

## Forschung Wissenschaft

## Ionenselektive Sensoren\*

Von J. T. CLERC, G. KAHR, E. PRETSCH, R. P. SCHOLER und H.-R. WUHRMANN

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (Schweiz)

## Summary

One of the most dynamic fields in analytical chemistry is the development and application of ion specific sensors. The currently accepted theories are reviewed and the different types of sensors, their applications and limitations are discussed.

## 1. Einleitung

In der chemischen Analytik stehen zur Bestimmung einer Komponente eines Gemisches zwei grundsätzlich verschiedene Methoden zur Verfügung:

- Isolierung der zu bestimmenden Komponente durch Auftrennung und nachfolgende quantitative Erfassung durch eine unspezifische Meßmethode (klassische analytische Chemie:  $H_2S$ -Trennungsgang, Wägung).
- Quantitative Erfassung im Gemisch durch eine spezifische Bestimmungsmethode ohne vorherige Auftrennung.

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich das Schwergewicht der analytischen Forschung immer deutlicher von der Verfeinerung der Trennmethode auf die Entwicklung spezifischer Bestimmungsmethoden verlagert (z. B. spezifische Titrations, Potentiometrie mit ionenspezifischen Sensoren, Flammenphotometrie und Atomabsorption, Röntgenfluoreszenz, Neutronenaktivierungsanalyse, Photoelektronenspektroskopie usw.). Das Gebiet der ionenspezifischen Sensoren befindet sich gegenwärtig in einer besonders stürmischen Entwicklungsphase, so daß notwendigerweise das theoretische und praktische Wissen noch lückenhaft und unausgeglichen ist.

Im folgenden soll trotzdem versucht werden, den gegenwärtigen Stand der Entwicklung auf diesem Gebiet zu umreißen.

Die ionenselektiven Elektroden dienen zur potentiometrischen Erfassung der Aktivität (für den Einfluß interionischer Wechselwirkungen korrigierte Konzentration) eines bestimmten Ions in einer Lösung verschiedener Ionen. Im Idealfall ist das an der Elektrodenmembran erzeugte Potential nur von der Aktivität eines einzigen Ions abhängig. Der Zusammenhang zwischen Aktivität und elektrischem Potential ist dann durch die Nernstsche Gleichung gegeben:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln a_i \quad (1)$$

$E_0$  ist eine vom Elektrodensystem und von der Temperatur abhängige Konstante,  $R$  ist die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $z_i$  die Ladung und  $a_i$  die Aktivität des Ions  $i$  in der Lösung.

In der Praxis existieren keine vollständig selektiven Elektroden, da das erzeugte Potential nicht nur von der Aktivität eines einzigen Ions in der Lösung abhängt. Der Einfluß von Störionen wird heute üblicherweise phänomenologisch mit den Selektivitätskonstanten  $K_{ij}^{Pot}$  beschrieben. Im allgemeinen gilt  $K_{ij}^{Pot} = 1/K_{ji}^{Pot}$ . Für  $N$  einwertige positive Ionen in der Lösung gilt die folgende Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \sum_{i=1}^N K_{1i}^{Pot} a_i \quad (2)$$

Die Selektivitätskonstante  $K_{ij}^{Pot}$  ist ein Maß für die Bevorzugung des Ions  $i$  gegenüber dem Ion  $j$  durch den Sensor. Ist  $K_{ij}^{Pot} < 1$ , so zieht der Sensor das Ion  $i$  dem Ion  $j$  vor.

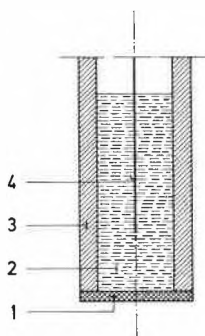


Abb.1. Aufbau eines ionenspezifischen Sensors. 1 Ionenselektive Membran, 2 Innenableitlösung, 3 Elektrodenschaft, 4 Innere Ableit-elektrode

Der Aufbau eines Sensors ist in Abb.1 schematisch dargestellt. Entsprechend dem Membranmaterial können derartige Elektroden in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Glasmembran: Das Membranmaterial besteht aus einem speziellen Glas.

\* Eingegangen am 10. Februar 1972.

## 2. Festkörpermembran:

- a) Homogen. Das Membranmaterial ist ein Einkristall oder Preßling aus einem oder mehreren schwerlöslichen Salzen.
  - b) Heterogen. Das Membranmaterial ist ein schwerlöslicher Niederschlag in einer inerten Matrix.
3. Flüssigmembran: Das Membranmaterial ist eine organische Lösung in einer inerten Matrix (z. B. Filterpapier oder PVC-Folie).
- a) Ionenselektive Membrankomponente ist ein elektrisch geladener Ligand (klassischer Ionentauscher).
  - b) Ionenselektive Membrankomponente ist ein elektrisch neutraler Ligand.
4. Enzymelektroden: Eine der oben erwähnten Membranen wird mit einer Enzymschicht überzogen. Das Enzym zersetzt die zu untersuchende Substanz außerordentlich spezifisch und setzt Ionen frei, die mit der Membran potentiometrisch erfaßt werden können. Mit dieser Methode können auch Konzentrationen ungeladener Spezies potentiometrisch gemessen werden.

## 2. Theoretische Betrachtungen

Für die Ausbildung einer elektrischen Potentialdifferenz der nach dem Schema (3) aufgebauten ionenselektiven Elektroden (vgl. auch Abb. 3) sind sowohl die Ionenaktivitäten in der Innenlösung (inneres Ableitsystem), im Meßgut als auch in der Membran selbst verantwortlich.

Innere Ableitung, Innenlösung // Membran // Meßgut / Referenzelektrode. (3)

Obschon an den Phasengrenzflächen zwischen Referenzelektrode und Meßgut bzw. Innenableitung und Innenlösung Potentialdifferenzen auftreten<sup>1-5</sup>, sei hier durchwegs angenommen, daß diese konstant und unabhängig von der Zusammensetzung der Meßlösung sind.

Bei geeigneter Wahl der Meßanordnung gelingt es, die zwischen Referenzelektrode und innerer Ableitelektrode entstandene Potentialdifferenz so zu messen, daß praktisch kein elektrischer Strom durch den ionenselektiven Sensor fließt (stromlose Potentialmessung).

Für Messungen unter dieser Bedingung sind für Sensoren mit den oben genannten Membranmaterialien empirische und aufgrund von Modellvorstellungen auch semiempirische Gleichungen abgeleitet worden, die das Verhalten in bezug auf die Zusammensetzung des Meßgutes beschreiben. Dabei geht man von der folgenden Annahme aus:

Sobald sich ein zweiphasiges System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sind die elektrochemischen Potentiale aller Komponenten auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche gleich. In der mathematischen Ausdrucksweise bedeutet dies für ein elektrisch geladenes Teilchen  $i$ :

$$\begin{aligned} \mu_i^0(w) + RT \ln a_i(w) + z_i F \varphi(w) \\ = \mu_i^0(m) + RT \ln a_i(m) + z_i F \varphi(m). \end{aligned} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$\mu_i^0(w); \mu_i^0(m)$ : chemische Standardpotentiale in der wässrigen (w) bzw. Membranphase (m),  
 $a_i(w); a_i(m)$ : Aktivitäten der Teilchen  $i$  in den entsprechenden Phasen,  
 $z_i$ : elektrische Ladung des Teilchens  $i$ ,  
 $\varphi(w); \varphi(m)$ : elektrische Potentiale der entsprechenden Phasen.

Somit ist die Potentialdifferenz über die Phasengrenze zu

$$E = \varphi(m) - \varphi(w) = \frac{\mu_i^0(w) - \mu_i^0(m)}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(w)}{a_i(m)} \quad (5)$$

bestimmt. Da die chemischen Standardpotentiale  $\mu_i^0(w)$  und  $\mu_i^0(m)$  für gegebene Medien als konstante Größen definiert sind, zeigt sich die Beziehung (5) sehr ähnlich zur Nernstschen Gleichung (1):

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(w)}{a_i(m)}.$$

## 2.1. Glasmembran und Festkörpermembrane

Von EISENMAN und seinen Mitarbeitern<sup>6-10</sup> ist in Anlehnung an Arbeiten von NICOLSKY<sup>11</sup> eine Beziehung abgeleitet worden, die bei einem vorgegebenen Ableitsystem (es wird immer dieselbe Referenz- und Innenableitelektrode sowie die gleiche Innenlösung benutzt) für zwei einwertige Kationen bei idealen Glas- und Festkörpermembransensoren wie folgt formuliert werden kann\*:

$$E = E_0 + \frac{nRT}{F} \ln [a_1^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} a_2)^{1/n}]. \quad (6)$$

Der Faktor  $n$  ist eine von der Membran und den Ionen 1 bzw. 2 abhängige Konstante, die im wesentlichen den Zusammenhang zwischen den Aktivitäten in den Außenphasen und den Konzentrationen in der Membran beschreibt<sup>10, 12, 13</sup>. Derartige Funktionen zeigt Abb. 2 für eine Glaselektrodenmeßkette mit hoher Selektivität für Natriumionen, wobei das eine Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  und das zweite ein Alkaliion in jeweils 0,1 M Lösung ist. Wird das Ion 1 viel stärker bevorzugt als das Ion 2 ( $K_{12}^{\text{Pot}} < 1$ ), so kann der Faktor  $(K_{12}^{\text{Pot}} a_2)^{1/n}$  gegenüber  $a_1^{1/n}$  vernachlässigt werden.

