



Doctoral Thesis

A study on optical gas sensors based on ionophores

Author(s):

Ozawa, Satoshi

Publication Date:

1992

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000646735> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 9647

**A STUDY ON OPTICAL GAS SENSORS BASED ON
IONOPHORES**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by
Satoshi Ozawa
M. Sc. Chem. The University of Tokyo
born on July 14, 1959
of Nagano, Japan

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. W. Simon, examiner
Prof. Dr. H. U. Wanner, co-examiner

Zürich 1992

1.3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Art von Gas-Optoden beschrieben, deren Membran aus plastifiziertem PVC ausser dem Chromoionophor einen Ionophor enthält. Als erster Typus wurde eine Optodenmembran für die Bestimmung von basischen ionogenen Gasen entwickelt, die auf einem kationenselektiven Ionophor und einem H⁺-selektiven Chromoionophor basiert, eventuell mit Zugabe von lipophilen anionischen Zentren. Der zweite Membrantyp dient der Bestimmung von sauren ionogenen Gasen und enthält einen anionenselektiven Ionophor, einen H⁺-selektiven Chromoionophor sowie einen lipophilen kationischen Zusatz. Mit den beschriebenen Optodenmembranen kann die Konzentration von ionogenen Gasen in der Dampfphase bestimmt werden. Wird die Optodenmembran zusätzlich mit einer gaspermeablen Membran kombiniert, kann auch in wässrigen Lösungen gemessen werden.

Zum erstenmal ist eine NH₃-selektive Optode realisiert worden, deren Membran dem ersten Typus entspricht und in Kombination mit einer gaspermeablen Membran in Lösungen eingesetzt werden kann. Eine solche Optode, die als Ionophor ein Makrotetrolid enthält, zeigt eine hohe Selektivität für NH₃ vor Methylamin ($K_{\text{NH}_3, \text{MeNH}_2}^{\text{opt}} = 10^{-2.7}$), d. h. dass NH₃ im Vergleich zu MeNH₂ 500mal bevorzugt wird. Im Gegensatz dazu werden mit den früher beschriebenen analogen NH₃-Optoden ohne Ionophor Alkylamine vor NH₃ bevorzugt. Im Vergleich zur ionophorfreen Membran ist die Selektivität von NH₃ gegenüber MeNH₂ bzw. Me₃N mit der neuentwickelten Gas-Optode um den Faktor 10^{4.6} bzw. 10^{6.6} besser.

Bei den ersten Versuchen zeigten die neuen NH₃-Optoden eine relativ lange Erholzeit. Um herauszufinden, woran dies lag, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, aus denen hervorging, dass die äusserst tiefe Lage des dynamischen Ansprechbereichs dafür verantwortlich war. Mit zwei Gegenmassnahmen versuchte man, Abhilfe zu schaffen. Zunächst brachte das Erhöhen der Basizität des Chromoionophors eine gewisse Verbesserung. Befriedigende Erholzeiten erhielt man dann durch Verringern der Affinität des Ionophors für NH₄⁺. Zum Beispiel bleibt mit Valinomycin anstelle der Makrotetrolide die hohe Bevorzugung von NH₃ erhalten, und es wird

eine genügend kurze Erholzeit ($t_{95\%}$ auf der α -Skala) von 4.4 Minuten erreicht.

Weiter wurde gezeigt, dass die NH_3 -Optode auch ohne gaspermeable Membran funktionsfähig ist. Obschon man dabei in Bezug auf die Selektivität gegenüber Alkylaminen einen Kompromiss eingehen muss, konnte der Einfluss von Feuchtigkeit erfolgreich eliminiert werden, und man erreichte eine relativ lange Lebensdauer von mehr als 4 Monaten.

Schliesslich ist eine neue CO_2 -Optode mit lipophiler Membran entsprechend dem zweiten Typus entwickelt worden, die keine Pufferlösung benötigt. Sie unterscheidet sich von früher beschriebenen Sensoren ohne Pufferlösung dadurch, dass sie lipophil ist und sich deshalb auch in Gegenwart von Feuchtigkeit stabil verhält. Der verwendete Ionophor bewirkt jedoch lediglich eine höhere Empfindlichkeit der Optode bei tieferen Konzentrationen. Um die Selektivität zu verbessern, sind jedoch weitere Versuche nötig.

achieved in the research group for Analytical Chemistry at the ETH Zürich [28] (see chapter 2 for details of ionophore-based optodes).

In contrast to the ion-selective optodes, none of the previously developed gas optodes had made use of ionophores for its response mechanism. The only gas optode based on a specific molecular recognition reaction was an O₂ optode containing hemoglobin; but apart from its short lifetime, it was mentioned that CO would be a serious interferent [20]. Thus, the development of a gas optode with high selectivity has long been a challenging issue.

(5) Aim and scope of this study

The aim of this study is to pursue the possibility of constructing a highly selective gas optode based on a specific recognition reaction of an ionophore.

To serve as a starting point of this novel target, the scope of the present study is limited to optodes which utilize ionophores in the recognition process. Hence, the gases to be sensed are limited to ionogenic gases. Optodes for NH₃ and CO₂, the two representatives of such gases, will be described.

1.2 Summary

A novel class of gas optodes based on ionophores has been realized. The main functions of the optode are carried out with an optode membrane which employs plasticized PVC as matrix. The first type of optode membranes is designed for determinations of basic gases and incorporates a cation-selective ionophore, a H⁺-selective chromoionophore, and optionally a lipophilic anionic site. The second type of optode membranes is for acidic gases, and is based on an anion-selective ionophore, a H⁺-selective chromoionophore, and a lipophilic cationic site. The optode membranes themselves are capable of measuring the concentration of ionogenic gases in the vapor phase. By placing a gas-permeable membrane directly on top, aqueous solution samples can also be measured.

With the first type of membrane configuration, an optode which selectively responds to NH_3 in solution samples is obtained for the first time, in combination with a gas permeable membrane. An optode based on ionophores of the macrotetrolide type shows a high selectivity for NH_3 over methylamine ($K_{\text{NH}_3, \text{MeNH}_2}^{\text{opt}} = 10^{-2.7}$). In other words, it prefers NH_3 over MeNH_2 by a factor of 500. A blank test showed that a sensor without ionophore, corresponding to the previously reported NH_3 optodes, prefers alkylamines rather than NH_3 . As compared to the blank, the selectivity for NH_3 over MeNH_2 and Me_3N is improved by a factor of $10^{4.6}$ and $10^{6.6}$, respectively.

During the initial experiments, the optodes showed a rather long recovery time. Experiments were carried out to elucidate the reason, and it was concluded to be caused by the exceedingly low location of the dynamic response range. Two countermeasures were worked out. Increasing the basicity of the indicator dye was partly effective. A satisfactory recovery time was finally achieved by reducing the affinity of the ionophore for NH_4^+ . For example, by using valinomycin instead of the macrotetrolides, the highest preference for NH_3 is still maintained and a sufficiently short recovery time ($t_{95\%}$ on the α scale) of 4.4 minutes is achieved.

A variation of the NH_3 optode without the gas-permeable membrane is also shown to be possible. Although the selectivities over alkylamines have to be compromised, effects of humidity were successfully eliminated, and a relatively long lifetime of more than 4 months was also achieved.

With the second type of optode membranes, a new lipophilic optode for CO_2 which does not utilize a buffer solution is developed. It differs from the previously described sensor without a buffer solution in that the optode is lipophilic so that it is stable in humid environment. However, the role of the ionophore is only to make the optode sensitive in a lower concentration range, and an improvement in the selectivity remains a future subject.