Diss. ETH Nr. 10229

Die Bedeutung von Phasentransfergleichgewichten für die Funktionsweise von ionenselektiven Flüssigmembranoptoden und -elektroden

Abhandlung

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

vorgelegt von
Eric Bakker
Dipl. Chem. ETH
geboren am 11. November 1965
niederländischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. E. Pretsch anstelle von
Prof. Dr. W. Simon, Referent
Prof. Dr. G. Geier, Korreferent

Zürich 1993

1. Zusammenfassung

Die selektive Erkennung von Ionen durch lipophile Ionophore kann optisch oder potentiometrisch geschehen. In der vorliegenden Arbeit wird die Funktionsweise von ionenselektiven Flüssigmembranoptoden und -elektroden mit Phasentransfer- und Komplexierungsgleichgewichten erklärt. Die einheitliche Beschreibung dieser Systeme erlaubt es, Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Transduktionsmechanismen bezüglich Ansprechverhalten, Messbereich, Selektivität, Nachweisgrenze und Präzision zu vergleichen.

Von den acht besprochenen Typen von Optodenmembranen ergeben die Ansprechfunktionen für diejenigen vier einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Analytionenaktivität und optischem Signal, die ein lipophiles ionisches Additiv enthalten. Ausgehend von exakt definierten Phasentransfer-Gleichgewichtskonstanten wird für das Selektivitätsverhalten von ionensensitiven Optoden ein neuartiger Formalismus hergeleitet. Es zeigt sich, dass der so erhaltene Selektivitätskoeffizient anders definiert ist als für ionenselektive Elektroden (ISE) und in gewissen Fällen vom pH der Messlösung abhängt. Der relative Fehler bei der Bestimmung von Einzelionenaktivitäten mit Hilfe von Optoden hängt vor allem davon ab, wie lipophil die Membrankomponenten sind und wie genau der pH-Wert der Probe bekannt ist. Unter der Voraussetzung, dass nur die Unsicherheit in der spektrophotometrischen Intensitätsmessung fehlerbestimmend ist, können hingegen ausserordentlich reproduzierbare Werte erhalten werden. Der Messbereich wird in dieser Arbeit in Funktion der Messempfindlichkeit der Optode definiert und kann je nach der Wertigkeit des Messions sowie dem stöchiometrischen Faktor des gebildeten Komplexes in der Membran 2-6 logarithmische Aktivitätseinheiten umfassen.

Die Nachweisgrenze von Optoden wird hier in Analogie zu derjenigen für ISE formuliert. Anhand einer hochselektiven Pb^{2+}-Optode und unter Verwendung von Pb^{2+}-gepufferten Proben wird gezeigt, dass Optoden gleich wie die entsprechenden ISE auf die freie Ionenaktivität der Messlösung ansprechen. In diesem Fall werden zudem wesentlich tiefere Nachweisgrenzen erreicht als mit den entsprechenden ISE.

Es wird experimentell gezeigt, dass die Ansprechfunktion von ionenselektiven Elektroden in der Regel nur vom Grenzflächenpotential und nicht vom Diffusionspotential in der Membranphase abhängt. Vier verschiedene Typen

