numerische Simulation des zeitlichen Verlaufes der Ansprechfunktionen sowie des lokalen Zustandes jeder Stelle eines ISE-Systemes zu jedem Zeitpunkt eines Experimentes.

Seite Leer /
Blank leaf

19. Literaturverzeichnis

[1] Schneider, B.; Zwickl, T.; Federer, B.; Pretsch, E.; Lindner, E. *Anal. Chem.* 1996, *68*, 4342-4350.

[2] Zwickl, T.; Schneider, B.; Federer, B.; Sokalski, T.; Lindner, E.; Schaller, U.; Z.Cimerman; Pretsch, E., Paris 1997; The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ 08534-2896.; 1080-1089.

[3] Sokalski, T.; Ceresa, A.; Zwickl, T.; Pretsch, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 11347-11348.

[4] Zwickl, T.; Schneider, B.; Lindner, E.; Sokalski, T.; Schaller, U.; Pretsch, E. *Anal. Sciences* 1998, *14*, 57-61.

[5] Lindner, E.; Zwickl, T.; Bakker, E.; Lan, B. T. T.; Tóth, K.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* 1998, *70*, 1176-1181.

[6] Sokalski, T.; Zwickl, T.; Bakker, E.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* 1999, *71*, 1204-1209.

[7] Sokalski, T.; Ceresa, A.; Fibbioli, M.; Zwickl, T.; Bakker, E.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* 1999, *71*, 1210-1214.

[8] Zwickl, T.; Sokalski, T.; Pretsch, E. *Electroanalysis* 1999, 673-680.

[9] Morf, W. E.; Badertscher, M.; Zwickl, T.; de Rooij, N. F.; Pretsch, E. *J. Phys. Chem. B* 1999, *103*, 11346-11356.

[10] Qin, W.; Zwickl, T.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* 2000, *72*, 3236-3240.

[11] Morf, W. E.; Badertscher, M.; Zwickl, T.; Reichmuth, P.; de Rooij, N. F.; Pretsch, E. *J. Phys. Chem. B.* 2000, *104*, 8201-8209.

[12] Morf, W. E.; Badertscher, M.; Zwickl, T.; de Rooij, N. F.; Pretsch, E. *J. Electroanal. Chem.* 2002, *526*, 19-28.

[13] Morf, W. E.; Zwickl, T.; Pretsch, E.; de Rooij, N. F. *Chimia* 2003, *57*, 639-642.

[14] Morf, W. E. *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*; Elsevier: New York, 1981.

[15] Cremer, M. *Z. Biol.* 1906, *47*, 562.

[16] Lengyel, B.; Blum, E. *Trans. Faraday Soc.* 1934, *30*, 461.

[17] Nicolsky, B. P.; Tolmacheva, T. A. *Zh. Fiz. Khim.* 1937, *10*, 504, 513.

[18] Eisenman, G.; Rudin, D. O.; Casby, J. U. *Science* 1957, *126*, 813.

[19] Eisenman, G. *Glass Electrodes for Hyrogen and Other Cations*; Marcel Dekker: New York, 1967.

[20] Stefanac, Z.; Simon, W. *Chimia* 1966, *20*, 436.

[21] Stefanac, Z.; Simon, W. *Microchem. J.* 1967, *12*, 125-132.

[22] Bloch, R.; Shatkay, A.; Saroff, H. *Biophys. J.* 1967, *7*, 865.

[23] Moody, G. J.; Thomas, J. D. R. *Selective Ion Sensitive Electrodes*; Merrow: Watford, England, 1971.

[24] Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. *Chem. Rev.* 1997, *97*, 3083-3132.

[25] Bühlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E. *Chem. Rev.* 1998, *98*, 1593-1687.

[26] Mathison, S.; Bakker, E. *Anal. Chem.* 1998, *70*, 303-309.

[27] Bakker, E. *Anal. Chem.* 1997, *69*, 1061-1069.

[28] Bakker, E. *Electroanalysis* 1997, *9*, 7-12.

[29] Bakker, E. *Trends in Anal. Chem.* 1997, *16*, 252-260.

[30] Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. *Electroanalysis* 1999, *11*, 915-933.

[31] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, 2. Korr. Nachdruck ed.; VCH Verlagsgesellschaft mbH: D-6940 Weinheim, 1990.

[32] Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3., durchgesehene Auflage ed.; VCH Verlags mbH: D-6940 Weinheim, 1987.

[33] Verein Schweizerischer Mathematik- und Physiklehrer *Formeln und Tafeln/Mathematik-Physik*, 3. Auflage ed.; Orell Füssli Verlag Zürich: Zürich, 1984.

