

## Hochselektive pH-Festkontakt-Sensoren auf der Basis von Protonen-Carrier-PVC-Membranen mit polymeren Weichmachern

R. Engisch, K. Herna und J. G. Schindler

Marburg/Lahn, ZABS Zentrum für Angewandte Bioelektrochemische Sensorik  
Gesellschaft für Forschung, Entwicklung und Produktion mbH

M. M. Schindler

Marburg/Lahn, Schindler Bio- und Chemosensoren Forschungslabor

Eingegangen am 27. März bzw. 14. August 1996

### Highly Selective pH-Solid-State-Sensors Based on Proton-Carrier-PVC-Membranes with Polymeric Plasticizers

**Abstract.** Basing on membrane chemical experiments, the systematic development of a highly selective proton carrier PVC membrane for solid state contact sensors with trioctylamine as ligand and a phthalic acid polyester as polymeric plasticizer is described. Its resistance to saponification leads, compared to monomeric plasticizers, to higher stability of mea-

sured values of alkaline solutions. The incorporation of lipophilic anions is indispensable for the repulsion of elements of negative charge. The membrane systems' selectivity is strongly influenced by the ligand's exolipophilic periphery. Several membrane systems attractive for analysis are specified.

Das pH-funktionelle Verhalten an Glasmembranen wurde 1906 von M. Cremer am Physiologischen Institut in München beschrieben [1]. Dabei wählte er für die Messung der elektromotorischen Kräfte eine kolbenförmige Ausgestaltung des Glases, wie sie sich bis in die Gegenwart in kleinerer Ausführung bei laborüblichen Tauchelektroden behauptet hat. Bereits drei Jahre später komplettierten Haber und Klemensiewicz in ihrer Arbeit über elektrische Phasengrenzkräfte eine pH-Elektrode durch eine Referenzelektrode zur Meßkette mit Überführung [2]. Nach der Darstellung von Cremer [1] wäre ein elektrochemisches Meßsystem mit Glasmembran als polyphasische Elektrolytkette, hingegen eines mit einer Flüssigmembran auf der Basis der heute bekannten Carrier-PVC-Membranen als polyphasische Flüssigkeitskette einzustufen.

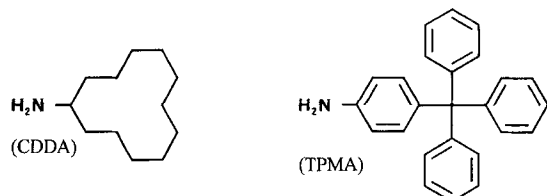
Die Titrationskurve des Protonendonators  $\text{NH}_4^+$  mit NaOH läßt erkennen [3], daß analog dem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -System ein "lipophiler Ammoniak", bei dem die Wasserstoffatome von  $\text{NH}_3$  durch Kohlenstoffketten ersetzt sind, als Protonen-Carrier in PVC-Membranen fungieren kann. Die Richtigkeit dieser Überlegungen konnte

für PVC-Membransysteme mit Tridodecylamin [4] und andere Protonen-Carrier [5–9] mit monomeren Weichmachern [4–9] bestätigt werden. Derartige Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen treten auch an Brückenkopf-Stickstoffatomen kationenselektiver Ionophore auf und machen sich in einer unerwünschten Querempfindlichkeit gegenüber Protonen bei kationenselektiven Elektroden mit PVC-Membranen bei Messungen in Medien mit niedrigen pH-Werten störend bemerkbar. Auch verschiedene optochemische Sensorsysteme wurden beschrieben [10–12], eine Zusammenstellung der neuen Trends hinsichtlich pH-funktioneller Farbstoffe und deren Immobilisierungsmethoden findet sich in [13].

### Material und Methodik

Kürzlich haben wir im Zusammenhang mit kationenselektiven Flüssigmembranen über Protonen-Carrier-PVC-Membranen unter Verwendung polymerer Weichmacher berichtet [14]. Nachfolgend soll nun eine mem-

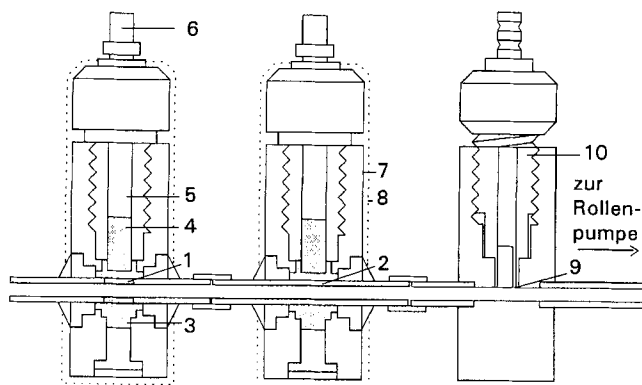
branchemische Charakterisierung dieser Membransysteme im Vergleich zu Membranen mit monomeren Weichmachern unter zusätzlicher Einflußnahme über lipophile Anionen und Variation der Struktur der exolipophilen Ligandhülle des Protonen-Carriers gegeben werden: Trioctylamin (TOA), Tridodecylamin (TDDA), Tribenzylamin (TBA), Cyclododecylamin (CDDA) und 4-(Triphenylmethyl)-anilin (TPMA).