Damit ergibt sich eine lineare Funktion der Potentialdifferenz vom Logarithmus der Aktivität, und die Beziehung (6) wird identisch mit der Nernstschen Gleichung (1). Daß dies für einzelne, spezielle Fälle in hohem Maße

\* Für einwertige Anionen muß in Gl. (6) der logarithmische Term negativ gesetzt werden.

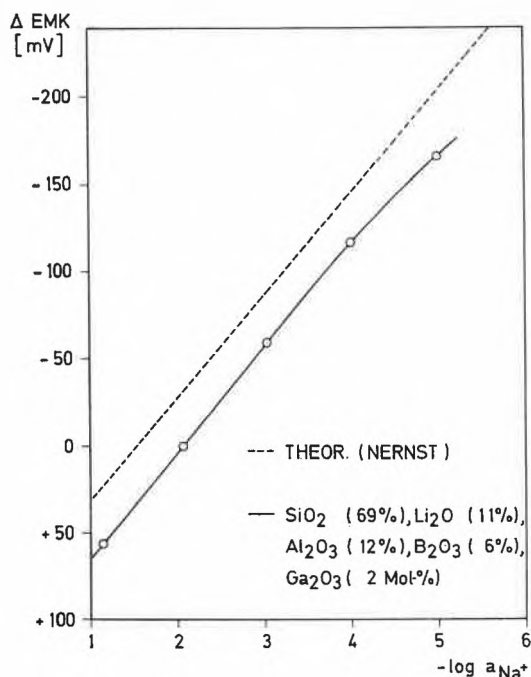


Abb. 2. Potentialfunktion einer natriumselektiven Glaselektrode

zutritt, zeigt die in Abb. 2 dargestellte Potentialfunktion einer fast idealen natriumselektiven Glaselektrode<sup>14</sup>, deren Steilheit (Potentialänderung bei Veränderung der Aktivität im Meßgut um den Faktor 10) durch eine lineare Regressionsrechnung im Aktivitätsbereich  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}M$  zu  $-59,8 \text{ mV/pNa}$  bestimmt wurde\*, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von  $-59,2 \text{ mV/pNa}$  (Meßtemperatur  $25^\circ\text{C}$ ).

Für Festkörpermembranelektroden zur Messung einwertiger Ionen  $i$  haben PUNCOR und seine Mitarbeiter<sup>15</sup> eine Beziehung abgeleitet, die aufgrund des Löslichkeitsproduktes  $S_{ji}$  des Membranmaterials einen Grenzwert für das Elektrodenpotential beschreibt:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{S_{ji}} + \sqrt{S_{ji} + 4[a_i(w)]^2}}{2} \quad (7)$$

Diese Gleichung bietet eine Erklärung, warum bei sehr verdünnten Lösungen als Meßgut die Steilheit der Elektrodenfunktion abnimmt. Ist die Aktivität  $a_i(w)$  so klein, daß der Faktor  $4[a_i(w)]^2$  gegenüber dem Löslichkeitsprodukt  $S_{ji}$  vernachlässigt werden kann, wird das Elektrodenpotential unabhängig von der Aktivität:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \sqrt{S_{ji}} \quad (8)$$

Obschon Gl. (6) in der Praxis sehr oft für Sensoren mit Glas- oder Festkörpermembranen angewendet wird (meist sogar mit  $n=1$ ), beschreibt sie nur wenige Sensorsysteme hinreichend genau. Dies ist auf mehrere sehr vereinfachte Modellannahmen bei der Herleitung der

Beziehung (6) zurückzuführen, deren Diskussion den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde (vgl. <sup>16</sup>).

## 2.2. Flüssigmembransensoren mit elektrisch geladenen Liganden

Für Elektroden mit Flüssig-Ionenauschmembranen haben SANDBLOM, EISENMAN und WALKER<sup>12, 7-9</sup> eine Integralgleichung für die Potentialdifferenz über die Membran hergeleitet, die sich für zwei Grenzfälle stark vereinfacht. Befindet sich die Flüssigmembran in einem stationären Zustand\* und liegt der Ligand vorwiegend in der dissoziierten Form vor, so reduziert sich die Gleichung zu

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \sum_{i=1}^N u_i \cdot k_i \cdot a_i \quad (9)$$

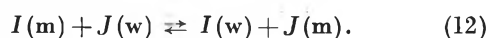
in Analogie zur Gl. (2).  $u_i$  beschreibt dabei die Beweglichkeit des Ions  $i$  in der Membranphase, und der Verteilungskoeffizient  $k_i$  ist eine Funktion der chemischen Standardpotentiale  $\mu_i^0$  und der Temperatur  $T$

$$k_i = \exp \left[ \frac{\mu_i^0(w) - \mu_i^0(m)}{RT} \right]; \quad (10)$$

im anderen Grenzfall, wenn der Ligand vorwiegend in der undissoziierten mobilen Form anwesend ist und die Beweglichkeiten  $u_{iL}$  und  $u_{jL}$  der elektrisch neutralen Komplexe mit den einwertigen Ionen  $i$  und  $j$  etwa gleich groß sind, entartet die Integralgleichung zur Beziehung (11):

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left( a_i + \frac{u_{jL}}{u_{iL}} A_{ji} a_j \right) \quad (11)$$

$A_{ji}$  ist dabei die Massenwirkungskonstante des Ionenaustauschgleichgewichtes zwischen wässriger und Membranphase:



\* Der totale Ligandfluß wird gleich Null gesetzt.

<sup>1</sup> R. G. BATES, *Determination of pH, Theory and Practice*, Wiley, New York 1964.

<sup>2</sup> M. LAVALLEE, O. F. SCHANNE und N. C. HERBERT, *Glass Microelectrodes*, Wiley, New York 1969.

<sup>3</sup> I. FELDMAN, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1859.

<sup>4</sup> K. SCHWABE, *pH-Meßtechnik*, 3. Auflage, Steinkopff, Dresden / Leipzig 1963.

<sup>5</sup> W. SIMON und D. WEGMANN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2308.

<sup>6</sup> G. EISENMAN, D. O. RUDIN und J. U. CASBY, *Science* 126 (1957) 831.

<sup>7</sup> G. EISENMAN, *Anal. Chem.* 40 (1969) 310.

<sup>8</sup> J. SANDBLOM, *J. Physic. Chem.* 73 (1969) 249.

<sup>9</sup> J. SANDBLOM, G. EISENMAN und J. L. WALKER jr., *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 3862.

<sup>10</sup> G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations*, Principle and Practice, M. PEKKIR, New York 1967.

<sup>11</sup> B. P. NICOLSKY, *Z. Fiz. Chim.* 10 (1937) 495.

<sup>12</sup> R. A. DURST, *Ion-Selective Electrodes*, National Bureau of Standards Spec. Publ. 314, Washington 1969.

<sup>13</sup> G. EISENMAN, *Biophysic. J.* 2 (1962) 259.

<sup>14</sup> Z. STEFANAČ und W. SIMON, *Analyt. Letters* 1 (1967) 1.

<sup>15</sup> E. PUNCOR und K. TOTH, *Analyst* 95 (1970) 625.

<sup>16</sup> H.-R. WUHRMANN und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

\* pNa bezeichnet den negativen Logarithmus der Natriumionenaktivität.

Man kann sich Elektrodensysteme vorstellen, die einem der oben erwähnten Grenzfälle sehr nahe kommen und für die dann die Gl. (9) bzw. (11) das Verhalten des Potentials bei einer Änderung des Meßgutes hinreichend gut beschreiben. Im allgemeinen Fall müßte jedoch die sehr komplexe Integralgleichung berücksichtigt werden, in der Funktionen von meist kaum zuverlässig meßbaren Variablen (z. B. Konzentration der verschiedenen Ionen innerhalb der Membran, totaler Ionenfluß der Liganden, usw.) über die schwer zu messende Membrandicke integriert werden müssen.

### 2.3. Flüssigmembranelektroden mit elektrisch neutralen Liganden

Von EISENMAN, CIANI und SZABO<sup>17-20</sup> ist für das Potential einer Flüssigmembranelektrode mit vorgegebenem Innenableitsystem und elektrisch neutralen Liganden eine Beziehung abgeleitet worden, die sich bei Beschränkung auf zwei einwertige Kationen wie folgt formulieren läßt (vgl.<sup>17</sup>):

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left( a_1 + \frac{u_{2L} k_{2L} K_{2L}}{u_{1L} k_{1L} K_{1L}} a_2 \right) - \frac{RT}{F} \ln (1 + K_{1L} a_1 + K_{2L} a_2). \quad (13)$$

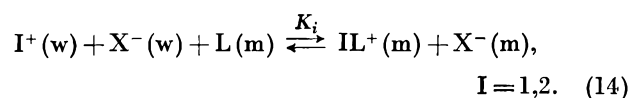
$u_{1L}, u_{2L}$ : Beweglichkeiten der geladenen Komplexe innerhalb der Membran

$k_{1L}, k_{2L}$ : Verteilungskoeffizienten der Komplexe zwischen Meßlösung und Membranphase

$K_{1L}, K_{2L}$ : Massenwirkungskonstanten der Kationen mit Liganden in der zu messenden Lösung

Prinzipiell sollte für Flüssigmembranelektroden mit neutralen Liganden dieselbe Betrachtungsweise anwendbar sein wie für Flüssigmembranelektroden mit elektrisch geladenen Liganden. Da aber die zur Ableitung der Beziehungen (13) bzw. (9) und (11) verwendeten Modellannahmen inkompatibel sind, lassen sich die genannten Gleichungen auch bei entsprechender Umbenennung nicht miteinander vergleichen.

