

(19)



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 405 103 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1818/96

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **G01N 21/76**

(22) Anmeldetag: 16.10.1996

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1998

(45) Ausgabetag: 25. 5.1999

(73) Patentinhaber:

AVL GESELLSCHAFT FÜR VERBRENNUNGSKRAFTMASCHINEN  
UND MESSTECHNIK MBH. PROF.DR.DR.H.C. HANS LIST  
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

WOLFBEIS OTTO S. DR.  
REGENSBURG (DE).  
WERNER TOBIAS DR.  
REGENSBURG (DE).  
KLIMANT INGO DR.  
REGENSBURG (DE).  
KOSCH UTE DIPL.CHEM.  
REGENSBURG (DE).  
LEINER MARCO JEAN-PIERRE DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) **SENSORSCHICHT ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG ZUMINDEST EINER CHEMISCHEN KOMPONENTE EINER GASFORMIGEN ODER FLÜSSIGEN PROBE**

(57) Bei einer Sensorschicht zur quantitativen Bestimmung zumindest einer chemischen Komponente einer gasförmigen oder flüssigen Probe, welche einen auf die zu bestimmende Komponente direkt oder indirekt durch Änderung seines Absorptionsspektrums reagierenden Chromophor und einen auf die zu bestimmende Komponente nicht ansprechenden Luminophor aufweist, wobei das Emissionsspektrum des Luminophors zumindest teilweise mit dem Absorptionsspektrum des Chromophors überlappt und der Energietransfer zwischen Luminophor und Chromophor zumindest eine Lumineszenzeigenschaft des Luminophors meßbar ändert, wird vorgeschlagen, daß der Luminophor (L) und der Chromophor (T) elektrisch unterschiedlich geladene ionische Substanzen sind, welche in einem für die zu bestimmende chemische Komponente permeablen Matrixmaterial vorliegen.

**AT 405 103 B**

Die Erfindung betrifft eine Sensorschicht zur quantitativen Bestimmung zumindest einer chemischen Komponente einer gasförmigen oder flüssigen Probe, welche einen auf die zu bestimmende Komponente direkt oder indirekt durch Änderung seines Absorptionsspektrums reagierenden Chromophor und einen auf die zu bestimmende Komponente nicht ansprechenden Luminophor aufweist, wobei das Emissionsspektrum des Luminophors zumindest teilweise mit dem Absorptionsspektrum des Chromophors überlappt und der Energietransfer zwischen Luminophor und Chromophor zumindest eine Lumineszenzeigenschaft des Luminophors meßbar ändert.

Im folgenden werden unter Luminophore Farbstoffe verstanden, welche nach entsprechender Strahlungsanregung Phosphoreszenz- oder Fluoreszenzstrahlung emittieren. Das Absorptionsspektrum des Chromophors wird entweder direkt durch die zu messende Komponente oder indirekt durch ein chemisches Reaktionsprodukt der zu messenden Komponente beeinflusst. Unter "quantitative Bestimmungen einer chemischen Komponente" wird sowohl die Bestimmung der Konzentration, der Aktivität als auch des Gaspartialdruckes verstanden, wobei aus den Werten der Lumineszenzabklingzeit oder der Lumineszenzintensität des Luminophors auf die Meßgröße geschlossen wird.

Die eingangs genannte Sensorschicht basiert auf einem in der AT 393 035 beschriebenen Verfahren, bei welchem pH- und kationensensitive Chromophore (Akzeptor) vorzugsweise kovalent an einen Luminophor (Donor) gebunden werden. Aus der Lumineszenzabklingzeit des Luminophors wird auf den pH-Wert bzw. auf die Konzentration des zu bestimmenden Kations im Probenmedium geschlossen.

Ein ähnliches Verfahren ist aus der EP-A 214 768 bekannt. Hier wird aus der gemessenen Lumineszenzintensität auf die Konzentration des zu bestimmenden Parameters im Probenmedium geschlossen.

