

Diss. ETH Nr. 10380

**Beitrag zur Entwicklung von optischen chemischen
Sensoren. Organisch-chemische Reaktionen als
Erkennungsprozesse**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Matthias Kuratli
dipl. Chem. ETH
geboren am 15. Juli 1966
von Nesslau (SG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. E. Pretsch anstelle von
Prof. Dr. W. Simon, Referent
Prof. Dr. G. Geier, Korreferent

Zürich 1993

1. Zusammenfassung

Die nukleophile Addition von Alkoholen und Wasser an Trifluoracetophenone und von Hydrogensulfit an Aldehyde in weichgemachten Polyvinylchlorid (PVC)-Membranen eignet sich als reversible organisch-chemische Erkennungsreaktion in selektiven Sensoren mit optischer Transduktion (Optoden).

Bei der im ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Alkoholsensitiven Optode verteilt sich der zu bestimmende Alkohol zwischen einer wässrigen resp. gasförmigen Analytphase und der organischen Membranphase. In der Membran werden neutrale Analyte mit OH-Funktionen unter Bildung der entsprechenden Halbacetale (resp. Hydrate im Falle von Wasser) an die Carbonylgruppe von p-substituierten Trifluoracetophenonen (TFA) addiert. Die mit diesem Prozess verbundenen spektroskopischen Änderungen des Erkennungsmoleküls (des sog. Wirts) ergeben das Sensorsignal. In wässrigen Alkohollösungen kann die Interferenz durch Wasser mit Hilfe von empirischen Beziehungen zur Berechnung der entsprechenden Aktivitäten berücksichtigt werden. Durch Variation des p-Substituenten der TFA-Verbindungen wird die Nukleophilie des Wirtmoleküls beeinflusst. Optoden mit reaktionsfreudigen Trifluoracetophenonen besitzen eine tiefere Erfassungsgrenze, aber auch einen kleineren dynamischen Messbereich als solche mit reaktionsträgen Verbindungen. Hingegen zeigen alle untersuchten Sensoren ähnliche Selektivitätskoeffizienten. Der dynamische Messbereich von 0.5 bis 35 Vol.-% Ethanol einer Optode mit N-Dodecyl-(4-trifluoracetylphenyl) acetamid (ETH 6022) in einer PVC/Bis(2-ethylhexyl) adipat (DOS)-Membran erweist sich als geeignet für önologische Messungen. Die gleiche Optode kann auch zur kontinuierlichen Überwachung der Ethanolproduktion während der Glukosevergärung in einem Bioreaktor eingesetzt werden, wobei die Messung in der Gasphase durchgeführt wird, die mit der Fermentationslösung im Gleichgewicht steht.

Des weiteren wird SO_2 als neutrales Analytmolekül untersucht. Es bildet in der Membran in Gegenwart von Wasser und einem lipophilen basischen Chromoionophor (Indikator) ein Hydrogensulfit. Dabei wird der Chromoionophor protoniert und ändert sein UV/Vis-Spektrum. Das für diesen Prozess notwendige Wasser kann entweder aus der Probe in die organische Phase extrahiert oder in situ durch die Reaktion von SO_2 mit den OH-Funktionen eines Polyvinylalkohol/PVC-Copolymers (OH-PVC) resp. eines lipophilen

Alkohols gebildet werden. Durch die Gegenwart eines lipophilen Aldehyds in der Membran wird zudem einerseits die Selektivität für SO_2 verbessert und andererseits seine Erfassungsgrenze erniedrigt. Dieses Verhalten kann mit der reversiblen Addition von HSO_3^- an die Carbonylgruppe des Aldehyds (Bisulfitreaktion) erklärt werden. Durch die Wahl von Chromoionophoren unterschiedlicher Basizität kann die Erfassungsgrenze in den für die jeweilige Anwendung idealen Bereich gelegt werden. Mit den beschriebenen Optoden erreicht man Erfassungsgrenzen unter $4 \text{ ppb}_v \text{ SO}_2$. Diese Konzentration liegt um etwa eine Grössenordnung tiefer als jene, die die schweizerische Gesetzgebung für SO_2 in der Umgebungsluft vorsieht.