Für Protonierungsreaktionen steht das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom des Carriermoleküls zur Verfügung. Eine angepaßte Lipophilie muß den partiellen Phasengrenzflächendurchtritt des Protonen-Carriers zur Ausbildung einer aktivitätsgetriebenen Potentialdifferenz an der Grenzfläche der beiden nicht mischbaren flüssigen Medien lipophile Flüssigmembran/hydrophile Meßlösung gestatten [15].

Die im Vergleich zu monomeren Weichmachern geringere Migrationstendenz sowie höhere Lipophilie und damit angehobene Extraktionsbeständigkeit von Polyestern der Phthalsäure und Adipinsäure sollten zu Membransystemen mit längerer Funktionsdauer führen. Zur Erzielung extrem kurzer Einstellzeiten von pH-Meßketten wurde wegen der höheren Viskosität der verwendeten polymeren Weichmacher als Transportmolekül das kürzerkettige und daher in ihnen beweglichere Trioctylamin (TOA) anstelle des Tridodecylamin (TDDA) bevorzugt in die Membranen inkorporiert. Der flüssige Aggregatzustand des TOA gestattet darüber hinaus seine drastischere Konzentrierung im Membransystem, so daß eine größere Anzahl von Transportmolekülen zur Phasentransferkatalyse zur Verfügung steht. Im Sonderfall sollte Trioctylamin die Doppelfunktionen von Protonen-Carrier und Weichmacher auf sich vereinigen können. Um zu Aussagen über die Basizität des Stickstoffs und den Einfluß lipophiler Strukturanteile des Liganden auf die Membranselektivitäten und das elektromotorische Verhalten zu gelangen, wurden gezielt entsprechende Varianten des Liganden in die Untersuchungen einbezogen.

Alle tubulären [16] Protonen-Carrier-PVC-Membranen (Tab. 1) mit einem Lumendurchmesser von 1 mm wurden beiderseits leckpotentialsicher mit PVC-Schlauchenden diffusionsverschweißt. Der Membranpotentialableitung diente eine elektrisch leitende Vergußmasse als circulare sauerstoffunabhängige Festableitung, die u.a. Metalloxide vorzugsweise ZnO sowie



**Abb. 1** Ausschnitt aus einer ionenselektiven Multimeßkette mit Überführung.

1 tubuläre PVC-Membran, 2 tubuläre Glasmembran, 3 circulare Festableitung, 4 Ag/AgCl, 5 Ag, 6 Elektrodenstecker, 7 Elektrodengehäuse, 8 Abschirmung, 9 Mikrokapillare mit endständiger Stromschlüsselkontaktzone, 10 Stromschlüsselkontaktstecker

CaF<sub>2</sub> enthält und mit AgCl dotiert ist [16]. Ein derartiger Meßfühleraufbau (Abb. 1) führt zu maximalen Phasengrenzflächen in einem gegebenen Kanalsegment zwischen der Carrier-PVC-Membran und Meßlösung einerseits sowie zwischen Membran- und Ableitsystem andererseits. Zu Vergleichsuntersuchungen über den sog. Alkalifehler standen analog hergestellte (Abb. 1) tubuläre pH-Glasmembranelektroden [3, 17] mit einem Lumen von 0,8 mm zur Verfügung.

Durch serielle Kopplung von bis zu vier Sensoren an eine gemeinsame nachgeschaltete Ag-Referenz-Elektrode mit monokapillärer Stromschlüssel-Kontaktzone im Multimeßkettenaufbau (Abb. 1) darf bei den hinreichenden Leitfähigkeiten der untersuchten Lösungen der Einfluß der Bezugselektrode auf die Bildung der Meßketten-EMK mit allen Sensoren als identisch angesehen werden. Eine hinter dem Multimeßsystem positionierte Rollenpumpe saugt die Meßlösungen an, wobei die Proben luftblasengetrennt eingespeist werden.

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C ausgeführt. Nach Bestimmung der Elektrodensteilheit in Tris-HCl-Puffern [Tris = 2-Amino-2-hydroxymethyl-propan-1,3-diol] mit pH-Werten von 8,00 und 9,00 wurden diesen Meßionenlösungen zur Ermittlung der Selektivitätskoeffizienten jeweils die Störionen Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup> als Chloride zugesetzt; Konzentrationsangaben hierzu finden sich in Tab. 1. Diese beiden Tris-HCl-Puffer sind an den unten angegebenen NBS-Puffern orientiert. Die Bestimmung der Membranselektivitäten erfolgte nach der fixierten Interferenzmethode unter den Bedingungen einer Veränderung der Meßionenaktivität bei konstant gehaltener Störionenkonzentration [3, 18, 19]. Die Berechnung der Ionenaktivitäten basiert auf der Debye-Hückel-Onsager-Theorie [20–23]. Das Verfahren zur Ermittlung der quantitativen

**Tab. 1** Quantitative Elektrodenkennzahlen der pH-Sensoren und die Zusammensetzung der Protonen-Carrier-PVC-Membranen, nach membranchemischen Kriterien in Blöcken gegliedert.  $S$  = Elektrodensteilheit;  $K_{M,S}$  = Selektivitätskoeffizient