Die strahlungslose Energietransferrate von Donor- zu Akzeptormolekülen hängt von der räumlichen Nähe der Moleküle beider Substanzen ab. Infolge dessen ändern sich die makroskopisch bestimmbaren Werte der lumineszenzoptischen Parameter (Lumineszenzquantenausbeute, Lumineszenzabklingzeit) des Luminophors besonders effizient, wenn eine substantielle Anzahl von Molekülen beider Substanzen in engen räumlichen Kontakt gebracht wird.

Zur Herstellung des engen räumlichen Kontaktes wird in der AT 393 035 die kovalente Verbindung von Donor- und Akzeptormolekülen vorgeschlagen. In der EP 214 768 werden individuelle Donor- und Akzeptormoleküle kovalent an die Oberfläche eines gemeinsamen Substrates, z. B. Glas, gebunden.

Die kovalente Verbindung von Donor und Akzeptormolekülen hat vor allem den Nachteil, daß der synthetische Aufwand zur Herstellung kovalenter Verbindungen vorteilhafter Luminophore mit geeigneten pH- oder ionensensitiver Chromophoren besonders hoch ist.

Die kovalente Anbindung von Donor- und Akzeptormolekülen an die Oberfläche eines gemeinsamen Substrates ist ebenfalls sehr aufwendig und hat vor allem den Nachteil, daß Grenzflächeneffekte die Qualität der Meßergebnisse nachteilig beeinflussen.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Sensorschicht vorzuschlagen, bei welcher besonders aufwendige chemische Syntheseschritte zur Realisierung der räumlichen Nähe einer substantiellen Anzahl von Donor und Akzeptormolekülen, sowie nachteilige Einflüsse von Grenzflächeneffekten vermieden werden.

Das wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Luminophor und der Chromophor elektrisch unterschiedlich geladene ionische Substanzen sind, welche in Form von Ionenpaaren in einem für die zu bestimmende chemische Komponente permeablen Matrixmaterial vorliegen.

In einer ersten Ausführungsvariante ist vorgesehen, daß im Matrixmaterial ein anionischer Chromophor und ein kationischer Luminophor vorliegen, wobei jeweils n Chromophormoleküle der Ladungszahl -m und m Luminophormoleküle der Ladungszahlen +n ein n:m Ionenpaar bilden; in einer zweiten Ausführungsvariante ist vorgesehen, daß im Matrixmaterial ein kationischer Chromophor und ein anionischer Luminophor vorliegen, wobei jeweils n Chromophormoleküle der Ladungszahl +m und m Luminophormoleküle der Ladungszahl -n ein n:m Ionenpaar bilden.

Wie aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich, ist die Herstellung von Ionenpaaren wesentlich einfacher als die Herstellung komplexer Moleküle über mehrstufige Syntheseschritte.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Luminophore (Donor) zeichnen sich durch eine hohe Lumineszenzquantenausbeute und eine lange Lumineszenzabklingzeit ( $> 100$  ns) aus. Bevorzugte Luminophore sind kationische metallorganische Komplexe des Palladiums, Rhodiums, Platins, Rutheniums, Osmiums, der seltenen Erden (insbesondere Europium und Lanthan). Der organische Teil dieser metallorganischen Komplexe kann z.B. aus Liganden aus der Gruppe der Porphyrine, Bipyridyle, Phenanthroline oder anderer heterozyklischer Verbindungen bestehen.

Bevorzugte pH- und kationensensitive Chromophore (Akzeptor) sind anionische Substanzen, deren Lichtabsorption sich durch direkte oder indirekte chemisch/physikalische Wechselwirkung mit der zu bestimmenden Komponente des Probenmediums verändert, und deren Absorptionsspektrum sich zumindest teilweise mit dem Emissionsspektrum des Luminophors überlappt.

