

Frank Honold  
Brigitte Honold

# Ionenselektive Elektroden

Grundlagen und Anwendungen  
in Biologie und Medizin

Birkhäuser Verlag  
Basel • Boston • Berlin

# INHALTSVERZEICHNIS

|          |                                       |           |
|----------|---------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>EINLEITUNG</b>                     | <b>11</b> |
| <b>2</b> | <b>ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN</b>    | <b>15</b> |
| 2.1      | Eigenschaften des Elektrolyten        | 15        |
| 2.1.1    | Wasser als Lösungsmittel              | 15        |
| 2.1.2    | Dissoziation                          | 17        |
| 2.1.3    | Die Aktivität                         | 20        |
| 2.1.4    | Das Löslichkeitsprodukt               | 27        |
| 2.2      | Potentialbildung                      | 29        |
| 2.2.1    | Grundlagen der Phasengrenzpotentiale  | 29        |
| 2.2.2    | Die Nernst-Gleichung                  | 40        |
| 2.2.3    | Die Nikolsky-Gleichung                | 43        |
| 2.2.4    | Die Austauschstromdichte              | 44        |
| 2.2.5    | Die Diffusionsspannung                | 46        |
| 2.3      | Elektrodenarten                       | 52        |
| <b>3</b> | <b>AUFBAU VON ELEKTRODEN</b>          | <b>56</b> |
| 3.1      | Bezugselektroden                      | 56        |
| 3.1.1    | Allgemeines                           | 56        |
| 3.1.2    | Die Standardwasserstoffelektrode      | 60        |
| 3.1.3    | Die Silber/Silberchlorid-Elektrode    | 62        |
| 3.1.4    | Die Kalomelelektrode                  | 65        |
| 3.1.5    | Die Thalamidelektrode                 | 66        |
| 3.1.6    | Die Iod/Iodid-Elektrode               | 67        |
| 3.1.7    | Die Problematik der Bezugselektroden  | 69        |
| 3.2      | Ionenselektive Elektroden (ISE)       | 72        |
| 3.2.1    | Glaselektroden                        | 72        |
| 3.2.2    | Weitere Festkörperelektroden          | 78        |
| 3.2.3    | Flüssigmembranelektroden              | 84        |
| 3.2.4    | PVC-Membranelektroden                 | 89        |
| 3.2.5    | Coated-wire-Elektroden                | 93        |
| 3.2.6    | Filmelektroden                        | 94        |
| 3.2.7    | Ionenselektive Feldeffekttransistoren | 94        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 3.3       | Gasselektive Elektroden                          | 100        |
| 3.4       | Weitere Möglichkeiten                            | 103        |
| 3.5       | Biosensoren                                      | 104        |
| 3.5.1     | Allgemeines                                      | 104        |
| 3.5.2     | Enzymelektroden                                  | 107        |
| 3.5.2.1   | Enzyme   | 107        |
| 3.5.2.2   | Enzymimmobilisierung                             | 111        |
| 3.5.2.2.1 | Gründe für das Immobilisieren                    | 111        |
| 3.5.2.2.2 | Physikalische Verfahren                          | 112        |
| 3.5.2.2.3 | Chemische Immobilisierung                        | 114        |
| 3.5.2.3   | Eigenschaften immobilisierter Enzyme             | 122        |
| 3.5.2.3.1 | Kinetik  | 122        |
| 3.5.2.3.2 | pH-Einfluß                                       | 129        |
| 3.5.2.3.3 | Temperatur                                       | 130        |
| 3.5.2.4   | Enzymelektroden                                  | 132        |
| 3.5.2.5   | Sensoren mit ganzen Zellen                       | 146        |
| 3.5.3     | Immunoelktroden                                  | 149        |
| <b>4</b>  | <b>KENNGRÖSSEN FÜR IONENSELEKTIVE ELEKTRODEN</b> | <b>152</b> |
| 4.1       | Steilheit  | 152        |
| 4.2       | Ansprechzeit                                     | 155        |
| 4.3       | Nachweisgrenze                                   | 156        |
| 4.4       | Asymmetriespannung                               | 158        |