[34] Kneubühl, F. *Repetitorium der Physik*, 2., überarb. u. erw. Aufl. ed.; Teubner: Stuttgart, 1982.

[35] Falbe, J.; Regnitz, M. *RÖMPP CHEMIE LEXIKON*, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart - New York, 1992.

[36] Fibbioli, M.; Morf, W. E.; Badertscher, M.; de Rooij, N. F.; Pretsch, E. *Electroanalysis* 2000, *12*, 1286-1292.

[37] Kortüm, G. *Lehrbuch der Elektrochemie*, 5. Vollst. Neubearbeitete Auflage ed.; Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 1972.

[38] Orear, J. *Physik*, Deutschsprachige Ausgabe ed.; Carl Hanser Verlag: München, Wien, 1991.

[39] Stover, F. S.; Buck, R. P. *Biophys. J.* 1976, *16*, 753.

[40] Brumleve, T. R.; Buck, R. P. *J. Electroanal. Chem.* 1978, *90*, 1-31.

[41] Nahir, T. M.; Buck, R. P. *J. Phys. Chem.* 1993, *97*, 12363-12372.

[42] Sokalski, T.; Lewenstam, A. *Electrochemistry Communications* 2001, *3*, 107-112.

[43] Umezawa, Y. *Handbook of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients*; CRC Press: Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1990.

[44] Schefer, U.; Ammann, D.; Pretsch, E.; Oesch, U.; Simon, W. *Anal. Chem.* 1986, *58*, 2282-2285.

[45] Sokalski, T.; Maj-Zurawska, M.; Hulanicki, A. *Mikrochim. Acta* 1991, 285-291.

[46] Morf, W. E.; Kahr, G.; Simon, W. *Anal. Chem.* 1974, *46*, 1538-1543.

[47] Hulanicki, A.; Lewenstam, A. *Talanta* 1976, *23*, 661-665.

[48] Erne, D.; Morf, W. E.; Arvanitis, S.; Cimerman, Z.; Ammann, D.; Simon, W. *Helv. Chim. Acta* 1979, *62*, 994-1006.

[49] Maj-Zurawska, M.; Erne, D.; Ammann, D.; Simon, W. *Helv. Chim. Acta* 1982, *65*, 55-62.

[50] Bakker, E.; Willer, M.; Pretsch, E. *Anal. Chim. Acta* 1993, *282*, 265-271.

[51] Ishibashi, N.; Imato, T.; Yamauchi, M.; Katahira, M.; Jyo, A. In *Analytical Chemistry Symposia Series.*; Pungor, E., Buzás, I., Eds.; Akadémiai Kiadó, Budapest, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985; Vol. 22.

[52] Buck, R. P.; Lindner, E. *Pure Appl. Chem.* 1994, *66*, 2527-2536.

[53] Bakker, E.; Meruva, R. K.; Pretsch, E.; Meyerhoff, M. E. *Anal. Chem.* 1994, *66*, 3021-3030.

[54] Midgley, D. *Analyst* 1979, *104*, 248-257.

[55] Meyerhoff, M. E.; Fu, B.; Bakker, E.; Yun, J.-H.; Yang, V. C. *Anal. Chem.* 1996, *68*, 168A-175A.

[56] Nägele, M.; Bakker, E.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* 1999, *71*, 1041-1048.

[57] Hulanicki, A.; Lewenstam, A. *Talanta* 1977, *24*, 171.

[58] Eugster, R.; Gehrig, P. M.; Morf, W. E.; Spichiger, U. E.; Simon, W. *Anal. Chem.* 1991, *63*, 2285-2289.

[59] Nägele, M.; Mi, Y.; Bakker, E.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* 1998, *70*, 1686-1691.

[60] Bakker, E.; Xu, A.; Pretsch, E. *Anal. Chim. Acta* 1994, *295*, 253-262.

[61] Morf, W. E.; Ammann, D.; Simon, W. *Chimia* 1974, *28*, 65-67.

[62] Fibbioli, M. Ph. D. Dissertation No. 13789, ETH Zürich, Switzerland, 2000.

[63] Kapui, I.; Pergel, É.; Lan, B. T. T.; Tóth, K. unpublished results.

[64] Zwickl, T. Diploma Thesis, ETH Zürich, Switzerland, 1995.

[65] Schneider, B. Ph. D. Dissertation No. 11255, ETH Zürich, Switzerland, 1995.

[66] Bakker, E.; Lerchi, M.; Rosatzin, T.; Rusterholz, B.; Simon, W. *Anal. Chim. Acta* 1993, *278*, 211-225.

