

Diss. ETH 7981

BEITRAG ZUR REALISIERUNG VON ASYMMETRISCHEN  
FLUESSIGMEMBRANEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZUERICH

vorgelegt von  
HEIDI PAULA RUPRECHT  
Dipl. Phys. ETH  
geboren am 2. August 1951  
von Laupen (BE) und Zürich

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Simon, Referent  
Prof. Dr. E. Carafoli, 1. Korreferent  
PD Dr. W.E. Morf, 2. Korreferent

1986

6. ZUSAMMENFASSUNG

Um das Selektivitäts- und Ionentransportverhalten von neutralen Carriern in makroskopischen asymmetrischen Membranen zu untersuchen, wurden asymmetrische PVC-Flüssigmembranen entwickelt, die aus zwei homogenen Segmenten zusammengesetzt sind. Beide Segmente enthalten denselben Ionophoren, bieten ihm aber durch die Wahl von Weichmachern verschiedener Polarität eine unterschiedliche Umgebung an. Im Idealfall wird dadurch erreicht, dass die polarere Teilmembran selektiv für doppelt geladene Kationen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) ist, während das weniger polare Segment einfach geladene Kationen (z.B.  $\text{Na}^+$ ) bevorzugt.

Modellberechnungen an makroskopischen permselektiven Membranen zeigen, dass die potentiometrische Ionenselektivität einer solchen Membran fast ausschliesslich durch die Ionenaustauscheigenschaften an der Grenzfläche Membran / Messlösung gegeben ist, während die elektrodialytisch induzierten Ionenflüsse vor allem von den Extraktionseigenschaften der Membran an der Ioneneintrittsseite kontrolliert werden. In asymmetrischen Membranen sind daher sowohl die potentiometrischen Selektivitätseigenschaften als auch das Ionentransportverhalten abhängig von der Orientierung der Membran relativ zur Messlösung bzw. zum angelegten elektrischen Feld.

Diese theoretischen Voraussagen konnten verschiedentlich experimentell verifiziert werden.

- So bestätigten potentiometrische Untersuchungen an homogenen und an frisch zusammengesetzten asymmetrischen Membranen eindeutig, dass die Selektivitätseigenschaften von homogenen Segmenten mit denjenigen der entsprechend orientierten asymmetrischen Flüssigmembranen übereinstimmen. Die asymmetrischen Membranen verlieren

jedoch mit zunehmendem Alter ihre ursprünglichen Selektivitätseigenschaften als Folge der diffusionsbedingten Durchmischung der beiden unterschiedlich polaren Weichmacher. Es konnten asymmetrische Flüssigmembranen realisiert werden, die in potentiometrischen Untersuchungen eine Lebensdauer von ungefähr 20 Stunden aufwiesen.

- Elektrodialytische Untersuchungen erbrachten ferner den Beweis, dass gewisse synthetische Carrier richtungsabhängige Ionenströme durch asymmetrische Membranen hervorrufen können, wenn der Membran gleichzeitig einfach und doppelt geladene Kationen angeboten werden. Die aufgetretenen Asymmetrieeffekte waren jedoch ziemlich gering und wegen der diffusions- und elektroosmotisch bedingten Durchmischung der beiden Weichmacher von so kurzer Lebensdauer, dass sie nur während ungefähr 5 Stunden beobachtbar waren.

7. SUMMARY

In order to investigate the selectivity and the ion transport behavior of neutral carriers in asymmetric membranes, two-segmented asymmetric solvent polymeric membranes were realized. Both segments are homogeneous and incorporate the same ionophore in a polar and in a nonpolar plasticizer, respectively. Ideally, the carrier prefers divalent ions (i.e.  $\text{Ca}^{2+}$ ) in the medium with the relatively high dielectric constant, but becomes selective for monovalent ions (e.g.  $\text{Na}^+$ ) in the less polar environment.

Model calculations for macroscopic permselective membranes based on a fixed-site membrane model showed that the potentiometric ion selectivity of a membrane mainly depends on the ion exchange equilibria at the interface membrane / sample solution, while its ion permeability is essentially controlled by the extraction properties of the membrane side where the ions enter. Thus in asymmetric membranes both the potentiometric ion selectivity and the electro-dialytic ion transport behavior depend on the orientation of the membrane relative to the sample solution resp. to the applied electric field.

These theoretical predictions could be verified experimentally:

- Potentiometric studies on homogeneous and on freshly prepared asymmetric liquid membranes unambiguously confirmed that the selectivities of the homogeneous membranes and of the correspondingly orientated asymmetric membranes closely agree. With increasing measuring time, however, the asymmetric membranes were found to gradually lose their initial asymmetry behavior because of a diffusion-controlled mixing of the two plasticizers. Asymmetric membranes with a lifetime of about 20 h in potentiometric measurements could be realized.

- Electrodialytic transport experiments using freshly prepared asymmetric membranes showed that a given ionophore may transport cations in the two directions with different selectivities if mono- and divalent ions are offered to the membrane simultaneously. However, the observed asymmetries were less pronounced than might be expected and they obviously disappear after about 5 h because of a diffusion- and electroosmosis controlled mutual mixing of the two plasticizers.