| 4.5       | Isothermenschnittpunkt                           | 160        |
| 4.6       | Selektivität                                     | 163        |
| 4.7       | Lebensdauer                                      | 165        |
| <b>5</b>  | <b>MESS- UND GERÄTE TECHNIK</b>                  | <b>166</b> |
| 5.1       | Meßtechnik                                       | 166        |
| 5.2       | Die orientierende Messung                        | 175        |
| 5.3       | Einfache Messung                                 | 176        |
| 5.4       | Feldmessung                                      | 176        |
| 5.5       | Labormessung                                     | 177        |
| 5.6       | Analysenautomaten                                | 177        |
| 5.7       | Titrierautomaten                                 | 189        |
| 5.8       | Fließinjektionsanalyse                           | 190        |
| 5.9       | Betriebskontrolle                                | 191        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>6</b> | <b>MESSVERFAHREN UND AUSWERTUNGSMETHODEN</b>      | <b>193</b> |
| 6.1      | Grundsätzliches zum praktischen Messen            | 193        |
| 6.2      | Kalibrierung                                      | 196        |
| 6.3      | Probenvorbereitung                                | 199        |
| 6.3.1    | Probennahme                                       | 199        |
| 6.3.2    | Probenbearbeitung                                 | 201        |
| 6.4      | Der Bestimmungsschritt                            | 207        |
| 6.4.1    | Direktpotentiometrie                              | 207        |
| 6.4.1.1  | Ermittlung der Aktivität                          | 210        |
| 6.4.1.2  | Ermittlung der Konzentration                      | 211        |
| 6.4.1.3  | Arbeiten im nichtlinearen Teil der Kalibrierkurve | 213        |
| 6.4.2    | Standardaddition                                  | 215        |
| 6.4.3    | Titration   | 221        |
| 6.4.4    | Fließanalyse                                      | 227        |
| 6.5      | Das Meßergebnis                                   | 229        |
| 6.5.1    | Fehlerbetrachtung                                 | 229        |
| 6.5.1.1  | Allgemeines                                       | 229        |
| 6.5.1.2  | Systematische Fehler                              | 231        |
| 6.5.1.3  | Statistische Fehler                               | 233        |
| 6.5.2    | Bewertung von Analyseergebnissen                  | 237        |
| 6.6      | Meßprobleme und ihre Beseitigung                  | 237        |
| <br>     |   |            |
| <b>7</b> | <b>AUSWAHL VON GERÄTEN UND METHODEN</b>           | <b>241</b> |
| <br>     |   |            |
| <b>8</b> | <b>ANWENDUNGEN</b>                                | <b>244</b> |
| 8.1      | Allgemeines                                       | 244        |
| 8.2      | Anwendungen allgemeiner Art                       | 245        |
| 8.3      | Prozeßüberwachung                                 | 246        |
| 8.4      | Biologie  | 247        |
| 8.4.1    | Mikroelektroden                                   | 247        |
| 8.4.2    | Beispiele für Biosensoren                         | 251        |
| 8.4.3    | Fließinjektionsanalyse                            | 257        |
| 8.4.4    | Biologische Produktionsverfahren                  | 259        |
| 8.5      | Medizin   | 260        |
| 8.5.1    | Anforderungen                                     | 260        |
| 8.5.2    | Anwendungsbereiche                                | 261        |
| 8.6      | Pharmazie   | 264        |

|          |                              |     |
|----------|------------------------------|-----|
| <b>9</b> | <b>ALTERNATIVE VERFAHREN</b> | 269 |
|          | <b>ABKÜRZUNGEN</b>           | 272 |
|          | <b>LITERATUR</b>             | 275 |
|          | <b>SACHREGISTER</b>          | 290 |