[67] Rosatzin, T. R.; Holy, P.; Seiler, K.; Rusterholz, B.; Simon, W. *Anal. Chem.* 1992, *64*, 2029-2035.

[68] Craggs, A.; Moody, G. J.; Thomas, J. D. R. *J. Chem. Educ.* 1974, *51*, 541-544.

[69] Dohner, R. E.; Wegmann, D.; Morf, W. E.; Simon, W. *Anal. Chem.* 1986, *58*, 2585-2589.

[70] Rumpf, G. G.; Dürselen, L. F. J.; Bühler, H. W.; Simon, W. In *Contemporary Electroanalytical Chemistry*; Ivaska, A., Lewenstam, A., Sara, R., Eds.; Plenum Press: New York, 1990, pp 305-310.

[71] Wuhrmann, P.; Thoma, A. P.; Simon, W. *Chimia* 1973, *27*, 637-639.

[72] Thoma, A. P.; Viviani-Nauer, A.; Arvanitis, S.; Morf, W. E.; Simon, W. *Anal. Chem.* 1977, *49*, 1567-1572.

[73] Nahir, T. M.; Buck, R. P. *Helv. Chim. Acta* 1993, *76*, 407-415.

[74] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2 ed.; Oxford University Press: New York, 1993.

[75] Iglehart, M. L.; Buck, R. P.; Pungor, E. *Anal. Chem.* 1988, *60*, 290-295.

[76] Armstrong, R. D.; Horvai, G. *Electrochim. Acta* 1990, *35*, 1-7.

[77] Li, X.; Harrison, D. J. *Anal. Chem.* 1991, *63*, 2168-2174.

[78] Lindner, E.; Cosofret, V. V.; Kusy, R. P.; Buck, R. P.; Rosatzin, T.; Schaller, U.; Simon, W.; Jeney, J.; Tóth, K.; Pungor, E. *Talanta* 1993, *40*, 957-967.

[79] Lindner, E.; Niegreisz, Z.; Tóth, K.; Pungor, E.; Berube, T. R.; Buck, R. P. *J. Electroanal Chem.* 1989, *259*, 67-80.

[80] Bakker, E.; Nägele, M.; Schaller, U.; Pretsch, E. *Electroanalysis* 1995, *7*, 817-822.

[81] Buck, R. P.; Tóth, K.; Gráf, E.; Horvai, G.; Pungor, E. *J. Electroanal. Chem.* 1987, *223*, 51-66.

[82] Buck, R. P.; Cosofret, V. V.; Lindner, E. *Anal. Chim. Acta* 1993, *282*, 273-281.

[83] Boles, J. H.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* 1973, *45*, 2057-2062.

[84] Li, Z.; Li, X.; Petrovic, S.; Harrison, D. J. *Anal. Methods Instrum.* 1993, *1*, 30-37.

[85] Li, X.; Petrovic, S.; Harrison, D. J. *Sens. Actuators B* 1990, *1*, 275-280.

[86] Chan, A. D. C.; Li, X.; Harrison, D. J. *Anal. Chem.* 1992, *64*, 2512-2517.

[87] Vanysek, P. *Electrochemistry on Liquid/Liquid Interfaces*; Springer: Berlin, 1985.

[88] Li, Z.; Li, X.; Petrovic, S.; Harrison, D. J. *Anal. Chem.* 1996, *68*, 1717-1725.

[89] Cosofret, V. V.; Nahir, T. M.; Lindner, E.; Buck, R. P. *J. Electroanal. Chem.* 1992, *327*, 137.

[90] Tan, S. S. S.; Hauser, P. C.; Chaniotakis, N. A.; Suter, G.; Simon, W. *Chimia* 1989, *43*, 257-261.

[91] Bakker, E.; Willer, M.; Lerchi, M.; Seiler, K.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* 1994, *66*, 516-521.

[92] Lindner, E.; Gráf, E.; Nigreisz, Z.; Tóth, K.; Pungor, E.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* 1988, *60*, 295-301.

[93] Nägele, M.; Pretsch, E. *Mikrochim. Acta* 1995, *121*, 269-279.

[94] Seiler, K. *Ionenselektive Optodenmembranen*; Fluka Chemie AG: CH-9470 Buchs, 1991.

[95] Seiler, K.; Simon, W. *Anal. Chim. Acta* 1992, *266*, 73-87.

[96] Bakker, E.; Simon, W. *Anal. Chem.* 1992, *64*, 1805-1812.

[97] Schaller, U.; Bakker, E.; Spichiger, U. E.; Pretsch, E. *Talanta* 1994, *41*, 1001-1005.