von Flüssigmembranelektroden mit elektrisch neutralen oder geladenen Ionophoren für kationische bzw. anionische Analyte werden beschrieben, wobei die Gegenwart von ionischen Zentren in der Membran für ihr potentiometrisches Verhalten essentiell ist. Für die Selektivitätskoeffizienten dieser Typen werden nach dem Nikolsky-Formalismus Gleichungen hergeleitet und in einem Fall mit den aus Messungen an Optoden vorausgesagten Werten verglichen.
In einer Flüssigmembran muss ausser dem ionenselektiven Ionophor ein ionisches Additiv und bei Optoden zusätzlich ein H^+-selektiver Chromoionophor inkorporiert sein. Deshalb wird auf wichtige Eigenschaften dieser Membrankomponenten wie Lipophilie, chemische Stabilität, Basizität und Komplexstabilität eingegangen.
Die in Methanol gemessenen Basizitäten einer Reihe von elektrisch neutralen H^+-selektiven Chromoionophoren lassen sich linear mit den für das System Membran/wässrige Phase bestimmten Austauschkonstanten korrelieren, was auf eine ausserordentlich gute Selektivität schliessen lässt. Die Lipophilie der Chromoionophore hängt aufgrund ihrer Affinität für H^+ vom pH der Lösung ab. Dies führt dazu, dass einige ihrer stärker basischen Vertreter für Messungen in lipophilen Proben häufig zu schnell aus der Membran ausgewaschen werden.
Es wird eine neuartige Methode vorgestellt, um die Stabilitätskonstanten von Ionophorkomplexen in der Membranphase zu bestimmen, wobei sowohl Optoden als auch ISE verwendet werden können.
Durch Berücksichtigung von Phasentransfergleichgewichten wird die Lipophilie von anionischen Membranadditiven quantifiziert. Sie erweist sich für praktische Anwendungen als genügend hoch, wenn die Membran einen lipophilen Ionophor enthält, der mit dem Mession einen stabilen Komplex bildet. Zudem wird gezeigt, dass der durch Säure induzierte chemische Zerfall von Tetraphenylboratderivaten in Optodenmembranen mit zunehmender Basizität des verwendeten Chromoionophors abnimmt.

2. Summary

The selective recognition process of ions by lipophilic ionophores may be detected optically or potentiometrically. In the present work, important characteristics of ion-selective optodes and electrodes based on solvent polymeric membranes are explained by taking into account phase transfer and complexation equilibria. By describing them in an analogous way, the differences and similarities of both transduction mechanisms are better understood with respect to response behavior, selectivity, measuring range, detection limit and precision.

Of the eight different types of optode membranes discussed, the response functions of the four containing an ionic additive are theoretically well described. On the basis of precisely defined phase transfer equilibrium constants, a novel formalism is derived for the selectivity behavior of ion-sensitive optodes. In certain cases, the selectivity coefficient obtained depends on the pH of the sample. When determining single ion activities with optodes, the analytical error is mainly given by the lipophilicity of the membrane components and by the accuracy of the measured sample pH. However, if the error is determined by uncertainties in the measurement of the spectrophotometrical intensity alone, very reproducible values may be obtained. In this work, the measuring range is defined as a function of the sensitivity of the optode and is shown to cover about 2-6 logarithmic activity units, depending on the charge of the ion and the stoichiometry of the complex formed.

The detection limit for optodes is defined in analogy to that given for ion-selective electrodes (ISEs). Based on experiments with a highly selective Pb^{2+} optode in Pb^{2+}-buffered samples, it is shown that optodes, like ISEs, respond to the activity of the free analyte ion in the measuring solution. In this case, much lower detection limits are observed than with the corresponding ISE.

It is shown experimentally that in general, the response function of ISEs depends on the phase boundary potential and that the inner diffusion potential of the membrane may be neglected. A total of four different types of electrodes based on solvent polymeric membranes containing electrically neutral or charged ionophores for cationic and anionic analytes is described. All of them require the incorporation of an ionic additive in order to show good potentiometric performance. Following the Nicolsky formalism, equations for the selectivity coefficient are derived for these types of ISEs and for one of them,

the selectivity coefficients are compared to those predicted from measurements with optodes.

Since a solvent polymeric membrane requires the incorporation of an ionophore, an ionic additive and, in the case of optodes, a H^+-selective chromoionophore, important properties of these membrane components such as lipophilicity, chemical stability, basicity and complex stability are discussed in detail.

The basicity of a series of electrically neutral H^+-selective chromoionophores determined in methanol linearly correlates with the respective exchange constants obtained in the system membrane/aqueous phase. It may be concluded that the chromoionophores investigated are highly selective. Owing to their affinity to H^+, their lipophilicity is a function of the sample pH. Therefore, some of the more basic derivatives do not meet the lifetime requirements for measurements in lipophilic samples.

A novel method for determining stability constants of ionophore complexes in the membrane phase is presented, which may be used with optodes as well as with ISEs.

By considering phase transfer equilibria, the lipophilicity of anionic membrane additives is quantified. It is shown to be sufficient for practical purposes if the membrane contains a lipophilic ionophore capable of forming a stable complex with the analyte ion. In addition, the acidic decomposition of tetraphenylborate derivatives is shown to be slow when a basic H^+ chromoionophore is present in the optode membrane.