### I) Bestimmung des pH-Wertes einer Probe

Optische Sensoren zur Bestimmung des pH-Wertes enthalten gemäß Stand der Technik (M.J.P. Leiner and O.S. Wolfbeis "Fiber Optic pH Sensors" in O.S. Wolfbeis "Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors", CRC-Press, Boca Raton, 1991, Vol. I, Chapter 8) zumeist einen in einer ionenpermeablen, vorzugsweise hydrophilen Polymermatrix vorliegenden Absorptionsfarbstoff (Chromophor) oder Fluoreszenzfarbstoff. In Abhängigkeit des pH-Wertes ( $\text{pH} = -\log(a\text{H}^+)$ ) des Probenmediums stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den protonierten und deprotonierten Formen des Chromophors bzw. Fluorophors ein. Aus dem mit optischen Methoden meßbaren Konzentrationsverhältnis beider Formen kann auf den pH-Wert des Probenmediums rückgeschlossen werden.

Reaktion:



$\Gamma\text{H}$  ist die protonierte und  $\Gamma^-$  ist die deprotonierte Form des Chromophors.  $\text{H}^+$  steht für ein Proton.

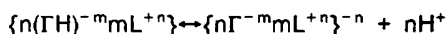
In der eingangs erwähnten AT 393 035 werden pH-sensitive Chromophore beschrieben, welche vorzugsweise kovalent an einen pH-insensitiven Luminophor (Donor) gebunden werden. Aus der Lumineszenzabklingzeit des Luminophors (L) wird auf den pH-Wert der Meßlösung geschlossen.

Reaktion:



Zur erfindungsgemäßen lumineszenzoptischen pH-Bestimmung werden beispielsweise n:m Ionenpaare  $\{n(\Gamma\text{H})^{-m}\text{mL}^{+n}\}$  bestehend aus einem anionischen pH-sensitiven Chromophor ( $\Gamma\text{H}^{-m}$ ) der Ladungszahl -m und einem kationischen, pH-insensitiven Luminophor ( $\text{L}^{+n}$ ) der Ladungszahl +n verwendet.

Reaktion:



Bei niedrigen pH-Werten ( $\text{pH} \ll \text{pK}_a$  des Chromophors) des Probenmediums liegt der Chromophor vollständig in der protonierten Form vor. Wegen der minimalen spektralen Überlappung der Absorptionsbande des deprotonierten Chromophors und der Emissionsbande des Luminophors erreicht die strahlungslose Energietransferrate vom Luminophor zum Chromophor ein Minimum. Entsprechend erreichen die Werte der mittleren Lumineszenzabklingzeit und der relativen Lumineszenzintensität des Luminophors ein Maximum.

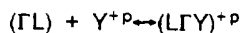
Bei hohen pH-Werten ( $\text{pH} \gg \text{pK}_a$  des Chromophors) des Probenmediums liegt der Chromophor vollständig in der deprotonierten Form vor. Wegen der maximalen spektralen Überlappung der Absorptionsbande des deprotonierten Chromophors und der Emissionsbande des Luminophors erreicht die strahlungslose Energietransferrate vom Luminophor zum Chromophor ein Maximum. Entsprechend erreichen die Werte der mittleren Lumineszenzabklingzeit und der relativen Lumineszenzintensität des Luminophors ein Minimum.

Bei pH-Werten des Probenmediums im Bereich von  $\pm 1.5$  pH-Einheiten vom  $\text{pK}_a$ -Wert des Chromophors, kann aus der mittleren Lumineszenzabklingzeit oder der relativen Lumineszenzintensität des Luminophors mit ausreichender Genauigkeit auf den pH-Wert des Probenmediums geschlossen werden.

### II) Bestimmung der Konzentration bzw. der Aktivität Von Kationen und Anionen in einer Probe ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{++}$ , $\text{Ca}^{++}$ , $\text{Cl}^-$ )

Bisher bekannt gewordene optische Sensoren bzw. optische Meßverfahren zur Bestimmung der Konzentration bzw. Aktivität von Kationen in einem Probenmedium beruhen auf unterschiedlichen Verfahren. So beschreibt die eingangs erwähnte AT 393 035 kationensensitive Chromophore ( $\Gamma$ ), welche vorzugsweise kovalent an einen kationeninsensitiven Luminophor (L) gebunden werden.

Reaktion:



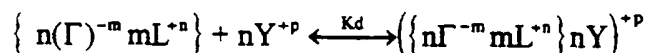
5

Y ist das zu bestimmende Kation mit der Ladungszahl +p.