[98] Ozawa, S.; Miyagi, H.; Shibata, Y.; Oki, N.; Kunitake, T.; Keller, W. E. *Anal. Chem.* 1996, *68*, 4149-4152.

[99] Nahir, T. M.; Buck, R. P. *Talanta* 1994, *41*, 335-341.

[100] Koryta, J.; Stulik, K. *Ion-Selective Electrodes*; Cambridge University Press: Cambridge, Great Britain, 1983.

[101] Marian, S.; Jagur-Grodzinski, J.; Kedem, O.; Vofsi, D. *Biophys. J.* 1970, *10*, 901-910.

[102] Oesch, U. PhD Dissertation No. 6249, ETH Zürich, Switzerland, 1979.

[103] Harrison, D. J.; Li, X.; Petrovic, S. In *Biosensors and Chemical Sensors. Optimizing Performance through Polymeric Materials*; Edelman, P. G., Wang, J., Eds.; American Chemical Society: Washington, D.C., 1992, pp 292-300.

[104] Chan, A. D. C.; Harrison, D. J. *Anal. Chem.* 1993, *65*, 32-36.

[105] Li, Z.; Li, X.; Rothmaier, M.; Harrison, D. J. *Anal. Chem.* 1996, *68*, 1726-34.

[106] Janata, J. *Anal. Chem.* 1992, *64*, 921A-927A.

[107] Horvai, G.; Gráf, E.; Tóth, K.; Pungor, E.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* 1986, *58*, 2735-2740.

[108] Freiner, D. PhD Dissertation No. 11780, ETH Zürich, Switzerland, 1996.

[109] Miyahara, Y.; Yamashita, K.; Ozawa, S.; Watanabe, Y. *Anal. Chim. Acta* 1996, *331*, 85-95.

[110] Lindner, E.; Cosofret, V. V.; Ufer, S.; Buck, R. P.; Kusy, R. P.; Ash, R. B.; Nagle, H. T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, *89*, 361-367.

[111] Thomas, A. G.; Muniandy, K. *Polymer* 1987, *28*, 408-415.

[112] Barrie, J. A. *Trans. Inst. Mar. Eng. (C)* 1985, *97*, 79-85.

[113] Toprak, C.; Agar, J. N.; Falk, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1979, *75*, 803-815.

[114] Lerchi, M.; Bakker, E.; Rusterholz, B.; Simon, W. *Anal. Chem.* 1992, *64*, 1534-1540.

[115] Abe, M.; Ohsato, M.; Suzukui, N.; Ogino, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1984, *57*, 831-835.

[116] Tanzizaki, Y.; Kobayashi, T.; Hoshi, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1966, *39*, 558-562.

[117] Ceresa, A. Ph. D. Dissertation No. 14209, ETH Zürich, Switzerland, 2001.

[118] Ceresa, A.; Sokalski, T.; Pretsch, E. *J. Electroanal. Chem.* 2001, *501*, 70-76.

[119] Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H. *Pure Appl. Chem.* 1995, *67*, 507-518.

[120] Bühlmann, P.; Yajima, S.; Tohda, K.; Umezawa, K.; Nishizawa, S.; Umezawa, Y. *Electroanalysis* 1995, *7*, 811-816.

[121] Gyurcsányi, R. E.; Pergel, É.; Nagy, R.; Kapui, I.; Lan, B. T. T.; Tóth, K.; Bitter, I.; Lindner, E. *Anal. Chem.* 2001, *73*, 2104-2111.

[122] Meier, P. C. *Anal. Chim. Acta* 1982, *136*, 363-368.

[123] Sillén, L. G.; Martell, A. E. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*; The Chemical Society, Special Publication No. 17: London, 1964.

[124] Sillén, L. G.; Martell, A. E. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Suppl. No. 1*; The Chemical Society, Special Publication No. 25: London, 1971.

[125] Ceresa, A.; Pretsch, E. *Anal. Chim. Acta* 1999, *395*, 41-52.

[126] Vigassy, T.; Ceresa, A.; Badertscher, M.; Morf, W. E.; de Rooij, N. F.; Pretsch, E. *Sensors and Actuators* 2001, *76*, 476-481.

[127] Malinowska, E.; Brzózka, Z.; Kasiura, K.; Egberink, R. J. M.; Reinhoudt, D. N. *Anal. Chim. Acta* 1994, *298*, 253-258.

[128] Gehrig, P.; Rusterholz, B.; Simon, W. *Chimia* 1989, *43*, 377-379.

[129] Mikhelson, K. N.; Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A.; Bochenska, M. *Anal. Chem.* 2002, *74*, 518-527.

[130] Ceresa, A.; Bakker, E.; Hattendorf, B.; Günther, D.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* 2001, *73*, 343-351.