SBC-Nr.	Gew.% Carrier <sup>a)</sup>	Gew.% Lip. An. <sup>b)</sup>	Gew.% Weichm. <sup>c)</sup>	Gew.% PVC	$S$ [mV] bei pH=8,00–9,00	$c$ Störion [mol/l]	$K_{H-Li}$	$K_{H-Na}$	$K_{H-K}$	Block
695	70,0 TOA	–	–	30,0	53,60	0,50	4,35 E–09	3,72 E–09	3,61 E–09	<b>A</b>
695	70,0 TOA	–	–	30,0	53,60	1,00	–	–	2,99 E–09	
693	3,0 TOA	–	68,0 DDP	29,0	52,35	0,50	1,34 E–09	7,73 E–10	7,43 E–10	<b>B</b>
696	10,0 TOA	–	61,0 DDP	29,0	52,35	1,00	2,48 E–10	3,01 E–10	1,61 E–10	
687	3,0 TOA	–	68,0 TKP	29,0	54,95	0,50	2,17 E–09	2,53 E–09	1,37 E–09	
689	10,0 TOA	–	61,0 TKP	29,0	55,25	0,50	1,36 E–09	1,90 E–09	1,42 E–09	
698	3,0 TOA	–	68,0 BEHS	29,0	55,40	0,50	3,39 E–10	4,13 E–10	2,88 E–10	
697	10,0 TOA	–	60,0 BEHS	30,0	56,30	0,50	4,60 E–10	3,62 E–10	1,10 E–10	
699	3,0 TOA	0,5	67,5 BEHS	29,0	60,60	0,50	1,66 E–10	1,08 E–09	5,52 E–10	<b>C</b>
700	10,0 TOA	0,5	60,5 BEHS	29,0	60,35	0,50	1,92 E–10	1,12 E–09	3,47 E–10	
660	10,0 TOA	1,0	60,0 BEHS	29,0	57,50	1,00	5,04 E–11	6,86 E–11	2,64 E–10	
661	10,0 TOA	2,0	59,0 BEHS	29,0	57,35	1,00	4,28 E–11	1,75 E–10	2,91 E–10	
662	10,0 TOA	3,0	58,0 BEHS	29,0	57,50	1,00	3,25 E–11	1,72 E–10	2,57 E–10	
694	3,0 TOA	–	68,0 PPE	29,0	54,45	0,50	2,84 E–09	2,57 E–09	1,72 E–09	<b>D</b>
668	3,0 TOA	0,5	67,5 PPE	29,0	60,40	0,50	1,61 E–10	1,23 E–09	8,54 E–10	
686	10,0 TOA	–	61,0 PPE	29,0	54,85	0,50	3,42 E–09	3,22 E–09	2,09 E–09	
667	10,0 TOA	0,5	60,5 PPE	29,0	61,10	0,50	–	9,06 E–10	2,07 E–10	
666	10,0 TOA	1,0	60,0 PPE	29,0	61,25	0,50	–	9,03 E–10	1,52 E–10	
665	10,0 TOA	2,0	59,0 PPE	29,0	60,95	0,50	–	8,80 E–10	1,53 E–10	
663	10,0 TOA	3,0	58,0 PPE	29,0	57,80	0,50	< E–11	< E–11	5,61 E–11	
663	10,0 TOA	3,0	58,0 PPE	29,0	57,80	1,00	< E–11	< E–11	8,94 E–11	
653	10,0 TOA	2,0	59,0 BEHA	29,0	58,55	0,50	4,35 E–11	3,18 E–10	1,47 E–10	<b>E</b>
659	10,0 TOA	2,0	59,0 APE I	29,0	58,80	0,50	1,01 E–09	8,62 E–10	2,07 E–09	
658	10,0 TOA	2,0	59,0 APE II	29,0	58,60	0,50	2,33 E–09	1,98 E–09	4,51 E–09	
660	10,0 TOA	1,0	60,0 BEHS	29,0	57,50	1,00	5,04 E–11	6,86 E–11	2,64 E–10	<b>F</b>
663	10,0 TOA	3,0	58,0 PPE	29,0	57,80	0,50	< E–11	< E–11	5,61 E–11	
656	3,0 TDDA	1,0	67,0 BEHS	29,0	58,80	0,50	8,18 E–11	4,53 E–10	9,67 E–10	<b>G</b>
655	3,0 TDDA	1,0	67,0 PPE	29,0	58,50	0,50	7,72 E–11	3,36 E–10	6,46 E–10	
648	3,0 CDDA	1,0	67,0 BEHS	29,0	43,45	0,10	6,02 E–08	6,04 E–08	7,87 E–08	<b>H</b>
647	3,0 CDDA	1,0	67,0 PPE	29,0	37,40	0,10	1,30 E–07	1,51 E–07	2,45 E–07	
650	3,0 TBA	1,0	67,0 BEHS	29,0	52,00	0,10	1,03 E–07	1,81 E–07	6,83 E–07	<b>I</b>
649	3,0 TBA	1,0	67,0 PPE	29,0	52,30	0,10	7,56 E–08	1,68 E–07	9,58 E–07	
652	3,0 TPMA	1,0	67,0 BEHS	29,0	37,95	0,01	6,80 E–07	1,14 E–06	3,43 E–06	<b>J</b>
651	3,0 TPMA	1,0	67,0 PPE	29,0	34,50	0,01	5,13 E–07	1,22 E–06	6,30 E–06	
HB	–	Glasmembran	–	–	58,15	1,00	< E–10	< E–11	< E–10	<b>K</b>
0150	–	Glasmembran	–	–	57,60	1,00	< E–10	< E–11	< E–10	
Ti	–	Glasmembran	–	–	57,90	1,00	< E–10	1,28 E–10	< E–11	
<b>pH=11,336-12,631</b>										
663	10,0 TOA	3,0	58,0 PPE	29,0	22,16	1,00	–	3,07 E–15	< E–14	<b>L</b>
HB	–	Glasmembran	–	–	56,29	0,15	–	8,68 E–12	2,36 E–12	<b>M</b>
HB	–	Glasmembran	–	–	55,21	1,00	–	2,08 E–12	1,60 E–12	
0150	–	Glasmembran	–	–	56,91	0,15	–	4,22 E–12	9,70 E–13	
Ti	–	Glasmembran	–	–	56,45	0,15	–	8,93 E–12	1,64 E–12	