Erfindungsgemäße kationensensitive Chromophore ( $\Gamma^{-m}$ ) tragen zumindest eine anionische Gruppe der Ladungszahl -m, sodaß sie mit einem erfindungsgemäßen kationischen Luminophor ( $L^{+n}$ ) der Ladungszahl +n ein n:m Ionenpaar bilden können.

10

Reaktion:



15

Y ist das zu bestimmende Kation, mit der Ladungszahl +p,  $K_d$  ist die Dissoziationskonstante des kationensensitiven Chromophors.

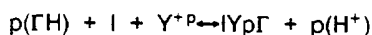
Bei sehr hohen Kationenkonzentrationen ( $cY^{+p} \gg K_d$  des Chromophors) des Probenmediums liegt der Chromophor vollständig in der komplexierten Form vor. Bei sehr niedrigen Kationenkonzentrationen ( $cY^{+p} \ll K_d$  des Chromophors) des Probenmediums liegt der Chromophor in freier, unkomplexierter Form vor.

Liegt die logarithmische Konzentration  $\log(cY^{+p})$  des zu bestimmenden Kations des Probenmediums im Bereich von  $\log(K_d) \pm 1.5$ , so kann mit ausreichender Genauigkeit aus der mittleren Lumineszenzabklingzeit bzw. der relativen Lumineszenzintensität des Luminophors auf die Konzentration des zu bestimmenden Kations im Probenmedium geschlossen werden.

Weitere optische Meßverfahren bzw. Sensoren zur Bestimmung der Konzentration bzw. Aktivität von Kationen, sind z. B. aus der US-A 4,645,744, EP 0 358 991 B1 und der EP 0 461 392 A2 bekannt geworden, wobei ein pH-sensitiver Chromophor ( $\Gamma H$ ) bzw. ein pH-sensitiver Luminophor und ein ladungsneutraler Ionophor (I) in einer im wesentlichen hydrophoben Polymermatrix vorliegen. Das geoffenbarte Meßverfahren basiert darauf, daß Kationen ( $Y^{+p}$ ) mit dem Probenmedium (beispielsweise  $K^+$  gegen  $H^+$  oder  $Ca^{++}$  gegen  $2H^+$ ) ausgetauscht werden. Infolgedessen sind die Meßergebnisse abhängig vom pH-Wert des Probenmediums. Derartige Meßverfahren sind für jene Meßsituationen geeignet, wo der pH-Wert des Probenmediums bekannt ist oder mittels einer pH-Pufferschicht auf einen bekannten Wert eingestellt werden kann.

35

Reaktion:



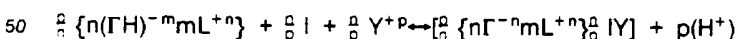
40

Y ist das zu bestimmende Kation, +p ist seine Ladungszahl.

In einer erfindungsgemäßen Weiterbildung dieser Methoden werden ein n:m Ionenpaar  $\{n(\Gamma H)^{-m} mL^{+n}\}$ , bestehend aus einem anionischen pH-sensitiven Chromophor  $(\Gamma H)^{-m}$  der Ladungszahl -m, einem kationischen pH-insensitiven und ionen-insensitiven Luminophor  $L^{+n}$  der Ladungszahl +n, und einem neutralen Ionophor (I) in eine essentiell hydrophobe Polymermatrix eingebracht.

45

Reaktion:



50

Y ist das zu bestimmende Kation, +p ist dessen Ladungszahl.

Erfindungsgemäß verwendbare neutrale Ionophore sind in Tab. 2 beispielhaft angeführt. Beispiele für erfindungsgemäße Chromophore sind in Tab. 1 angeführt. In Beispiel 3 ist die Herstellung eines kaliumsensitiven Sensors beschrieben. Fig. 3 zeigt die entsprechenden Meßergebnisse.