Ist in der zu messenden Lösung die Konzentration des Liganden so gering, daß die Komplexbildung dort vernachlässigt werden kann, so wird in Gl. (13) der zweite logarithmische Term gegenüber dem ersten vernachlässigt. Weiterhin lassen sich die Konstanten des ersten logarithmischen Termes durch den Quotienten von zwei Massenwirkungskonstanten folgender Salzextraktionsreaktionen ausdrücken:



Damit ergibt sich:

$$\frac{u_{2L} \cdot K_2}{u_{1L} \cdot K_1} = \frac{u_{2L} \cdot k_{2L} \cdot K_{2L}}{u_{1L} \cdot k_{1L} \cdot K_{1L}}, \quad (15)$$

und die Gl. (13) vereinfacht sich in Analogie zur Beziehung (6) zu:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left( a_1 + \frac{u_{2L}}{u_{1L}} \frac{K_2}{K_1} a_2 \right). \quad (16)$$

In der mathematischen Formulierung sind die Gleichungen (16) und (11) sehr ähnlich; in physikalischer Hinsicht differieren sie jedoch wesentlich. Die Konstanten  $u_{1L}$  beschreiben in der Gl. (16) Beweglichkeiten von elektrisch geladenen Spezies, während sie in der Beziehung (11) Beweglichkeiten von elektrisch neutralen Partikeln bezeichnen. Eine der wesentlichen Modellannahmen zur Herleitung der Gl. (13) verlangt, daß innerhalb der Membran die Konzentrationen aller geladenen Teilchen gegenüber denen der geladenen komplexierten so klein ist, daß bei der Integration der Flußgleichung der elektrische Strom durch die Flüsse der Komplexe allein bestimmt ist. Dies erklärt den Widerspruch, daß weder in Beziehung (13) noch (16) Konzentrationen oder Beweglichkeiten von Anionen vorkommen, obwohl die Anionen aufgrund der oben beschriebenen Salzextraktion innerhalb der Membran zugelassen sind.

### 2.4. Selektivitätskonstanten

Die in der Beziehung (2) definierten Selektivitätskonstanten  $K_{ij}^{\text{Pot}}$  lassen sich für Flüssigmembranelektroden leicht aus den Gleichungen (9), (11) und (16) herleiten und sind in der Tabelle 1 für «ideale Sensoren» zusammengestellt.

Tabelle 1. Selektivitätskonstanten bei verschiedenen Membrantypen (vgl.<sup>12</sup>)

| Art der Membran                                                                                                  | $K_{12}^{\text{Pot}}$           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Flüssigmembran mit elektrisch geladenen Liganden                                                                 |                                 |
| a) Stationärer Zustand und vollständig dissoziierte Liganden                                                     | $\frac{u_2 k_2}{u_1 k_1}$       |
| b) Ligand liegt vorwiegend in der undissoziierten mobilen Form vor (Konzentration der freien Liganden ist klein) | $\frac{u_{2L}}{u_{1L}} A_{21}$  |
| Flüssigmembran mit elektrisch neutralen Liganden                                                                 | $\frac{u_{2L} K_2}{u_{1L} K_1}$ |
| Glasmembran ( $n = 1$ )                                                                                          | $\frac{u_2}{u_1} K_{12}$        |
| Festkörpermembran (für einwertige Ionen)                                                                         | $\frac{S_{2x}}{S_{1x}}$         |

Grundsätzlich lassen sich die Selektivitätskonstanten  $K_{ij}^{\text{Pot}}$  für zwei Ionen  $i$  und  $j$  gleicher Ladung  $z$  für vollkommen reversibel arbeitende Meßketten nach verschiedenen Methoden näherungsweise ermitteln, indem zwei oder mehrere Potentialmessungen vorgenommen werden (vgl.<sup>21</sup>).

a) Es werden zwei Potentialmessungen in den reinen Lösungen der Ionen 1 und 2 durchgeführt, wobei in

beiden Lösungen die Aktivität  $a$  gleich groß ist. Somit ergeben sich für die zwei Messungen anhand der Gl. (6):

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [a^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} \cdot 0)^{1/n}], \quad (17)$$

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [0^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} \cdot a)^{1/n}] \quad (18)$$

und durch Kombination dieser Beziehungen:

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{zF} \ln K_{ij}^{\text{Pot}}. \quad (19)$$

Werden diese Messungen bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt, errechnet sich die Selektivitätskonstante zu:

$$\log K_{12}^{\text{Pot}} = \frac{E_2 - E_1}{59.2/z}. \quad (20)$$

- b) Es werden wiederum zwei Messungen in den reinen Lösungen 1 bzw. 2 durchgeführt. Dabei wird in der zweiten Messung die Aktivität  $a_2$  so lange geändert, bis sich dasselbe Potential wie bei der ersten Messung einstellt. Nach dieser Methode berechnet sich die Selektivitätskonstante zu:

$$K_{12}^{\text{Pot}} = \frac{a_1}{a_2}. \quad (21)$$

- c) Bei der ersten Messung ist im Meßgut nur das Ion 1 mit der Aktivität  $a_1$  vorhanden. Dann wird eine bekannte Menge des Störions 2 zugefügt, so daß das Meßgut für die zweite Messung das Ion 1 mit der gleichen Aktivität  $a_1$  wie bei der ersten Messung enthält und zusätzlich das Störion mit der Aktivität  $a_2$  anwesend ist. Anhand der gemessenen Potentiale  $E_1$  und  $E_2$  ergibt sich die Selektivitätskonstante durch die folgende Gleichung:

$$(K_{12}^{\text{Pot}})^{1/n} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1/n} \left( \exp \left[ \frac{(E_2 - E_1) F z}{n R T} \right] - 1 \right). \quad (22)$$

- d) In einer ersten Messung wird das Potential einer Lösung bekannter Aktivität  $a_1$  und bekanntem Volumen bestimmt. Dann wird das Meßgut mehrmals mit bekannten Volumina einer Lösung der Störionenaktivität  $a_2$  verdünnt und die entsprechenden Potentiale  $E'$  (Aktivitäten  $a'_1$  und  $a'_2$ ) gemessen. Wird für die verschiedenen Messungen in einer graphischen Darstellung auf der Ordinate die Größe

$$a_1^{1/n} \exp \left[ \frac{(E' - E_1) z F}{n R T} \right] - (a'_1)^{1/n} \quad (23)$$

gegen  $(a'_2)^{1/n}$  aufgetragen, so sollte sich eine Gerade ergeben, die durch den Koordinatenursprung geht. Ihre Steigung hat den Wert der Selektivitätskonstante  $(K_{12}^{\text{Pot}})^{1/n}$ .

- e) Da für sehr kleine Selektivitätskonstanten auch bei relativ großer Änderung der Störionenkonzentration

nur eine minimale Potentialverschiebung zu erwarten ist, empfiehlt es sich, in einem solchen Fall die Aktivität  $a_1$  zu variieren und die Störionenkonzentration konstant zu halten. Es werde eine erste Potentialmessung  $E_1$  mit einer Lösung der Aktivitäten  $a_1$  und  $a_2$  und weitere Messungen  $E'$  mit den Aktivitäten  $a'_1$  und  $a'_2 = a_2$  durchgeführt. In einer graphischen Darstellung trägt man die Größen

$$[a'_1]^{1/n} - a_1^{1/n} \exp \left[ \frac{(E' - E_1) F z}{n R T} \right] \quad (24)$$

bzw.

$$a_2^{1/n} \left[ \exp \left( \frac{(E' - E_1) F z}{n R T} \right) - 1 \right] \quad (25)$$

als Ordinate bzw. Abszisse auf. Wie bei der Methode d) sollte sich eine Gerade durch den Koordinatenursprung ergeben, deren Steigung eine Funktion der Selektivitätskonstanten ist:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = (K_{12}^{\text{Pot}})^{1/n}. \quad (26)$$

- f) Nach einer weiteren Methode (vgl. <sup>22</sup>) wird das Potential einer Meßkette als Funktion der Aktivität  $a_1$  allein und bei Anwesenheit einer konstanten Störionenaktivität  $a_2$ , vor allem in stark verdünnten Lösungen, ausgemessen. Durch graphische Interpolation der zwei aufgezeichneten Kurven wird dann diejenige Aktivität  $a'_1$  bestimmt, die zum gleichen Potential führt, wie es das Störion 2 bei der Aktivität  $a_2$  allein zeigt. Wie im Verfahren b) gilt:

$$K_{12}^{\text{Pot}} = \frac{a'_1}{a_2}. \quad (27)$$

Für «ideale Elektroden», die den Gleichungen (2), (6), (9), (11) oder (16) gehorchen, sollte die Selektivitätskonstante  $K_{ij}^{\text{Pot}}$  unabhängig von der Konzentration sein, wenn die Ionen  $i$  und  $j$  die gleiche Wertigkeit haben. Ebenso müßte man mit allen oben beschriebenen Methoden a) bis f) dieselben Resultate erhalten, was aber oft nicht der Fall ist (vgl. <sup>21-24</sup>). Dies beweist aber, daß die oben erwähnten Gleichungen das Verhalten der Elektroden nur näherungsweise beschreiben, da die Modellannahmen der Realität nicht ganz entsprechen.