<sup>a)</sup> Carrier: CDDA = Cyclododecylamin; TBA = Tribenzylamin; TDDA = Tridodecylamin; TOA = Trioctylamin; TPMA = 4-(Triphenylmethyl)-anilin, <sup>b)</sup> Lipophile Anionen: TpClpbK = Tetrakis(4-chlorophenyl)borat als Kaliumsalz, <sup>c)</sup> Weichmacher: TKP = Tri-*p*-kresylphosphat; DDP = Didecylphthalat; BEHA = Bis(2-ethylhexyl)adipat; BEHS = Bis(2-ethylhexyl)sebacat; PPE = Phthalsäurepolyester; APE = Adipinsäurepolyester

Elektrodenkennzahlen wie Steilheit und Selektivitätskoeffizienten ist in [3] und [18] detailliert angegeben; die angewandten Gleichungen sind dort ebenfalls aufgeführt.

Zur Überprüfung auf Verseifungsresistenz der Weichmacher in den Protonen-Carrier-PVC-Membranen [14]

und für die Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten im stark alkalischen Milieu standen die Puffer Piperidin/Piperidinhydrochlorid mit pH=11,336 und Tetramethylammoniumhydroxid/Tetramethylammoniumchlorid mit pH-Wert 12,631 bei 25 °C [24] zur Verfügung.

## Ergebnisse

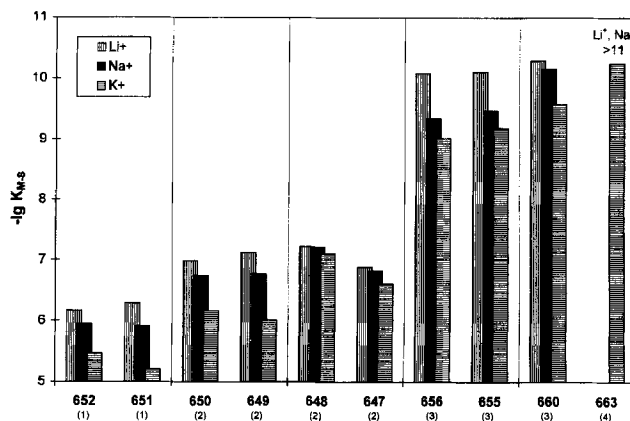
Triocetylamin (TOA) vermag aufgrund seines bei Zimmertemperatur (20–25 °C) flüssigen Aggregatzustandes im Gegensatz zu Tridodecylamin (TDDA) prinzipiell die Doppelfunktionen von Carrier und Weichmacher auf sich zu vereinigen (Block A in Tab. 1). Immerhin zeigen TOA-PVC-Membranen ohne zusätzlichen Weichmacher (SBC-695) an Festkontaktsensoren Steilheiten von mehr als 53 mV/AD (AD = Aktivitätsdekade), während die Inkorporation des festen kaliumselektiven Transport-Antibiotikums Valinomycin in weichmacherfreie PVC-Membranen aufgrund unzureichender Beweglichkeit neben starken Potentialdriften nur eine Elektrodensteilheit von maximal 30 mV/AD an kaliumselektiven Disk-Elektroden mit Festableitung induzierte [25].

Der Zusatz verschiedener monomerer Weichmacher wie Didecylphthalat (DDP), Tri-*p*-kresylphosphat (TKP) oder Bis(2-ethylhexyl)sebacat (BEHS) führt bei TOA-PVC-Membranen zu höheren Membranselektivitäten gegenüber Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen (Block B in Tab. 1). Dabei induziert BEHS eine höhere Elektrodensteilheit; drei Gew.% TOA (SBC-698) sind ausreichend, zehn Gew.% TOA (SBC-697) sind angemessener (vgl. Elektrodensteilheit *S* in Spalte 6 von Block B).

Die Anwesenheit lipophiler Anionen in der Membranphase senkt durch Repulsion gleichnamiger Ladungsträger aus der Meßlösung die Anioneninterferenz; als sichtbarer Ausdruck dessen kommt es zu einem weiteren Anstieg der Elektrodensteilheit (vgl. Block C mit B in Tab. 1). Darüber hinaus wirken ein bis drei Gewichtsprozentanteile lipophiler Anionen am Membranbransystem förderlich auf die Diskriminierung von Lithium- und Natrium-Ionen (vgl. SBC-660, -661, -662 in Block C). Erwartungsgemäß trifft dies für Kalium-Ionen nicht zu (vgl. SBC-660, -661, -662 in Block C mit SBC-697 in Block B), da Tetrakis(4-chlorphenyl)borat als lipophiles Anion (Abkürzung für sein Kalium-Salz: TpClpbK) selbst kaliumselektive Eigenschaften besitzt [26].