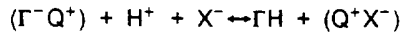
55

Aus der EP 0 358 991 B1 bzw. aus Anal. Chim. Acta 255 (1991), p. 35-44 sind optische Sensoren zur Bestimmung von Anionen, beispielsweise  $Cl^-$  bekannt, wobei das zu bestimmende Anion zusammen mit einem Kation aus dem Probenmedium co-extrahiert wird (beispielsweise  $Cl^-$  und  $H^+$ ). Hier liegen ein

lipophiler pH-sensitiver Chromophor (Fluoresceinderivat) und eine optisch inaktive kationische Substanz ( $Q^+$ ) in einer im wesentlichen hydrophoben Polymermatrix vor.

In Abhängigkeit der  $H^+$  und der  $Cl^-$  Konzentration des Probenmediums liegt der in der Polymermatrix befindliche pH-sensitive Chromophor ( $\Gamma H$ ) in der protonierten und/oder deprotonierten Form vor. Mit zunehmenden Deprotonierungsgrad steigt die Absorption der deprotonierten Form. Der Deprotonierungsgrad (und infolge dessen die Absorption) ist abhängig vom pH-Wert und der Konzentration des zu bestimmenden Anions. Der pH-Wert des Probenmediums muß bekannt sein bzw. auf einen bekannten Wert eingestellt werden, um auf die Konzentration des zu bestimmenden Anions schließen zu können.

10 Reaktion:

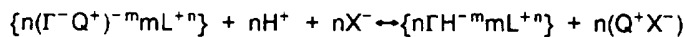


15  $X^-$  ist das zu bestimmende Anion

In einer erfindungsgemäßen Weiterbildung der geoffenbarten Methode wird ein n:m Ionenpaar ( $\{n(\Gamma^- Q^+)^{-m} L^{+n}\}$ ) bestehend aus der deprotonierten Form eines anionischen pH-sensitiven Chromophors, einer optisch inaktiven kationischen Substanz ( $Q^+$ ), und einem erfindungsgemäßen kationischen Luminophor ( $L^{+n}$ ) verwendet.

20

Reaktion:



25

Erfindungsgemäße pH-sensitive Chromophore sind in Tab. 1 beispielhaft angeführt. Bei niedrigen pH-Werten und hohen Chloridkonzentrationen des Probenmediums liegt der pH-sensitive Chromophor vorzugsweise in der protonierten Form vor und die optisch inaktive kationische Substanz bildet in der Matrix ein Gegenion zu  $Cl^-$ . Die Absorption der deprotonierten Chromophorform erreicht ein Minimum. Die Werte der mittleren Lumineszenzabklingzeit und der relativen Lumineszenzintensität des Luminophors erreichen ein Maximum.

30

Bei hohen pH-Werten und niedrigen Chloridkonzentrationen des Probenmediums liegt der pH-sensitive Chromophor vorzugsweise in der deprotonierten Form vor, wobei die optisch inaktive kationische Substanz die durch die Dissoziation des Protons entstandene negative Ladung kompensiert. Die Absorption der deprotonierten Chromophorform erreicht ein Maximum. Die Werte der mittleren Lumineszenzabklingzeit und der relativen Lumineszenzintensität des Luminophors erreichen ein Minimum.

35

Ist der pH-Wert des Probenmediums bekannt, kann aus den Werten der mittleren Lumineszenzabklingzeit bzw. der relativen Lumineszenzintensität des Luminophors auf die Chloridkonzentration des Probenmediums geschlossen werden.

40

**III) Bestimmung von in wässriger Umgebung schwach sauer oder basisch reagierender, unter normalen Bedingungen gasförmig vorliegender Komponenten flüssiger oder gasförmiger Probenmedien:**

45 **Bestimmung von  $CO_2$**

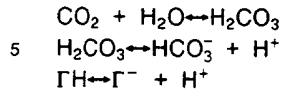
Optische Sensoren zur Bestimmung des  $CO_2$ -Partialdruckes eines flüssigen oder gasförmigen Probenmediums bestehen zumeist aus einem Reaktionsraum, welcher von einem ionenimpermeablen, gaspermeablen Material vom Meßgut getrennt wird. Der Reaktionsraum ist häufig identisch mit dem indikatortragenden Material eines optischen pH-Sensors. Zudem befinden sich üblicherweise im Reaktionsraum eine oder mehrere pH-Puffersubstanzen, beispielsweise Carbonate, Phosphate, und/oder in wässrigen Medien sauer oder basisch reagierende organische Verbindungen. Die  $pCO_2$ -Bestimmung des Probenmediums kann somit auf eine optische pH-Bestimmung zurückgeführt werden.