Werden Mischungen von verschiedenwertigen Ionen  $i$  und  $j$  gemessen und daraus Selektivitätskonstanten abgeleitet, so wird oft die folgende Gleichung verwendet<sup>16</sup>:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a_j^{z_i/z_j}). \quad (28)$$

<sup>17</sup> G. EISENMAN, in <sup>12</sup>, S. 1.

<sup>18</sup> S. CIANI, G. EISENMAN und G. SZABO, *J. Memb. Biol.* 1 (1969) 1.

<sup>19</sup> G. EISENMAN, S. CIANI und G. SZABO, *J. Memb. Biol.* 1 (1969) 294.

<sup>20</sup> G. SZABO, G. EISENMAN und S. CIANI, *J. Memb. Biol.* 1 (1969) 346.

<sup>21</sup> K. SRINIVASAN und G. RECHNITZ, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1203.

<sup>22</sup> G. J. MOODY, R. B. OKE und J. D. R. THOMAS, *Analyst* 95 (1970) 910.

<sup>23</sup> M. WHITFIELD und J. V. LEYENDETEKOS, *Anal. Chem.* 42 (1970) 444.

<sup>24</sup> R. HUSTON und J. N. BUTLER, *Anal. Chem.* 41 (1969) 200.

Mit  $z_i \neq z_j$  hat die «Selektivitätskonstante»  $K_{ij}^{\text{Pot}}$  die Dimension (Aktivität) $^{(1-z_i/z_j)}$  und wird damit zu einer auch von der Störionenaktivität abhängigen Größe<sup>16</sup>.

### 3. Sensoren

#### 3.1. Glasmembranelektroden

Die Glaselektrode zur pH-Messung ist die älteste<sup>25</sup> und die am längsten im routinemäßigen praktischen Einsatz stehende Membranelektrode. Dementsprechend ist sie in ihrer Konstruktion am besten ausgereift. Als Membranmaterial dienen spezielle Gläser, die bezüglich einer ganzen Reihe von Eigenschaften optimiert sind. Die wichtigsten Anforderungen sind:

- hohe Selektivität für Protonen
- gute mechanische Festigkeit der Glasmembran
- gute chemische Beständigkeit bei geringer Rekristallisationstendenz
- geringer spezifischer Widerstand
- gute Verarbeitbarkeit im plastischen Zustand bei nicht zu hoher Temperatur
- mittlere Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so daß die Membran mit einem geeigneten Schafglass verschmolzen werden kann

An der Oberfläche der Glasmembran bildet sich unter dem Einfluß des Lösungsmittels eine Quellschicht aus, die als Ionentauscher wirkt. In dieser Quellschicht entsteht das aktivitätsabhängige Potential. Wird die Quellschicht durch Austrocknen oder durch irreversible Blockierung der aktiven Zentren zerstört, so kann sie durch kurzes Eintauchen in mäßig konzentrierte Flußsäure aufgelöst und damit die Glaselektrode regeneriert werden.

Die grundsätzlichen Probleme bei der Herstellung von Glaselektroden zur pH-Messung sind heute weitgehend gelöst. Schwierigkeiten wegen zu geringer Selektivität treten nur in extrem alkalischen (Alkali-Fehler) bzw. extrem sauren (Säure-Fehler) Medien auf, wie sie in der Praxis nur verhältnismäßig selten vorkommen. Die Entwicklung geht heute vorwiegend in Richtung hochspezialisierter Meßsysteme, die einem speziellen Verwendungszweck optimal angepaßt sind. Dementsprechend ist die Zahl von verfügbaren Elektrodentypen überwältigend groß<sup>26</sup>. So sind z.B. Elektroden zur pH-Messung an glatten Oberflächen, im Magensaft des Menschen (Einführung der Elektrode durch den Mund), im Bronchialbaum des Menschen, Kapillarelektroden zur Blut-pH-Messung, Mikroelektroden zur pH-Messung an Zahnoberflächen, Einstichelektroden zur Messung des pH-Wertes in Früchten, Käse usw. entwickelt worden.

Zur Ausführung von Titrations im Mikrobereich eignen sich Napfelektroden, bei denen die pH-sensitive Glasmembran die Wandung des Titrationsgefäßes bildet. Zur Verringerung der Raumbeanspruchung und zur Verbesserung des Meßkomfortes werden heute zuneh-

mend Meßeinheiten eingesetzt, bei denen die Referenzelektrode in den Schaft der Glaselektrode eingebaut ist (Einstabmeßkette).

Mit geeigneten Glaselektroden sind pH-Messungen in einem weiten Temperaturbereich (von unterhalb des Gefrierpunktes bis zu etwa +150°C) ohne weiteres möglich. Für industrielle Anwendungen (pH-Registrierung und Regelung) stehen Armaturen zum Einbau in Rohrleitungen (Messung im Durchfluß), in offenen oder geschlossenen, unter Druck stehenden Gefäßen zur Verfügung.

Glaselektroden sind auch erfolgreich zur Aciditätsmessung in nichtwässrigen Medien (in Essigsäure, Methyl-isobutylketon, Methylcellosolve, Methanol, flüsigem Ammoniak u. a.) eingesetzt worden.

Von den Glaselektroden zur Messung anderer Ionen sind im wesentlichen nur die Natrium-Elektroden weit verbreitet<sup>27</sup>.

Glaselektroden mit brauchbarer Selektivität für zweiwertige Ionen haben z. B. zur Überwachung der Wasserhärte von Kesselspeisewasser beschränkten Eingang in die Praxis gefunden.

#### 3.2. Festkörpermembranelektroden

Die klassischen Elektroden erster Art (ein Metall eingetaucht in die Lösung seiner Ionen) und zweiter Art (ein mit seinem schwerlöslichen Salz  $M_iX_k$  beschichtetes Metall M eingetaucht in die Lösung der Ionen X) gehören im Prinzip zu den ionenselektiven Elektroden. Das auf der Oberfläche dieser Elektroden auftretende Potential ist von der Aktivität der entsprechenden Ionen abhängig. Solche Elektroden werden jedoch in der Praxis immer weniger eingesetzt, da die gemessenen Potentiale stark vom Redoxpotential des Systems abhängen. Bei den heute gebräuchlichen Festkörpermembranelektroden besteht die Membran aus einem schwerlöslichen Metallsalz. Dieses Salz liegt in *homogenen Festkörpermembranen* als Einkristall oder als Preßling (Polykristall) vor. In *heterogenen Festkörpermembranen* oder *Niederschlagsmembranen* wird das fein verteilte schwerlösliche Salz in einer Matrix eingebettet. Prinzipiell kann diese Matrix aus einem beliebigen inerten Material bestehen (Silicongummi, Paraffin, Polyäthylen, Acrylamid, Keramik, Pergament usw.). Die besten Eigenschaften erhält man mit einer Silicongummi-Matrix<sup>28</sup>. Die homogene oder heterogene Festkörpermembran wird heute meistens in eine in Abb. 1 schematisch dargestellte Elektrode eingebaut.

Als Membranmaterial kommen sowohl für homogene als auch für heterogene Festkörpermembranen nur solche schwerlösliche Salze in Frage, die Ionenleiter sind\*. Die leitenden (mobilen) Ionen sind die einwertigen;

\* Heterogene Festkörpermembrane wurden auch aus Niederschlägen hergestellt, die nicht ionenleitend sind (z. B.  $\text{BaSO}_4$ ). Solche Elektroden erzeugen jedoch so instabile Potentiale, daß sie in der Praxis nicht brauchbar sind.

Tabelle 2. Kommerzielle Festkörpermembranelektroden

## 1. Anionenspezifische Membrane

| Membranmaterial                            | Angeboten<br>für Ion $x =$ | Selektivitätskonstanten $K_{xy}^{\text{Pot}}$ für $y = *$ |              |               |               |                |               |               |               |              |
|--------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
|                                            |                            | $\text{S}^{2-}$                                           | $\text{J}^-$ | $\text{Br}^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SCN}^-$ | $\text{CN}^-$ | $\text{OH}^-$ | $\text{NO}^-$ | $\text{F}^-$ |
| $\text{LaF}_3$ Einkristall $\text{F}^-$    | $\text{F}^-$               |                                                           | $10^{-4}$    | $10^{-4}$     | $10^{-4}$     |                |               | $10^{-1}$     |               | 1            |
| $\text{AgCl}$ homogen oder heterogen       | $\text{Cl}^-$              | $\sim 10^{15}$                                            | $\sim 10^6$  | $\sim 10^2$   | 1             | $10^2$         | $10^2$        | $10^{-2}$     | $10^{-4}$     | $10^{-4}$    |
| $\text{AgBr}$ homogen oder heterogen       | $\text{Br}^-$              | $\sim 10^{13}$                                            | $\sim 10^4$  | 1             | $10^{-2}$     | 0,5            | 1             | $10^{-5}$     | $10^{-6}$     | $10^{-6}$    |
| $\text{AgJ}$ homogen oder heterogen        | $\text{J}^-$               | $\sim 10^{10}$                                            | 1            | $10^{-4}$     | $10^{-6}$     | $10^{-4}$      | 1             | $10^{-7}$     | $10^{-8}$     | $10^{-8}$    |
| $\text{AgSCN}/\text{Ag}_2\text{S}$ homogen | $\text{SCN}^-$             | $\sim 10^{13}$                                            | $\sim 10^4$  | 2             | $10^{-4}$     | 1              | $10^{-2}$     | $10^{-4}$     | $10^{-5}$     | $10^{-5}$    |
| $\text{Ag}_2\text{S}$ homogen              | $\text{S}^{2-}$            | 1                                                         | $10^{-9}$    | $10^{-13}$    | $10^{-15}$    | $10^{-13}$     | $10^{-2}$     | $10^{-16}$    | $10^{-16}$    | $10^{-16}$   |