Der Phthalsäurepolyester (PPE) als polymerer Weichmacher (Block D in Tab. 1) mit einer Viskosität von 1200–1500 mPa s bei 20 °C verleiht Protonen-Carrier-PVC-Membranen herausragende Eigenschaften. So zeichnet sich SBC-663 gegenüber Membransystemen mit monomeren Weichmachern durch deutlich überlegene Selektivitäten aus (Abb. 2 und Tab. 1). Für die Optimierung der in Block D aufgeführten TOA-PPE-PVC-Membranen ist der Zusatz von TpClpbK als lipophiles Anion ebenfalls obligat.

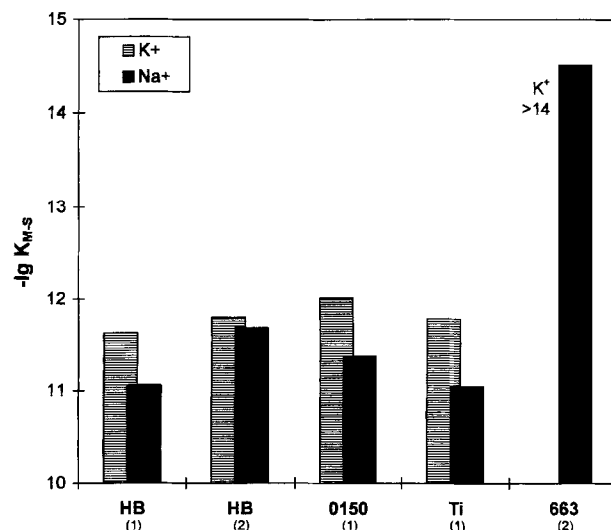
Beim Übergang zu den Adipinsäurepolyestern mit höheren Viskositäten zwischen 2000 und 3000 mPa s bei 50 °C (SBC-658 und -659 in Block E von Tab. 1) leidet das Diskriminierungsvermögen gegenüber Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup>. Dies ist offensichtlich nicht eine Folge strukturel-



**Abb. 2** Selektivitäten von PVC-Membranelektroden mit verschiedenen Protonencarriern jeweils mit monomerem oder polymerem Weichmacher (vgl. Blöcke F–J in Tab.1); Selektivitätsbestimmung mit Tris-Puffern im Bereich von pH = 8,00 und 9,00 mit Störionenkonzentrationen von 0,01<sup>(1)</sup>, 0,1<sup>(2)</sup>, 0,5<sup>(3)</sup> und 1 M<sup>(4)</sup>

zogener Eigenschaften von Weichmachern verschiedener Polyadipate (Block E), sondern wohl eher als Folge der drastisch angestiegenen Viskosität einzuordnen: Denn bei Membranen mit dem monomeren Vertreter Bis(2-ethylhexyl)adipat (BEHA) wird dieser Selektivitätsschwund nicht beobachtet (vgl. SBC-653 in Block E mit SBC-661 in Block C und SBC-665 in Block D).

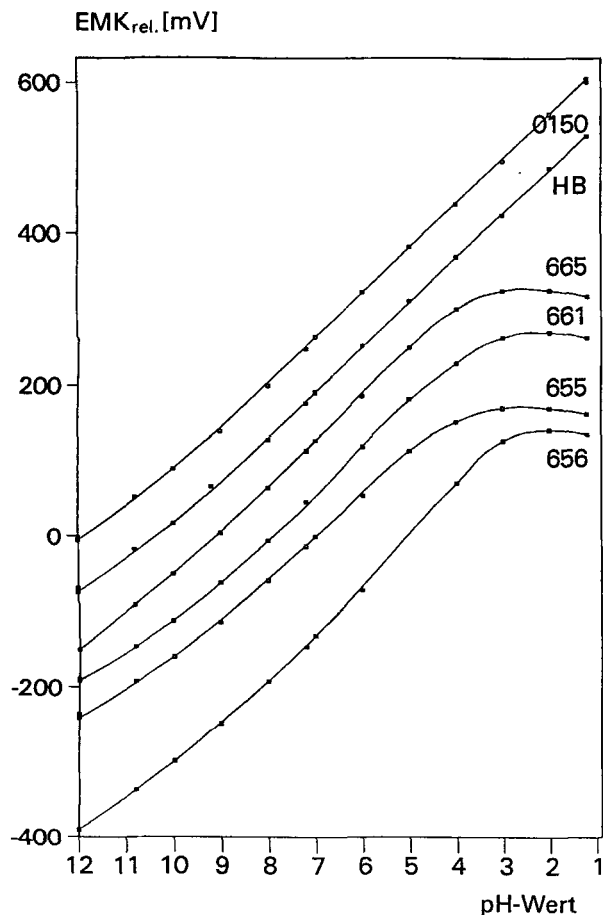
Für viele Applikationen sind die hier beschriebenen Festkontakt-Sensoren mit den leistungsfähigsten Protonen-Carrier-PVC-Membranen denen mit Glasmembranen von der Selektivität her durchaus vergleichbar (Tab. 1, Abb. 3), verfügen jedoch über eine erheblich



**Abb. 3** Selektivitäten von SBC-663 mit TOA-PPE-PVC-Membran im Vergleich zu verschiedenen Glasmembranen an Festkontaktelektroden (vgl. Blöcke L–M in Tab.1); Selektivitätsbestimmung im Bereich von pH = 11,336 und 12,631 mit Störionenkonzentrationen von 0,15<sup>(1)</sup> und 1 M<sup>(2)</sup>

schnellere Einstellzeit bei gleichzeitig höherer Blut- bzw. Biokompatibilität. Über herausragende quantitative Elektrodenkennzahlen verfügt das Membransystem SBC-663 (Tab. 1, Abb. 2 und 3 mit einer Einstellzeit von 1 s (100% Endwert), einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,1$  mV, einer Drift von  $0,1$  mV/24h in NBS-Puffern und einer Funktionsdauer von  $>6$  Monaten. Für Glasmembranelektroden an Festableitungen wurden Funktionsdauern von über 6 Jahren erreicht. Ein weiteres attraktives Einsatzgebiet von Protonen-Carrier-PVC-Membranelektroden dürfte die pH-Wert-Bestimmung in flußsäurehaltigen Medien sein.