Optodenmembranen mit einem lipophilen basischen Chromoionophor können auch zur Erfassung von Anionen verwendet werden. Bei solchen Systemen wird H^+ zusammen mit dem zu erfassenden Anion in die Membran extrahiert, wobei der Chromoionophor protoniert wird. Die damit verbundene Extinktionsänderung bei einer bestimmten Wellenlänge dient als Sensorsignal. Das Selektivitätsverhalten dieser Optoden ist durch die Grösse der freien Phasentransferenthalpien der untersuchten Anionen und damit durch die Hofmeister-Reihe gegeben. Enthalten die Membranen zusätzlich zum Chromoionophor einen lipophilen Aldehyd, so zeigen sie eine gute Selektivität für HSO_3^- . Das Ansprechverhalten dieser Sensoren ist aber stark von den Eigenschaften des Membranmaterials abhängig. Zum Beispiel ist die Ansprechkurve für eine PVC/DOS-Membran in der Mitte steiler als die einer OH-PVC/2-Nitrophenyloctylether (o-NPOE)-Membran, so dass der dynamische Messbereich entsprechend kleiner ist. Die verschiedenen Formen der Ansprechkurven sind theoretisch erklärbar, wenn berücksichtigt wird, dass geladene Spezies in apolaren Membranen grösstenteils assoziiert vorliegen, in polaren dagegen dissoziiert. In der Praxis ermöglicht eine OH-PVC/o-NPOE-Optodenmembran mit 9-Diethylamino-5-[(2-octyldecyl)imino]-5H-benzo[a]phenoxazin (ETH 5350) und 4-Formylbenzoesäureoctadecylester (ETH 5444) die Bestimmung von Sulfiten in Weisswein.

2. Summary

The nucleophilic addition of alcohols and water to trifluoroacetophenones and of the hydrogensulfite to aldehydes in plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) membranes can be used as reversible organic recognition reaction in selective sensors with optical transduction (optodes).

In the first part of the present work, an alcohol-sensitive optode is described whose performance is based on the distribution of the analyte between an aqueous or gaseous phase and the organic membrane. In the membrane, neutral analytes carrying OH functions are added to the carbonyl group of p-substituted trifluoroacetophenones to form the corresponding hemiacetals (or hydrates in case of water). The resulting changes in the spectral properties of the host molecule provide the sensor signal to be monitored. In aqueous alcoholic solutions, the interference from water can be described by empirically found relationships that allow to calculate the corresponding activities. By varying the p-substituents, the nucleophilicity of the trifluoroacetophenones is influenced. Optodes with more reactive trifluoroacetophenones exhibit a lower detection limit but a smaller dynamic range than those with less reactive compounds. The selectivity coefficients of all these sensors investigated are found to be similar. The dynamic range of 0.5 to 35 vol.-% of ethanol for an optode with N-dodecyl-N-(4-trifluoroacetylphenyl) acetamide (ETH 6022) in PVC plasticized with bis(2-ethylhexyl) adipate (DOS) is suitable for oenological measurements. The same optode may also be used for on-line monitoring of ethanol produced by fermentation of glucose in bioreactors, where the measurements are carried out in the gas phase which is in equilibrium with the aqueous solution.

The second part deals with the determination of SO_2 as neutral analyte. In the presence of water and a lipophilic basic chromoionophore (indicator), it forms a bisulfite. At the same time, the chromoionophore is protonated so that its UV/vis spectrum undergoes changes. The water required in this process is either extracted from the sample into the organic phase or produced in situ by the reaction of SO_2 with the OH functions of a poly(vinyl alcohol)/PVC copolymer (OH-PVC) or of a lipophilic alcohol. The additional presence of a lipophilic aldehyde in the membrane, on the one hand, improves the selectivity for SO_2 and, on the other, its detection limit. This behaviour is explained by the addition of HSO_3^- to the carbonyl group of the aldehyde (bisulfite reaction).

By choosing chromoionophores of different basicity, the detection limit can be brought within the ideal range for the practical application in question. The optodes described allow concentrations of SO_2 below 4 ppb_v to be detected. This is about an order of magnitude lower than what is laid down by Swiss legislation for SO_2 in ambient air.

Optode membranes with a lipophilic basic chromoionophore can also be used for detecting anions. In such systems, H^+ is extracted into the membrane together with the anion to be measured, simultaneously protonating the chromoionophore. The sensor signal is obtained by registering the corresponding absorbance changes. The selectivity of these optodes is given by the free phase transfer enthalpies of the anions and hence follows the Hofmeister series. With membranes which additionally contain a lipophilic aldehyde HSO_3^- is preferred. The response behaviour of such sensors, however, depends on the membrane properties. For a PVC/DOS membrane, the centre part of the response curve is steeper than that for an OH-PVC membrane plasticized with 2-nitrophenyl octyl ether (o-NPOE), whence the dynamic range is smaller. The different shapes of the response curves can be explained theoretically by taking into account that charged species preferably associate in nonpolar membranes, but dissociate in polar ones. In practice, an OH-PVC/o-NPOE optode membrane containing 9-(diethylamino)-5-[(2-octyldecyl)imino]-5*H*-benzo[*a*]phenoxazine (ETH 5350) and 4-octadecyl-4-formyl benzoate (ETH 5444) allows the detection of sulfites in white wines.