## 2. Kationenspezifische Membrane

| Membranmaterial                          | Angeboten<br>für Ion $x =$ | Selektivitätskonstanten $K_{xy}^{\text{Pot}}$ für $y = *$ |               |                  |  |           | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$ |
|------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------|------------------|--|-----------|------------------|------------------|
|                                          |                            | $\text{Hg}^{2+}$                                          | $\text{Ag}^+$ | $\text{Cu}^{2+}$ |  |           |                  |                  |
| $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ homogen | $\text{Cu}^{2+}$           | $\sim 10^8$                                               | $\sim 10^6$   | 1                |  | $10^{-1}$ |                  | $10^{-2}$        |
| $\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$ homogen | $\text{Pb}^{2+}$           | $\sim 10^6$                                               | $\sim 10^6$   | $\sim 10$        |  | 1         |                  | 0,2              |
| $\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$ homogen | $\text{Cd}^{2+}$           | $\sim 10^6$                                               | $\sim 10^6$   | $\sim 10^2$      |  | 5         |                  | 1                |
| $\text{Ag}_2\text{S}$ homogen            | $\text{Ag}^+$              | 1                                                         | 1             | $10^{-6}$        |  | $10^{-6}$ |                  | $10^{-6}$        |

\* Enthält die Probelösung Ionen mit  $K_{xy}^{\text{Pot}} > 1$ , so können diese der Membran irreparable Schäden zufügen.

wenn mehrere einwertige Ionen im Kristall vorliegen, dann leiten diejenigen mit dem kleinsten Ionenradius. So sind in einem  $\text{AgCl}$ -Kristall die  $\text{Ag}^+$ -Ionen, in  $\text{LaF}_3$  die  $\text{F}^-$ -Ionen mobil. Die Festkörperelektrode spricht auf das mobile Ion direkt an. Die Konzentration dieses Ions ist an der Membranoberfläche jedoch von jedem Ion abhängig, das mit dem mobilen Ion einen schwerlöslichen Niederschlag bilden kann. Somit spricht die Elektrode außer auf das mobile Ion auch auf alle jene Ionen an, die mit dem mobilen Ion ein schwerlösliches Salz bilden können. Dementsprechend ist eine Festkörpermembran immer kationen- und anionensensitiv.

Die Selektivitätskonstanten sind bei den Festkörpermembranen direkt von den Löslichkeitsprodukten der entsprechenden Salze abhängig (vgl. Tabelle 1). Je schwerer ein Salz löslich ist, um so mehr werden die entsprechenden Ionen von der Elektrode bevorzugt. Die Wasserlöslichkeit des Membranmaterials bestimmt theoretisch die untere Grenze der Konzentrationen, bei der die Membrane noch anspricht [vgl. Gleichungen (7) und (8)]. Die Übereinstimmung von Theorie und Praxis ist jedoch nicht immer gut; es gibt Sensoren, die bei wesentlich verdünnten Lösungen erfolgreich eingesetzt wurden, als dies von der Theorie her möglich wäre.

Die heute kommerziell erhältlichen Festkörpermembranelektroden sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Es ist dabei zu beachten, daß die Elektroden sehr oft nicht diejenigen Ionen am stärksten bevorzugen, für die sie von den Herstellern angeboten werden (vgl. Tabelle 2).

## 3.3. Flüssigmembranelektroden

In den Flüssigmembranen können im Prinzip beliebige, in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöste ionenspezifische Substanzen eingesetzt werden. Um eine möglichst hohe Lebensdauer der Elektroden zu erreichen, sollten jedoch die ionenspezifischen Komponenten in Wasser möglichst schwerlöslich sein. Flüssigkeiten können auch ohne Lösungsmittel verwendet werden. Die ionenselektive Membrankomponente kann elektrisch geladen (klassische Ionentauscher) oder elektrisch neutral sein. Elektrisch geladene Membrankomponenten haben den Nachteil, vom pH abhängige Potentiale aufzuweisen. Als ionenselektive Membrankomponenten werden zum Teil schon bekannte Extraktionsmittel (z. B. Thenoyltrifluoracetone, organische Phosphorsäureester, Dithizon usw.) verwendet. Eine besondere Klasse von Membrankomponenten stellen Antibiotika dar, die in biologischen Membranen als Träger («Carrier») funktionieren. Das Verhalten dieser Antibiotika ist in biologischen und Makromembranen analog<sup>29</sup>. Die Kationenselektivität in den Membranen kann auf eine selektive Komplexierung der ionenselektiven Membrankomponente mit Kationen zurückgeführt werden<sup>30</sup>.

<sup>25</sup> M. CREMER, *Z. Biol.* 47 (1906) 562.

<sup>26</sup> J. T. CLERC und W. SIMON, *Pharm. Acta Helv.* 40 (1965) 513.

<sup>27</sup> G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Principles and Practice, Dekker, New York 1967.

<sup>28</sup> E. PUNGOR, J. HAVAS und K. TOTH, *Acta Chim. Hung.* 41 (1964) 239.

<sup>29</sup> H.-K. WIPF und W. SIMON, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34 (1969) 707.

<sup>30</sup> Z. STEFANAČ und W. SIMON, *Microchem. J.* 12 (1967) 125.

Bei den heute bekannten ionenselektiven Komponenten für Anionen handelt es sich um Salze, in denen jeweils ein wasserunlösliches großes (organisches oder metallorganisches) Kation vorhanden ist. Die Diskriminierung zwischen den Anionen kann dann weitgehend mit den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen rationalisiert werden: die Wechselwirkung zwischen zwei großen Ladungen (große Ionen) ist stärker als zwischen einem großen und einem kleinen Ion. Dementsprechend sind heute nur solche anionspezifische Flüssigmembranelektroden bekannt, die auf große Ionen (z. B.  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  usw.) bevorzugt ansprechen; außerdem ist die Selektivität solcher Elektroden notwendigerweise gering, da sie vorwiegend aufgrund der Ionengrößen diskriminieren.

Das Lösungsmittel für die ionenselektive Membrankomponente muß eine in Wasser unlösliche, nichtflüchtige organische Flüssigkeit sein. Apolare Lösungsmittel sind ungeeignet, da ein zu großer elektrischer Widerstand der Membran die Potentialmessung erschwert. Die Selektivität einer Elektrode kann durch die Wahl des Lösungsmittels sehr stark beeinflusst werden.

Das Trägermaterial hingegen beeinflusst die Selektivität meist wenig; dementsprechend sind die verschiedensten Trägermaterialien verwendet worden. Heute kommen meistens spezielle Filterpapiere zum Einsatz. Eine neuere Entwicklung stellen die Kunststoffmatrix-Elektroden dar. Das Matrixmaterial (z. B. PVC) wird in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst (z. B. Tetrahydrofuran), die Lösung mit der ionenselektiven Lösung gemischt

und das flüchtige Lösungsmittel abgedampft. Man erhält so mechanisch sehr widerstandsfähige Membrane, die die Lebensdauer der Flüssigmembranelektroden stark erhöhen (Größenordnung Jahre statt Monate).

Heute werden für eine Vielzahl von Ionen von verschiedenen Firmen Elektroden angeboten. Typische Werte für den Erfassungsbereich solcher Elektroden liegen bei 1 M bis  $10^{-6}$  M. Die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Selektivitäten sind Richtwerte. Auch hier ist zu beachten, daß die Elektroden sehr oft nicht diejenigen Ionen am meisten bevorzugen, für die sie von den Herstellerfirmen angeboten werden (vgl. Tabelle 3).

### 3.4. Enzymelektroden

Mit den Enzymelektroden können enzymatisch zersetzbare Substanzen quantitativ erfaßt werden, wenn wenigstens eines der Abbauprodukte elektrisch geladen ist. Dabei wird eine beliebige Elektrode der bis jetzt behandelten Typen mit einer Enzymschicht überzogen. In dieser Schicht wird die zu untersuchende Substanz enzymatisch zersetzt, wobei die entstandenen Ionen zur Elektrode diffundieren. Die Konzentration der Abbauprodukte an der Membranoberfläche und damit das gemessene Potential ist von der Konzentration der Substanz in der Meßlösung abhängig.