Der Verlauf der EMK-Meßkurven über einen weiten Bereich der pH-Skala ist für Sensoren mit verschiedenen TOA- und TDDA-PVC-Membranen mit monomeren (BEHS) und polymeren (PPE) Weichmachern sowie für Glasmembranen vergleichend in Abb. 4 gegenübergestellt.



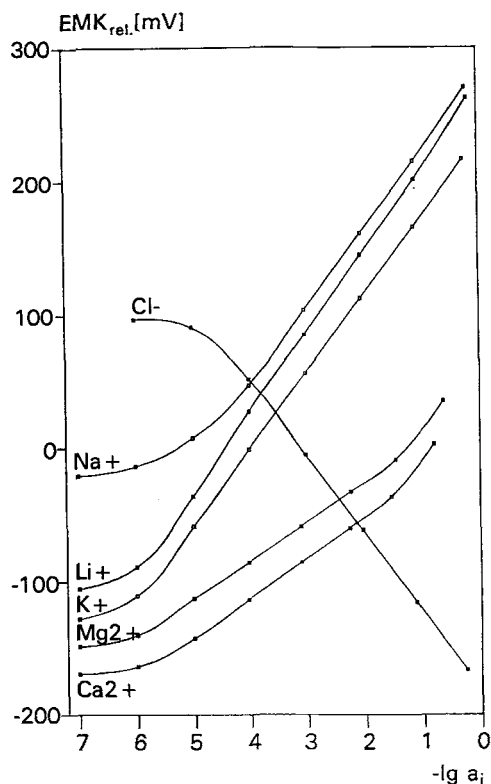
**Abb. 4** Meßbereichsdarstellung verschiedener Carrier-PVC- und Glasmembran-Elektroden mit sauerstoffunabhängiger Festableitung. Eingesetzte Puffersysteme mit Pufferbereichen: Dinatriumcitrat/HCl: pH = 1,2 bis 5,0; Kaliumdihydrogenphosphat/Dinatriumhydrogenphosphat: pH = 5,0 bis 8,0; 2-Amino-2-hydroxymethyl-propan-1,3-diol/HCl: pH = 7,2 bis 9,0; Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat: pH = 9,2 bis 10,8; Dinatriumhydrogenphosphat/NaOH: pH = 10,9 bis 12,0

## Diskussion

Phthalsäurepolyester mit einer Viskosität  $>2000$  mPa s bei  $20$  °C führen bei Protonen-Carrier-PVC-Membranen zu einem unregelmäßigen Geliervverhalten der aushärtenden Membransysteme. Hingegen verleiht PPE mit einer Viskosität von  $1200$ – $1500$  mPa s bei  $20$  °C den flüssigen ionenselektiven Kunststoffen hervorragende Gieß- und Gelierfähigkeiten. Darüber hinaus führt die größere Verseifungsbeständigkeit des polymeren Weichmachers im Vergleich zu monomeren Weichmachern unter besonderen Umständen zu einer überlegenen Meßwertstabilität bei der potentiometrischen Bestimmung im alkalischen Milieu bei pH-Werten oberhalb 10. Diese Eigenschaft wurde durch Messungen in den Puffersystemen Piperidin/Piperidinhydrochlorid mit pH = 11,336 und von Tetramethylammoniumhydroxid/Tetramethylammoniumchlorid mit pH-Wert 12,631 bei  $25$  °C [24] bereits belegt [14]. Die gegenüber Glasmembranelektroden in diesen Puffern zu beobachtende verringerte Elektrodensteilheit von Festkontaktsensoren mit tubulären TOA-PVC-Membranen des Typs SBC-663 (vgl. Block L in Tab. 1) führen wir vorzugsweise auf eine Beteiligung der organischen Komponenten an der Potentialbildung zurück. Wegen der verwendeten Festableitung blieben die Transportprozesse jedoch auf das Membransystem beschränkt und waren reversibel. Bei einer Flüssigableitung würde man ein Eindringen in den Ableitelektrolyten erwarten, aus dem eine Änderung des Standardmeßkettenpotentials  $E^0$  resultiert. Derartige Unterschiede in der Antwort auf Thiocyanatanionen in der Meßlösung sind für kaliumselektive Membranelektroden mit Fest- und Flüssigableitung beschrieben [27].

Die niedrige Migrationstendenz und hohe Extraktionsbeständigkeit polymerer Weichmacher wirkt sich bei unseren diffusionsverschweißten PVC-Membranen erheblich funktionsverlängernd aus. Die vergleichsweise zu monomeren Weichmachern größere Widerstandsfähigkeit von PPE gegenüber Ölen und Fetten macht Membransysteme mit diesem polymeren Weichmacher für die Hämooanalytik besonders attraktiv [14]. Zur Kalibrierung im Hinblick auf die Hämooanalytik wurden NBS-Puffer mit pH-Werten von 7,413 und 6,865 bei  $25$  °C [28] auf der Basis von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Standardpufferlösungen E und D nach DIN 19266) herangezogen (vgl. hierzu auch [29]).

