

Diss. ETH No. 14602

**Investigation and development of selective  
polymeric liquid membranes for the optical  
detection of NO<sub>2</sub> with chemical sensors**

A DISSERTATION

submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

Tomas Nezel

Dipl. Chem. ETH

born on February 19, 1968

from Bichelsee (TG)

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Gerd Folkers, examiner

Prof. Dr. Ursula E. Spichiger-Keller, co-examiner

Prof. Dr. Bernhard Kräutler, co-examiner

Zürich 2002

# Summary

In the research of this thesis selective polymer membranes were developed for the optical detection of nitrogen dioxide. Two different principles were introduced for the selective measurement of  $\text{NO}_2$  in the ppb-range.

Membranes based on an aquacyanocobalt(III)-cobyrrinate and a phenoxazine or a fluorescein derivative as chromoionophore showed a detection limit of 15 ppb. These polymer membranes did not show any cross-sensitivity to  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  in the ppm-range. The cross-sensitivity to  $\text{SO}_2$  was found to come from an unspecific reaction which can be discriminated at dry conditions. As an explanation for the  $\text{NO}_2$ -sensitivity, a reaction of  $\text{NO}_2$  with the axial-coordinated  $\text{H}_2\text{O}$ -ligand of the cobyrinate was proposed. The resulting nitric and nitrous acid protonates the chromoionophore, which leads to its change in absorbance in the UV/VIS-region. Additionally, the nitrite binds to the cobyrinate. The proposed reaction mechanism was confirmed when the reaction products, nitrate and nitrite, were determined. Spectroscopic methods and the modification of the membrane composition provided further confirmation. Based on this reaction mechanism, a rate law was derived. It was shown that the theoretical model could describe the sensor response to different concentrations of  $\text{NO}_2$  dependent on the amount of the cobyrinate within the membrane. A large variety of polymers and plasticizers were tested with respect to their sensitivity, reversibility and stability, to find ways of improving the membrane stability.

Optical micro gas sensors, consisting of photodiodes and a light emitting diode, were produced with the  $\text{NO}_2$ -sensitive membranes. Within an industrial project it was shown that when fire detectors are equipped with these  $\text{NO}_2$ -sensors, they generate considerably fewer false alarms.

As a second principle for the optical detection of  $\text{NO}_2$ , phthalocyanine complexes dissolved in polymer membranes were introduced. The main focus was put on the development of a detection principle based on a ligand exchange reaction of  $\text{NO}_2$  with axial-coordinated N-donor ligands of iron(II)-phthalocyanine. In this reaction the absorbance of the so-called

Q band of the iron phthalocyanine complex decreased. This change in intensity at 650 - 670 nm was used as the measurement signal of the sensor membrane. The N-donor ligands investigated were either nitrogen-containing polymers, or amines and pyridines, which act simultaneously as plasticizers. With the second approach it was possible to selectively measure NO<sub>2</sub> in the range of ppb. No cross-sensitivity was observed to NO, CO, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> with concentrations in the ppm-range. Substitution at the macrocycle with alkoxy and especially with alkyl groups led to an improved solubility of the phthalocyanines within the plasticized polymer membrane. Even so, a precipitation of the metal complex within the polymer layer was observed, leading to a decolourisation of the membrane after 3 months.

The application of phthalocyanines in polymer membranes opens up new possibilities for measuring NO<sub>2</sub> selectively with optical methods. With suitable methods of immobilization, the stability of the sensor membrane could be directly improved.

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden selektive Polymermembranen für die optische Detektion von Stickstoffdioxid entwickelt. Dabei wurden zwei verschiedene Prinzipien zur selektiven Messung von  $\text{NO}_2$  im ppb-Bereich eingeführt.

Membranen basierend auf einem Aquacyanocobalt(III)-cobyrintat und einem Phenoxazin- oder einem Fluorescein-Derivat als Chromoionophor wiesen eine Detektionslimite von 15 ppb auf. Diese Polymermembranen zeigten keine Kreuzsensitivität gegenüber  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  im ppm-Bereich auf. Es konnte gezeigt werden, dass die Querempfindlichkeit gegenüber  $\text{SO}_2$  von einer unspezifischen Reaktion herrührt und unter trockenen Bedingungen diskriminiert werden kann. Als Erklärung für die  $\text{NO}_2$ -Sensitivität wurde eine Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit dem axialen  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden vom Cobyrintat vorgeschlagen. Die dabei entstehende Salpeter- und Salpetrige Säure protonieren den Chromoionophor, welcher dabei seine Absorption im UV/VIS ändert. Zusätzlich folgt eine Bindung des entstandenen Nitrits an das Cobyrintat. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wurde erhärtet mit der Bestimmung der Reaktionsprodukte Nitrat und Nitrit, durch spektroskopische Untersuchungen und durch Modifikationen der Membranzusammensetzung. Basierend auf dem Reaktionsschema wurde ein Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass das theoretische Model in der Lage ist, das Antwortverhalten der Membran auf unterschiedliche  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen zu beschreiben, in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration des Cobyrintates in der Membran. Im Hinblick auf eine Verbesserung der Membranstabilität wurde eine Reihe von Polymeren und Weichmachern untersucht, hinsichtlich ihres Einflusses auf Sensitivität, Reversibilität und Beständigkeit.

Optische Mikro-Gassensoren bestehend aus Photodioden und einer Leuchtdiode wurden mit den  $\text{NO}_2$ -sensitiven Membranen hergestellt. Im Rahmen eines Industrieprojektes konnte gezeigt werden, dass

Brandmelder, welche mit diesen optischen NO<sub>2</sub>-Sensoren ausgerüstet sind, erheblich weniger Fehlalarme erzeugen.

Als zweites Prinzip zur optischen Detektion von NO<sub>2</sub>, wurden Polymermembranen mit gelösten Phthalocyaninkomplexen eingeführt. Der Schwerpunkt lag auf der Entwicklung eines Detektionsprinzips basierend auf einer Liganden-Austausch-Reaktion von an Eisen(II)phthalocyanin axial-koordinierten N-Donor-Liganden mit NO<sub>2</sub>. Dabei nahm bei den Eisenphthalocyaninkomplexen die Absorption der sogenannten Q-Bande ab. Diese Intensitätsänderung im Bereich von 650 - 670 nm wurde als Messsignal der Sensormembranen erfasst. Als N-Donor-Liganden wurden entweder stickstoffhaltige Polymere oder Amine und Pyridine, welche zugleich als Weichmacher fungierten, verwendet. Mit letzterem Ansatz konnte NO<sub>2</sub> selektiv im ppb-Bereich gemessen werden. Es wurde keine Kreuzsensitivität gegenüber NO, CO, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>, bei Konzentrationen im ppm-Bereich, beobachtet. Durch Substitution am Macrocyclus mit Alkoxy- oder Alkyl-Gruppen, konnte vor allem mit letzteren die Löslichkeit des Phthalocyanins in weichgemachten Polymermembranen verbessert werden. Dennoch wurde ein Ausfallen der Metallkomplexe in der Polymerschicht beobachtet, was zu einer Entfärbung der Membran nach 3 Monaten führte.

Die Verwendung von Phthalocyaninen in Polymermembranen eröffnet eine weitere Möglichkeit, NO<sub>2</sub> optisch und selektiv zu detektieren. Geeignete Immobilisierungs-Methoden würden sich direkt auf die Beständigkeit der Sensormembran auswirken.