Mit Hilfe einer mit Urease-Enzym überzogenen Glaselektrode konnte man die Konzentration von Harnstoff potentiometrisch messen<sup>31</sup>. Dabei wurden die aus dem Harnstoff entstandenen Ammoniumionen mit der Glas-

Tabelle 3. Kommerziell erhältliche Flüssigmembranelektroden

| Angeboten für<br>das Ion X        | Ionenselektive<br>Membrankomponente                                                                                                                                                                                                                                                             | Selektivitätssequenz                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Selektivitätskonstanten<br>für einige Störionen Y                                    |                                                  |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Cl <sup>-</sup>                   | Sekundäre Amine (z.B. Amberlit LA-2)<br>oder quaternäre Ammoniumsalze<br>(z.B. Tetra- <i>n</i> -Heptylammoniumjodid in <i>n</i> -Decanol)                                                                                                                                                       | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > J <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> ~ OH <sup>-</sup> ><br>CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ~ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ~ F <sup>-</sup>                                                                                  | Y<br>ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup><br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>F <sup>-</sup> | K <sub>XY</sub> <sup>Pot</sup><br>30<br>4<br>0,1 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | MeL <sub>3</sub> X <sub>2</sub> in 2-Nitrocymol<br>Me: Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup><br>L: Bathophenantrolin oder<br>1,10-Orthophenantrolin<br>X: NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> bzw. ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> bzw. BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > J <sup>-</sup> > ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ~ Br <sup>-</sup> > S <sup>2-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ><br>CN <sup>-</sup> ~ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> ~ CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | ClO <sup>-</sup>                                                                     | 10 <sup>3</sup>                                  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | J <sup>-</sup>                                                                       | 20                                               |
|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                                         | 0,1                                              |
|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Cl <sup>-</sup>                                                                      | 10 <sup>-2</sup>                                 |
|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | F <sup>-</sup>                                                                       | 10 <sup>-3</sup>                                 |
| BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>      | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ~ OH <sup>-</sup> > J <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> ~ CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ><br>HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ~ F <sup>-</sup> ~ Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                      | J <sup>-</sup><br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>Cl <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                           | 10 <sup>-2</sup><br>10 <sup>-3</sup><br>10 <sup>-4</sup>                             |                                                  |
| K <sup>+</sup>                    | Valinomycin in Diphenyläther oder<br>2-Nitrocymol oder Dibutylsebacat usw.                                                                                                                                                                                                                      | J <sup>-</sup> > BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ~ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ><br>F <sup>-</sup> ~ Cl <sup>-</sup> ~ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ~ OH <sup>-</sup>                                                                                   | I <sup>-</sup>                                                                       | 20                                               |
|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                                         | 10 <sup>-1</sup>                                 |
|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | OH <sup>-</sup>                                                                      | 10 <sup>-3</sup>                                 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>      | Makrotetrolide in tris-(2-Äthylhexyl)-phosphat                                                                                                                                                                                                                                                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > K <sup>+</sup> > H <sup>+</sup> ~ Rb <sup>+</sup> > Cs <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup> ~ Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup>                                                                                                                                                                                   | Na <sup>+</sup>                                                                      | 10 <sup>-3</sup>                                 |
|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | K <sup>+</sup>                                                                       | 10 <sup>-1</sup>                                 |
|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Ca <sup>2+</sup>                                                                     | 10 <sup>-4</sup>                                 |
| Ca <sup>2+</sup>                  | Calciumdialkylphosphat oder Thenoyltrifluor-<br>aceton in Dioctylphenylphosphonat                                                                                                                                                                                                               | H <sup>+</sup> > Zn <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Zweiwertige Schwermetallionen<br>und übrige Erdalkalitionen > Alkalimetallionen                                                                                                                                                                                                      | Mg <sup>2+</sup><br>Alkalimetallionen                                                | etwa 10 <sup>-1</sup><br>10 <sup>-4</sup>        |
| Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> | Dialkylphosphorsäure in einem aliphatischen<br>Alkohol                                                                                                                                                                                                                                          | Zweiwertige Ionen > Einwertige Ionen                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Alkalimetallionen                                                                    | 10 <sup>-2</sup>                                 |

elektrode erfaßt. Eine mit L-Aminosäureoxidase überzogene Glaselektrode spricht auch in Gegenwart von D-Aminosäuren selektiv auf L-Aminosäuren an<sup>32</sup>.

Heute sind noch keine Enzymelektroden kommerziell erhältlich. Es ist jedoch zu erwarten, daß die außerordentlich spezifischen biochemischen Reaktionen in der Zukunft auch in der Potentiometrie vermehrt Eingang finden.

### 3.5. Idiosynkrasien der verschiedenen Elektrodentypen

Eine gute ionenspezifische Elektrode besitzt eine hohe Selektivität (sie diskriminiert möglichst viele Störionen), eine gute zeitliche Stabilität des Potentials und eine lange Lebensdauer.

Die Glaselektrode für pH-Messungen entspricht in hohem Maße diesen Anforderungen. Die Selektivitätskonstante gegenüber dem nächsten Störion ist kleiner als  $10^{-13}$  (vgl.<sup>38</sup>), eine Potentialdrift ist bei guten Elektroden kaum meßbar, und die Lebensdauer ist praktisch unbeschränkt. Leider weisen die Glaselektroden für andere einwertige Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) wesentlich schlechtere Selektivitäten auf, solche für zweiwertige Ionen sind kaum brauchbar. In den letzten Jahrzehnten wurde sehr intensiv nach Glaselektroden für viele verschiedene Ionen gesucht. Der mäßige Erfolg dieser Arbeiten wie auch theoretische Überlegungen sprechen dafür, daß auf diesem Gebiet auch in der Zukunft keine dramatischen Entwicklungen zu erwarten sind.

Die meisten Festkörpermembranelektroden weisen ebenfalls eine gute Stabilität, lange Lebensdauer und oft gute Selektivitäten auf. Es sind jedoch nur eine beschränkte Anzahl von Kristallen bekannt, die bei Zimmertemperatur Ionenleiter sind. Dementsprechend wird sich die Entwicklung von neuen Festkörpermembranelektroden in der Zukunft vermutlich verlangsamen.

Vor wenigen Jahren schien es noch, daß Flüssigmembranelektroden mit ihren mäßigen Selektivitäten und ihrer kurzen Lebensdauer (die Membran muß nach einigen Tagen bis Monaten ausgewechselt werden) mit den anderen Membrantypen auf die Dauer nicht konkurrieren könnten. Geeignete Festkörper- und Glasmembrane sind jedoch heute nur zur Erfassung einer sehr beschränkten Anzahl von Ionen bekannt. Andererseits sind in den letzten Jahren Flüssigmembrane mit hohen Selektivitäten entwickelt worden (z.B.  $\text{K}^+$ -selektive<sup>34</sup> und  $\text{Ba}^{2+}$ -selektive<sup>35</sup> Flüssigmembranelektroden). Die Verwendung von PVC als Membranmaterial hat auch die Lebensdauer der Flüssigmembranelektroden stark erhöht. Zur Zeit scheint die Entwicklung der Flüssigmembranelektroden am stürmischsten zu verlaufen.

Durch ihre außerordentlich hohen Spezifitäten sind Enzymelektroden für die Analytik besonders attraktiv. Diese Elektroden scheinen jedoch bezüglich Stabilität und Lebensdauer den anderen Membranen noch nicht ebenbürtig zu sein. Es ist jedoch zu erwarten, daß dieses Gebiet in der nächsten Zukunft eine rasche Entwicklung erleben wird.

### 4. Meßgeräte, Meßkette

Eine typische Meßkette zur Messung mit ionenselektiven Elektroden ist in Abb. 3 dargestellt.  $E_1$  bis  $E_7$  sind die Potentiale, die in den verschiedenen Teilen der Meßkette auftreten.  $E_1$  (und  $E_2$ ) ist das interessierende Potential, welches im Idealfall nur von der Aktivität des zu erfassenden Ions abhängt. Die Meßkette soll so konstruiert werden, daß  $E_2$  bis  $E_7$  möglichst konstant und von der Zusammensetzung der Probelösung unabhängig bleiben. Um Störungen von außen zu vermeiden, werden innere Referenzelektrode, Meßgerät und sämtliche Verbindungskabel gut abgeschirmt.

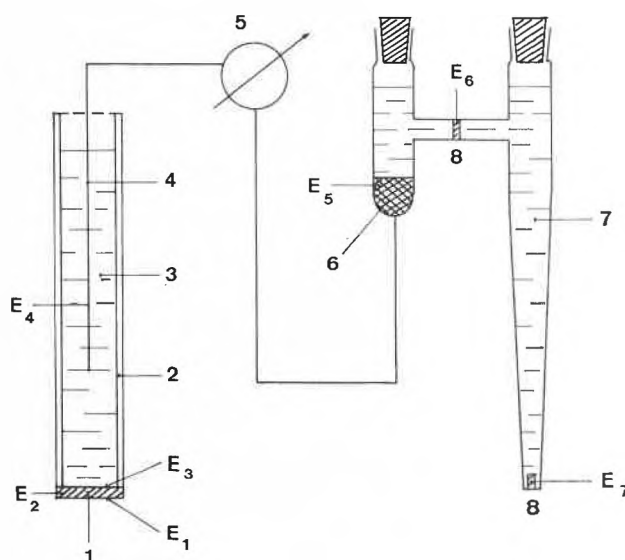


Abb. 3. Schema einer typischen Meßkette zur Messung mit ionenselektiven Sensoren. 1 Ionenselektive Membran, 2 Elektrodenschicht, 3 Innenableitlösung, 4 Innere Ableitelektrode, 5 Meßgerät, 6 Kalomel-Referenzelektrode, 7 Brückenelektrolyt, 8 Diaphragmen

Die ionenselektiven Membranen sollen außer den elektrischen (hohe Selektivität, theoretische Elektrodenfunktion in möglichst großem Aktivitätsbereich, keine Drift) auch gute mechanische Eigenschaften nebst einer langen Lebensdauer aufweisen. Die hauptsächlichsten Vor- und Nachteile der einzelnen Membrantypen wurden oben eingehend diskutiert.