50

In einer in der EP-A 0 205 870 beschriebenen Ausführungsvariante dieses Meßprinzips liegt der Reaktionsraum in Form von "Tröpfchen" in einem ionenimpermeablen, gaspermeablen Polymermaterial vor.

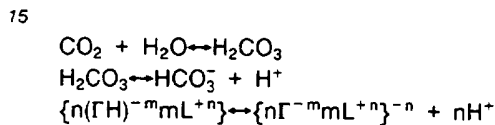
55

Reaktion:



In einer erfindungsgemäßen Weiterbildung der lumineszenzoptischen CO<sub>2</sub>-Bestimmung werden zur pH-Messung des Reaktionsraumes beispielsweise n:m Ionenpaare {n(ΓH)<sup>-m</sup>mL<sup>+n</sup>} bestehend aus einem anionischen pH-sensitiven Chromophor (ΓH<sup>-m</sup>) der Ladungszahl -m und einem kationischen, pH-insensitiven Luminophor (L<sup>+n</sup>) der Ladungszahl +n verwendet.

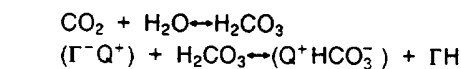
Reaktion:



Die CO<sub>2</sub>-Bestimmung mit erfindungsgemäßen Sensoren bestehend aus einem, einen wässrigen pH-Puffer enthaltenden Reaktionsraum und einem, den Reaktionsraum vom Probenmedium trennenden ionenimpermeablen gaspermeablen Material, wird auf eine Bestimmung des pH-Wertes im Reaktionsraum des Sensors zurückgeführt (siehe Beispiele 1 und 2). Hohe CO<sub>2</sub>-Werte des Probenmediums entsprechen niedrigeren pH-Werten des Reaktionsraumes und niedrige CO<sub>2</sub>-Werte des Probenmediums entsprechen hohen pH-Werten des Reaktionsraumes.

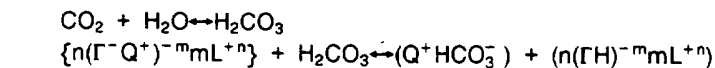
Ein alternatives Verfahren zur optischen CO<sub>2</sub> Bestimmung, welche mit einem einzigen Reaktionsraum ohne Zuhilfenahme wässriger pH-Puffersubstanzen auskommt, wurden von Mills et al. in Anal. Chem. 64, 1992, 1383-1389 beschrieben. Hierbei liegt die deprotonierte Form eines pH-sensitiven Chromophors mit einer optisch inaktiven kationischen Substanz (Q<sup>+</sup>) in einem Reaktionsraum bestehend aus einem essentiell ionenimpermeablen, gaspermeablen Polymermaterial vor. In das Polymermaterial diffundierendes CO<sub>2</sub> der Probe wird hydratisiert und reagiert in einer chemischen Gleichgewichtsreaktion mit der deprotonierten Chromophorform und der optisch-inaktiven Substanz. Aus der Lichtabsorption der deprotonierten Chromophorform wird auf den CO<sub>2</sub>-Partialdruck des Probenmediums geschlossen.

Reaktion:



In einer erfindungsgemäßen Variante der lumineszenzoptischen CO<sub>2</sub>-Bestimmung werden n:m Ionenpaare {n(Γ<sup>-</sup>Q<sup>+</sup>)<sup>-m</sup>mL<sup>+n</sup>} bestehend aus der deprotonierten Form eines pH-sensitiven Chromophors, einer optisch inaktiven kationischen Substanz (Q<sup>+</sup>) und einem kationischen Luminophor (L<sup>+n</sup>) verwendet.