Gegenwärtig besteht in der Medizin ein aktuelles Interesse an einer Prozeßkontrolle der Künstlichen Niere mit bioelektrochemischen Sensoren [30]. Da das Acetatanion in den Dialyselösungen in Konzentrationen von ca.  $2$  mmol/l bei der sog. Bicarbonatdialyse und ca.  $35$  mmol/l bei der Acetatdialyse vorliegt, sind pH-Sensoren mit vernachlässigbarer Acetatinterferenz von erheblicher Bedeutung. Besonders geeignet sind für diese Applikation Phthalsäurepolyester-PVC-Membranen



**Abb. 5** Gemessene EMK (Elektromotorische Kräfte) als Funktion der nach der Debye-Hückel-Onsager-Theorie aus den Ionenkonzentrationen berechneten Ionenaktivitäten. Beachte die Linearität der Li<sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>-, K<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Meßkurven auch bei hohen Ionenstärken von 0,1 bis 1 M. Verwandte Elektroden: SBC-143-Na<sup>+</sup> [34], SBC-218-K<sup>+</sup> [14], SBC-320-Li<sup>+</sup> [35], SBC-053-Ca<sup>2+</sup> [36], SBC-532-Mg<sup>2+</sup> [37], SBC-718-Cl<sup>-</sup> [38]

mit einem hohem TOA-Anteil als Carrier. So zeichnet sich SBC-663 durch eine eliminierte Acetatinterferenz bei 2 mmol/l Acetat aus, während in Gegenwart von 35 mmol/l Acetat eine Meßwertabweichung von nur 0,21 % bei pH = 7,400 bestimmt wurde.

Die hohe Selektivität der untersuchten Protonen-Carrier-PVC-Membranen mit TOA und TDDA verlangte bei Anwendung des Verfahrens der fixierten Interferenzmethode oftmals Störionenkonzentrationen zwischen 0,5 und 1 mol/l, um einen sicher meßbaren Einfluß auf das Membranpotential nachweisen zu können. Obwohl das Verhalten starker Elektrolyte bei diesen hohen Konzentrationen nach gegenwärtig geltender Anschauung theoretisch nicht mit hinreichender Sicherheit genau vorausberechnet werden kann [31], wurden Aktivitätskalibrierkurven jeweils im Konzentrationsbereich zwischen 1 mol/l und der unteren Nachweisgrenze für die Kationen Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup> mit für das jeweilige Ion selektiven Membranelektroden erstellt. Da für diese Störionen Chlorid als Anion fungiert, ist auch dessen Aktivitätskalibrierkurve mit Na<sup>+</sup> als Gegenion in die Betrachtungen einbezogen worden. Damit ver-

halten sich die verwendeten Ionenaktivitätsskalen konsistent zur pH-Skala; denn die pH<sub>s</sub> der Aciditätsstandards basieren auf den extrapolierten Werten des Aktivitätskoeffizienten des Chloridions [32]. Deshalb sind auch kationenselektive Elektroden mit den vollständig dissoziierten Chloriden dieser Kationen und anionen-selektive mit den Natriumsalzen der zu messenden Anionen zu kalibrieren [32].

In Abb. 5 sind die gemessenen elektromotorischen Kräfte als Funktion der aus den Konzentrationen nach der Debye-Hückel-Onsager-Theorie berechneten Ionenaktivitäten dargestellt. Zur Messung der EMK wurden potentiometrische Sensoren mit selektiven Membranen für Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und Cl<sup>-</sup> herangezogen, die sich sogar bei hohen Ionenstärken unter Anwendung der Debye-Hückel-Onsager-Theorie nernstgemäß verhalten. Eine ausführliche Darstellung zu Theorie und praktischer Applikation findet sich in [3 u. 33]. Mit diesem Vorgehen wird der Beweis erbracht, daß ionenselektive Membranelektroden mit speziellen Carrier-PVC-Membranen auch bei Ionenstärken oberhalb von 10<sup>-2</sup> M bei 1:1-Elektrolyten bzw. 10<sup>-3</sup> M bei 2:1-Elektrolyten mit den Berechnungsgrundlagen der Debye-Hückel-Onsager-Theorie durchaus nernstische Elektrodensteilheiten zeigen. Im Falle von Lithium, Natrium und Kalium ist daher auch die Berechnung der Selektivitätskoeffizienten der pH-Festkontaktsensoren bei Störionenkonzentrationen in diesem Bereich zulässig.

Erwarteterweise zeigten sich bei den zweiwertigen Kationen Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup> aufgrund drastischer interionischer Wechselwirkungen Übersteilheiten der Mg<sup>2+</sup>- bzw. Ca<sup>2+</sup>-Membranelektroden von 80% zwischen 0,1 und 1 M Lösungen. Daher wurden bezüglich dieser Störionen abgesehen von Löslichkeitsgründen wegen nicht ausreichend genau berechenbarer Aktivitätskoeffizienten keine Selektivitäten für pH-Sensoren bestimmt. Die mit der lithiumselektiven Membranelektrode bestimmte Übersteilheit betrug 11,5%. Hingegen war bei Übersteilheiten der für das jeweilige Ion selektiven Membranelektroden von 0,6% für K<sup>+</sup>, von 3,9% für Na<sup>+</sup> und von 0,7% für Cl<sup>-</sup> im Konzentrationsbereich dieser einwertigen Störionen zwischen 0,1 und 1 mol/l die Ermittlung der Membranelektivitäten für die pH-Sensoren auf der Basis des hier beschriebenen Verfahrens hinreichend genau.