Der Elektrodenschicht soll gegen Säuren und Basen widerstandsfähig sein. Die heute kommerziell erhältlichen Elektroden stellen in dieser Hinsicht keine Probleme.

Die Innenableitlösung und die innere Referenzelektrode kann man nicht voneinander unabhängig wählen. Um eine gute Stabilität des Potentials an der inneren Referenzelektrode ( $E_4$ ) zu erreichen, soll die Aktivität des

<sup>31</sup> J. MONTALVO jr. und G. G. GUILBAULT, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1897.

<sup>32</sup> G. G. GUILBAULT und E. HRABANKOVA, *Analyt. Letters* 3 (1970) 53.

<sup>33</sup> W. M. BAUMANN und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2054.

<sup>34</sup> L. PIODA, V. STANKOVA und W. SIMON, *Analyt. Letters* 2 (1969) 665.

<sup>35</sup> R. J. LEVINS, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1045.

potentialbestimmenden Ions in der Innenableitlösung 3 konstant gehalten werden. Häufig verwendet man einen chlorierten Silberdraht als innere Referenzelektrode und eine Chloridlösung als Innenableitlösung (Ag, AgCl; KCl).

Es ist darauf zu achten, daß die Ionen der Innenableitlösung nicht durch die Membrane diffundieren und mit Ionen der Probelösung in Wechselwirkung treten oder gar einen Niederschlag bilden können. Diese Möglichkeit ist vor allem bei Flüssigmembranelektroden gegeben, da durch deren Membrane im Prinzip alle Ionen durchdiffundieren können. Bei Glas- und Festkörpermembranen hingegen kommt dies kaum vor. Schließlich ist es vor allem bei Flüssigmembranen vorteilhaft, wenn die Innenableitlösung eine möglichst ähnliche Zusammensetzung wie die Probelösung aufweist. Dadurch läßt sich das Diffusionspotential  $E_2$ , das für das Nicht-Nernstsche Verhalten der Elektroden verantwortlich sein kann, möglichst klein halten.

Durch eine geeignete Wahl des Innenableitsystems und der Referenzelektrode kann man die Temperaturabhängigkeit der Potentiale  $E_3$  bis  $E_7$  so beeinflussen, daß bei einer bestimmten Ionenaktivität das Gesamtpotential temperaturunabhängig wird (Isothermenschnittpunkt bei Glaselektroden).

Das Meßgerät soll eine hohe Eingangsimpedanz (mindestens  $10^{10} \Omega$ ) und eine niedrige Eingangskapazität (kleiner als etwa 100 pF) aufweisen. Die hohe Impedanz sorgt dafür, daß während der Messung ein möglichst niedriger elektrischer Strom durch die Elektroden fließt. Durch die kleine Eingangskapazität erreicht man, daß sich die Anzeige des Potentials rasch auf einen konstanten Wert einstellt. Das Instrument soll in einem Meßbereich von etwa 1000 mV eine Meßgenauigkeit von 0,1 bis 0,01 mV aufweisen.

Die Referenzelektrode soll wie die innere Referenzelektrode ein reproduzierbares und stabiles Potential aufweisen. Eine sehr häufig benützte Referenzelektrode ist die in Abb. 3 schematisch dargestellte Kalomелеlektrode (Hg;  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , KCl), welche durch eine Elektrolytbrücke (vgl. Brückenelektrolyt) mit der Meßlösung verbunden ist.

Als Referenzelektroden sind beliebige Elektroden verwendbar, sofern ihr Potential von der Zusammensetzung der Meßlösung unabhängig ist. So ließe sich z. B. eine Glaselektrode bei konstantem pH der Probelösung oder Ag; AgCl bei konstantem Chloridgehalt der Probelösung als Referenzelektrode einsetzen. Dieses Vorgehen ist dann empfehlenswert, wenn gewöhnliche Referenzelektroden infolge großer Diffusionspotentiale oder unerwünschter Wechselwirkungen mit der Probelösung nicht ohne weiteres einzusetzen sind.

Der Brückenelektrolyt sorgt für den elektrischen Kontakt zwischen Referenzelektrode und Probelösung. Eine solche Brücke ist nicht unbedingt notwendig; sie ist dann überflüssig, wenn die Innenlösung der Referenzelektrode ohne Bedenken mit der Meßlösung in Kon-

takt gebracht werden kann. Der Brückenelektrolyt soll so gewählt werden, daß die Diffusionspotentiale  $E_6$  und  $E_7$  von der Zusammensetzung der Probelösung möglichst unabhängig sind. Dies ist für  $E_6$  meist weitgehend der Fall, nicht aber für  $E_7$ . Das Diffusionspotential ist durch die Hendersonsche Gleichung<sup>36</sup> gegeben. Das Potential, das an einem idealen Diaphragma auftritt, wenn zwei verschiedene Elektrolyte mit verschiedenen Konzentrationen einwertiger Ionen vorliegen, ist:

$$E = \frac{RT}{F} \frac{a_1(u_1 - v_1) - a_2(u_2 - v_2)}{a_1(u_1 + v_1) - a_2(u_2 + v_2)} \ln \frac{a_1(u_1 + v_1)}{a_2(u_2 + v_2)} \quad (29)$$

$a_1$  und  $a_2$  sind die Aktivitäten,  $u_1$ ,  $u_2$  bzw.  $v_1$ ,  $v_2$  die Beweglichkeiten der Kationen bzw. Anionen in der Lösung 1 bzw. 2.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß das Diffusionspotential dann klein ist, wenn die Beweglichkeiten des Kations und des Anions ( $u_1$  und  $v_1$ ) möglichst ähnlich sind (ähnliche Ionenradien) und wenn die Differenz der Aktivitäten  $a_1$  und  $a_2$  der beiden Lösungen möglichst hoch ist. Dementsprechend werden meist Kaliumchlorid- oder Ammoniumnitratlösungen in hoher Konzentration verwendet, da die Ionenradien von  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  bzw. von  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  nahezu gleich groß sind.

Bei Messungen mit einer in Abb. 3 dargestellten Brücke muß man darauf achten, daß der Brückenelektrolyt durch die Glasfritte ausfließt (etwa 1 ml Brückenelektrolyt/Monat). Die ausfließende Menge eines konzentrierten Brückenelektrolyten kann bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösungen erheblich stören, wenn die Elektrode auf die Ionen des Brückenelektrolyten anspricht. In diesen Fällen ist es empfehlenswert, andere Typen von Referenzelektroden zu verwenden oder den Brückenelektrolyt durch Gelieren zu fixieren. Eine andere Möglichkeit zur Elimination unerwünschter Einflüsse des Diffusionspotentials besteht darin, die Probelösung auf eine konstante Ionenstärke zu puffern.

## 5. Meßmethoden

Beim Einsatz ionenspezifischer Sensoren in der analytischen Praxis stehen drei verschiedene Meßmethoden zur Verfügung, die im folgenden einzeln kurz diskutiert werden sollen.

### 5.1. Direkte potentiometrische Messung

Aus dem Potential, das ein ionenspezifischer Sensor in einer Lösung annimmt, läßt sich nach der Nernstschen Gleichung (1) prinzipiell die Aktivität des zu bestimmenden Ions berechnen. Voraussetzung dazu ist die Kenntnis der Summe der Potentiale  $E_2$  bis  $E_7$ , die aus einer Eichmessung erhalten werden können. Praktisch treten aber eine ganze Reihe von Schwierigkeiten auf, die die Anwendbarkeit dieser an sich eleganten, einfachen und sehr leicht automatisierbaren Meßmethodik

stark beschränken. Da die Potentiale (auch von vorzüglich ionenspezifischen Sensoren) zeitlich nur ungenügend stabil sind, ist ein häufiges Nacheichen nur in Sonderfällen (pH-Glaselektroden) zu umgehen. Auch erweist sich die Elektrodenfunktion  $K(T)$  in der Praxis oft als konzentrationsabhängig, so daß eine ganze Serie von Eichpunkten über den ganzen Meßbereich verteilt notwendig werden. Ebenso ist wegen der Temperaturabhängigkeit der Potentiale  $E_2$  bis  $E_7$  eine gute Temperaturkonstanz des Meßgutes und der Meßeinrichtung unumgänglich.

Da Potentialmessungen grundsätzlich nur Angaben über die Aktivität eines Ions, nicht aber für seine Konzentration liefern können, müssen für Konzentrationsbestimmungen (außer in extrem verdünnten Lösungen) empirische bzw. semiempirische Korrekturen angebracht werden, die eine weitgehende Kenntnis der Zusammensetzung der unbekannten Lösung voraussetzen. Da diese oft nicht genügend bekannt ist, wird oft den Eichlösungen und der Meßlösung ein hoher Überschuß eines inerten Elektrolyten zugesetzt, damit der Einfluß der Ionenstärke dieses Zusatzelektrolyten alle übrigen störenden Wechselwirkungen dominiert. Die Umrechnung von Aktivität auf Konzentration erfolgt dann entweder durch Vergleich mit den gemessenen Aktivitäten von ähnlich zusammengesetzten Eichlösungen bekannter Konzentrationen oder nach der Gleichung von DEBYE-HÜCKEL<sup>37</sup>:

$$-\log \frac{a}{c} = -\log \gamma = \frac{A \cdot z^2 \sqrt{J}}{1 + Bb \sqrt{J}}. \quad (30)$$

Dabei bedeuten:

- $a$ : Aktivität des Ions in der Lösung  
 $c$ : Konzentration des Ions in der Lösung  
 $\gamma$ : Aktivitätskoeffizient  
 $z$ : Ladung des Ions  
 $J$ : Ionenstärke  $J = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$   
 $C_i$ : Konzentration des  $i$ -ten Ions  
 $z_i$ : Ladung des  $i$ -ten Ions  
 $A, B, b$ : Konstanten

Im weiteren müssen die Aktivitäten der Störionen konstant und im Vergleich zur Aktivität des zu messenden Ions gering sein. Da in wässrigen Lösungen immer  $H^+$ -Ionen auftreten, ist ein Abpuffern der Meßlösungen meist unumgänglich. Selbstverständlich müssen im Endresultat die Volumenänderungen der Probe durch Pufferung und/oder Zusatz eines inerten Elektrolyten rechnerisch berücksichtigt werden.