[131] Lerchi, M. Ph. D. Dissertation No. 10797, ETH Zürich, Switzerland, 1994.

[132] Zwickl, T.; Ceresa, A.; Sokalski, T. *Pretsch Group, LOC, ETH Zürich, Switzerland* 1997, *unpublished results.*

[133] Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D. *FLOW-INJECTION ANALYSIS: principles and applications*; Ellis Horwood Ltd.: Chichester, West Sussex, PO19 1EB, England, 1987.

[134] Lindner, E.; Gyurcsányi, R.; Pretsch, E.; Zwickl, T.; Buck, R. P., Mátrafüred, Hungary, October 14-17, 1998 1998; 22.

[135] Lindner, E.; Gyurcsányi, R. E.; Buck, R. P. *Electroanalysis* 1999, *11*, 695-702.

[136] Pergel, E.; Gyurcsányi, R. E.; Tóth, K.; Lindner, E. *Anal. Chem.* 2001, *73*, 4249.

[137] ISI (Institute of Scientific Information), http://www.isinet.com @ http://wos.consortium.ch, 2004.

[138] L-EMF-DAQ 2.x; Lawson Labs Inc.: Malvern PA, USA, 1999.

20. Lebenslauf

Name :	Zwickl
Vornamen :	Titus Albrecht
Geburtsdatum :	12. Mai 1969
Bürgerort :	St.Gallen, CH

1976 - 1984 : Primar- und Sekundarschule in Wittenbach SG und St. Gallen

1984 - 1988 : **Matura Typ C** (math.-natw.); Kantonsschule St. Gallen

1989 - 1995 : **Dipl. Chemiker ETH**; ETH Zürich, Abt. IV

Spezialisierung:	Analytik, Analytische Chemie, Instrumentelle Analytik
Diplomarbeit:	Gruppe Pretsch, Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich: "Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in ionenselektiven Flüssigmembranen - Messung und Beschreibung zeitabhängiger Membranpotentiale"
Zusatzstudien:	4 Semester Didaktik & Pädagogik
Praktikum:	Altlastenkatasterisierung Kanton Zürich (Elektrowatt Ing. Unternehmungs AG, Zürich. 1991/1992)
Forschungsprojekt:	R&D-Mitarbeit bei der Entwicklung der heutigen "Metrohm 754 DialysisUnit" für die Ionenchromatographie (Metrohm AG, Herisau, 1993)

1995 - 2004 : **Dissertation in Analytischer Chemie;** ETH Zürich

Departement:	Chemie und Angewandte Biowissenschaften
Laboratorium:	Laboratorium für Organische Chemie
Leitung/Gruppe:	Prof. Dr. Ernö Pretsch
Assistenz:	1995-1999 Ionenanalytik und Elektrochemie
Zusatzaufgaben:	Vielfältige Hard- und Software-Entwicklungs-, Integrations- und Automationsaufgaben; Laboreinrichtung, Geräteevaluation und -beschaffung sowie In-Betriebnahme für Gruppe und Praktika
Spezielles:	2000-2004 "berufsbegleitender" Abschluss der Dissertation neben Beruf und Familie
Resultate:	Während dieser Arbeit konnte die Nachweisgrenze von ionenselektiven potentiometrischen Sensoren um ca. einen Faktor 10^6 verbessert werden. Die bisher dazu veröffentlichten über 13 Publikationen sind bis heute bereits mehr als 400 mal zitiert worden [137]. Zudem konnte ein unterdessen auch kommerziell erhältliches Software-Produkt für elektrochemische Anwendungen [138] realisiert werden.

2000 : Geburt von Sohn Morik Nils

2001 : Geburt von Tochter Morín Lina

2000 - 2002 : **Software Entwicklung, Analytikanwendungen, Projektleitung**

Firma: Syneltro GmbH, CH-5443 Niederrohrdorf

Tätigkeitsbereich: Steuerungs- und Analysesoftware im Bereich NIR-Analytik, Auto-Sampling und Prozess- / Qualitätskontrolle;
Entwicklung von Server/Client Systemen für verschiedene Anwendungen;
Controller- und statistische Analysesysteme für verschiedene Sensoren

2002 - heute: **Software Entwicklung, Stochastik, Stochastische Simulation**

Firma: AutoForm Engineering GmbH,
CH-8005 Zürich

Tätigkeitsbereich: Entwicklung von stochastischen Methoden und Werkzeugen für die FEM-basierte Simulation und Analyse von industriellen, physikalischen Umformprozessen

Zürich, Februar 2004 Titus Zwickl

Seite Leer /
Blank leaf