## Literatur

- [1] M. Cremer, Z. Biol. **47** (1906) 562
- [2] F. Haber, Z. Klemensiewicz, Z. Phys. Chem. **67** (1909) 385
- [3] J. G. Schindler, M. M. Schindler, Bioelektrochemische Membranelektroden. Walter de Gruyter, Berlin, New York 1983

- [4] P. Schulthess, Y. Shijo, H.V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, W. Simon, *Anal. Chim. Acta* **131** (1981) 111
- [5] D. Erne, D. Ammann, W. Simon, *Chimia* **33** (1979) 88
- [6] D. Erne, K.V. Schenker, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Chimia* **35** (1981) 178
- [7] U. Oesch, Z. Brzózka, A. Xu, B. Rusterholz, G. Suter, H.V. Pham, D. H. Welti, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Anal. Chem.* **85** (1986) 2285
- [8] H.-L. Wu, R.-Q. Yu, *Talanta* **34** (1987) 577
- [9] P. Chao, D. Ammann, U. Oesch, W. Simon, F. Lang, *Pflügers Arch.* **411** (1988) 216
- [10] J. L. Peterson, S. R. Goldstein, R.V. Fitzgerald, *Anal. Chem.* **52** (1980) 864
- [11] C. Munkholm, D. R. Walt, F. P. Milanovich, S. M. Klainer, *Anal. Chem.* **58** (1986) 1427
- [12] O. S. Wolfbeis, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **43** (1995) 313
- [13] J. Janata, M. Josowicz, D. M. DeVaney, *Anal. Chem.* **66** (1994) 207R
- [14] J. G. Schindler, K. Herna, E. Reisinger, B. Burk, R. Engisch, J. P. Heidrich, B. M. Buchheister, S. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **336** (1994) 575
- [15] U. Oesch, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 2073
- [16] J. G. Schindler, M. M. Schindler, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335** (1989) 553
- [17] J. G. Schindler, M. v. Gülich, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **307** (1981) 105
- [18] J. G. Schindler, M. M. Schindler, K. Herna, E. Reisinger, U. Kuhlmann, R. Gräf, H. Lange, *Biomed. Technik* **36** (1991) 271
- [19] G. G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N. M. Rice, T. J. Rohm, W. Simon, J. D. R. Thomas, *Pure & Appl. Chem.* **48** (1976) 127
- [20] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **24** (1923) 185
- [21] P. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* **24** (1923) 305
- [22] L. Onsager, *Phys. Z.* **27** (1926) 388
- [23] L. Onsager, *Phys. Z.* **28** (1927) 277
- [24] M. Filomena, G. F. C. Camoes, A. K. Covington, *Anal. Chem.* **46** (1974) 1547
- [25] J. G. Schindler, G. Stork, H.-J. Strüh, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **292** (1978) 391
- [26] B. M. Buchheister, K. Herna, M. M. Schindler, J. G. Schindler, *Fresenius J. Anal. Chem.* **347** (1993) 141
- [27] M. Trojanowicz, Z. Augustowska, W. Matuszewski, G. Moraczewska, A. Hulanicki, *Talanta* **29** (1982) 113
- [28] O. Müller-Plathe, *Säure-Basen-Haushalt und Blutgase*. Georg Thieme, Stuttgart, New York (1982)
- [29] R. A. Durst, J. P. Cali: S. 1508–1513 in: E. F. G. Herington (ed.): *Pure & Appl. Chem.* **50** (1978) 1485
- [30] J. G. Schindler, M. M. Schindler, K. Herna, U. Kuhlmann, *BIOforum* **18** (1995) 173
- [31] G. Ackermann, W. Jugelt, H.-H. Möbius, H. D. Suschke, G. Werner, *Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1974
- [32] J. Koryta, J. Dvorák, V. Boháčková, *Lehrbuch der Elektrochemie*. Springer-Verlag, Wien, New York 1975
- [33] K. Herna, *Optimierung bioanalytischer Ionen- und molekularselektiver Festkontakt-Membranelektroden zur Durchfluß-Elektroanalytik und ihre Applikation in Blut, Harn und Wasser sowie bei Ionenregulationsuntersuchungen an Flußkrebse*. Cuvillier Verlag, Göttingen (1995)
- [34] K. Herna, M. M. Schindler, J. G. Schindler, *Vorbereitung*
- [35] G. Feisel, K. Herna, M. M. Schindler, J. G. Schindler, *In Vorbereitung*
- [36] J. P. Heidrich, K. Herna, M. M. Schindler, J. G. Schindler, *Fresenius J. Anal. Chem.* **347** (1993) 299
- [37] K. Herna, M. M. Schindler, J. G. Schindler, *Bisher unveröffentlicht*
- [38] S. Wortmann, K. Herna, M. M. Schindler, J. G. Schindler, *in Vorbereitung*

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. Dr. J. G. Schindler  
ZABS GmbH  
Hannah-Arendt-Straße 4  
D-35037 Marburg/Lahn