Die zu erwartende Genauigkeit bei der Direktmessung ist nur sehr schwer abzuschätzen, da sie in hohem Maß von der (in der Praxis nahezu immer unbekannten) Zusammensetzung der Meßlösung abhängig ist. Bleiben diese von der Zusammensetzung der Probe abhängigen Fehler unberücksichtigt und vernachlässigt man weiter

die bei der Eichung des Meßsystems auftretenden Fehler, so ergibt sich als einzige Fehlerquelle die Unsicherheit in der Bestimmung der Potentialdifferenz  $E$  der Meßkette. Aufgrund statistischer Methoden ergibt sich für die daraus resultierende Varianz  $V(a)$  der zu bestimmenden Aktivität:

$$V(a) = V(E) \frac{\exp \frac{2E}{K(T)}}{K^2(T)}. \quad (31)$$

Dabei bedeuten:

- $V(a)$ : Varianz der Aktivität  
 $V(E)$ : Varianz der Potentialmessung  
 $K(T)$ : Elektrodenfunktion

Setzt man repräsentative Werte in die Gl. (31) ein, so ergeben sich die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte.

Tabelle 4. Durch Unsicherheiten  $dE$  in der  $\text{EMK}$ -Messung bedingte Fehler  $da_i$  in der Bestimmung der Ionenaktivität (25°C)

| $\Delta E(\text{mV})$ | $\frac{da_i}{a_i} = \frac{zF}{RT} \cdot dE$ | in % für Ionen der Wertigkeit $z =$ |        |
|-----------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|--------|
|                       | 1                                           | 2                                   | 3      |
| 10                    | 38,92                                       | 77,85                               | 116,77 |
| 1                     | 3,89                                        | 7,79                                | 11,68  |
| 0,1                   | 0,39                                        | 0,78                                | 1,17   |
| 0,01                  | 0,04                                        | 0,08                                | 0,12   |

## 5.2. Standardaddition

In sehr komplex zusammengesetzten Systemen, bei denen die verschiedenen Störquellen unbekannt und ihre Einflüsse demzufolge auch in der Größenordnung nicht abschätzbar sind, kann die Standardadditionstechnik eingesetzt werden. Der zu messenden Lösung wird eine bekannte Menge des zu bestimmenden Ions zugesetzt. Aus der dabei auftretenden Potentialänderung des Sensors läßt sich die ursprünglich vorhandene Aktivität des zu bestimmenden Ions berechnen. Voraussetzung dazu ist die genaue Kenntnis des Verlaufs der Elektrodenfunktion  $K(T)$ , die man durch Eichmessungen erhält. Im weiteren muß die Addition des Standards so erfolgen, daß die Änderung der Ionenstärke der Meßlösung vernachlässigbar klein bleibt und daß die Volumenänderung rechnerisch berücksichtigt werden kann.

Die Aktivität  $a_x$  in der unbekannten Lösung errechnet sich aus der Potentialänderung  $\Delta E$ , aus dem Volumen der Meßlösung  $V_x$ , dem Volumen des Standards  $V_s$  und seiner Aktivität  $a_s$  zu

$$a_x = a_s \frac{\frac{V_s}{V_s + V_x}}{\frac{\Delta EF}{eRT} - \frac{V_x}{V_s + V_x}}. \quad (32)$$

<sup>36</sup> P. HENDERSON, *Z. physik. Chem.* 59 (1907) 118; 63 (1908) 325.

<sup>37</sup> J. N. BUTLER, *Ionic Equilibrium*, S. 428, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading/Palo Alto/London 1964.

Sind die beiden Aktivitäten  $a_x$  und  $a_s$  sowie die beiden Volumina  $V_x$  und  $V_s$  einander gleich, so erhält man für die Varianz der Aktivität der unbekannten Lösung  $V(a_x)$ :

$$V(a_x) = 4 V(\Delta E) \frac{1}{RT^2} a_x^2 \exp \frac{3\Delta EF}{RT}. \quad (33)$$

Aus Gl. (33) ist ersichtlich, daß der Fehler bei der Standardaddition gegenüber der direkten potentiometrischen Bestimmung zum mindesten verdoppelt wird. Andererseits ist es bei günstiger Wahl des Standards möglich, die von Störionen und anderen schwer kontrollierbaren Störungsquellen stammenden Fehlerbeiträge klein zu halten.

Bei der zur Standardadditionsmethode analogen Standardsubtraktionsmethode wird eine bekannte Menge des zu bestimmenden Ions durch Ausfällen oder durch Komplexierung aus der Meßlösung entfernt. Sämtliche für die Additionsmethode angestellten Überlegungen gelten analog auch für die Subtraktionsmethode.

### 5.3. Titration

Ionenspezifische Sensoren lassen sich zur Endpunktsbestimmung bei Titrationen einsetzen, indem die Aktivität eines im Verlauf der Titration verschwindenden Ions überwacht wird. Es spielt dabei keine Rolle, ob das beobachtete Ion von Anfang an in der Probe vorhanden ist oder ob es mit der Titrierlösung zugegeben wird. Die in der Praxis wichtigste Anwendung ist die acidimetrische Titration mit der Glaselektrode als pH-Indikator. Andere ionenspezifische Sensoren finden zunehmende Verwendung für die Endpunktsbestimmung bei Fällungs- und Komplexierungstitrationen. Die mit titrimetrischen Methoden erreichbare Genauigkeit ist im Bereich mäßig verdünnter Lösungen wesentlich besser als bei direkter potentiometrischer Bestimmung, da die Änderung der Aktivität des beobachteten Ions sich in der Gegend des Äquivalenzpunktes um viele Größenordnungen ändert. Dementsprechend ergibt sich ein großer Potentialsprung, der auch bei zeitlicher Instabilität des Sensors leicht erkennbar bleibt. Da die Absolutwerte des Potentials irrelevant sind, erübrigt sich eine Eichung. Andererseits sind Arbeits- und Zeitaufwand normalerweise für eine Titration wesentlich größer als für eine direkte potentiometrische Bestimmung. Die Anwesenheit von Störionen führt zu einem weniger deutlichen, flacher verlau-

fenden Potentialsprung, der zudem nicht mehr genau beim Äquivalenzpunkt auftritt. Die rechnerische Korrektur dieser Fehler wäre an sich möglich, ist in der Praxis aber des großen Aufwandes wegen kaum je realisierbar<sup>38</sup>.

### 6. Zusammenfassung

Die stets steigende Bedeutung der ionenspezifischen Sensoren in Wissenschaft und Technik beruht darauf, daß sie verhältnismäßig billige Geber darstellen, die eine analytische Größe (Aktivität eines Ions) in eine gut meßbare elektrische Größe überführen, die zur Weiterverarbeitung in elektronischen Geräten vorzüglich geeignet ist (Automatisierung). Außerdem kann bei guter Spezifität auf eine spezielle Vorbereitung der Probe meist verzichtet werden.

Die bis heute entwickelten Theorien beschreiben das Verhalten realer ionenspezifischer Sensoren nur unbefriedigend. Die wesentlichen praktischen Probleme liegen bei der ungenügenden Stabilität, bei der oft zu geringen Selektivität und bei der mangelnden zeitlichen Konstanz des Signals. Das Problem der ungenügenden Lebensdauer ist heute, von Sonderfällen abgesehen, gelöst. Vorteilhaft ist die Möglichkeit, schnell und nicht destruktiv an sehr geringen Probemengen Messungen durchführen zu können. Die relative Genauigkeit der Messung ist dabei von der Konzentration weitgehend unabhängig. Daß das Signal des Sensors nicht durch die Konzentration, sondern durch die Aktivität des zu messenden Ions bestimmt wird, ist in vielen Fällen ein Vorteil. So sind z. B. in biologischen Systemen, bei Korrosionsvorgängen und allgemein bei chemischen Gleichgewichten die Aktivität und nicht die Konzentration die bestimmenden Größen. Eventuell notwendige Umrechnungen auf Konzentrationen sind mit Hilfe von Eichmessungen leicht möglich.

Das Gebiet der ionenspezifischen Sensoren steht gegenwärtig sowohl im Bereich der Theorien als auch hinsichtlich des praktischen Einsatzes in voller Entwicklung. Die Resultate der letzten Jahre erlauben zuverlässig vorauszusagen, daß die Bedeutung der ionenspezifischen Sensoren für Theorie und Praxis der analytischen Chemie in den nächsten Jahren weiterhin steil ansteigen wird.

<sup>38</sup> F.A. SCHULTZ, *Anal. Chem.* 43 (1971) 502.