Reaktion:



Die CO<sub>2</sub>-Bestimmung mit einem Sensor, bestehend aus einem Reaktionsraum ohne wässrige Puffersubstanzen, wird erfindungsgemäß auf die Bestimmung des Verhältnisses der protonierten und deprotonierten Formen eines pH-sensitiven Chromophors zurückgeführt.

Bei sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Werten des Probenmediums liegt der Chromophor vorzugsweise in der deprotonierten Form vor und bildet in der Matrix eine ionale Verbindung mit der optisch inaktiven kationischen Substanz. Die Absorption der deprotonierten Chromophorform erreicht ein Minimum. Die Werte der mittleren Lumineszenzabklingzeit und die relativen Lumineszenzintensität des Luminophors erreichen ein Maximum.

Bei hohen CO<sub>2</sub>-Werten des Probenmediums liegt der Chromophor in der protonierten Form vor. Die optisch inaktive kationische Substanz bildet eine ionale Verbindung mit Hydrogencarbonat. Die Absorption der deprotonierten Chromophorform erreicht ein Minimum. Die Werte der mittleren Lumineszenzabklingzeit und die relativen Lumineszenzintensität des Luminophors erreichen ein Minimum.

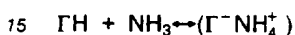
5

**Bestimmung von NH<sub>3</sub>**

Die Bestimmung von NH<sub>3</sub>, als Beispiel für eine in wässriger Umgebung basisch reagierende Komponente kann ähnlich der Bestimmung von CO<sub>2</sub> nach Mills. (T.Werner et al., Analyst 120, 1995, 1627-1631) erfolgen. Es wird keine optisch inaktive kationische Substanz benötigt.

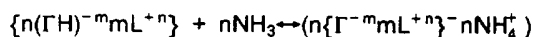
10

Reaktion:



Die erfindungsgemäße Bestimmung von NH<sub>3</sub> erfolgt in Analogie zur erfindungsgemäßen CO<sub>2</sub> Bestimmung:

20 Reaktion:



25

**Erfindungsgemäß anwendbare pH-sensitive Chromophore:**

Die Herstellung erfindungsgemäßer Ionenpaare anionischer pH-sensitiver Chromophore aus Tabelle 1 mit geeigneten kationischen Luminophoren aus Tabelle 3 ist in den Beispielen 1a und 2a beschrieben. Die Herstellung erfindungsgemäßer pH-Sensoren mit diesen Ionenpaaren ist den Beispielen 1b (ionenpermeable Sol-Gel Matrix) und 2b (ionenpermeable Hydrogelmatrix) beschrieben. Die entsprechenden Meßdaten (mittlere Lumineszenzabklingzeit bzw. relative Lumineszenzintensität) sind in Abhängigkeit des pH-Wertes des Probenmediums in den Fig. 1 und 2 dargestellt.

35

Tabelle 1

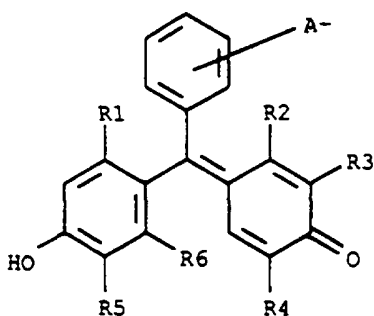
| pH-sensitive Chromophore          |   |          |
|-----------------------------------|---|----------|
| Chromophor                        | Absorptionswellenlänge [nm] protoniert/deprotoniert | pKa      |
| <b>Triphenylmethanfarbstoffe:</b> |   |          |
| Bromphenolblau                    | 430/617   | 3.8      |
| Bromthymolblau                    | 430-435 / 615-618                                   | 6.7      |
| Dibromoxylolblau                  | 420/614   | 7.6      |
| <b>Azofarbstoffe:</b>             |   |          |
| Calmagit                          | 530/605   | 8.0      |
| Nitrazingelb                      | 460/590   | 6.5      |
| <b>Sonstige:</b>                  |   |          |
| o-Chlorophenol-indophenol         | 555/625   | 7.1      |
| Naphthol-phthalein                | 428/661   | 6.7, 7.9 |

55

Weiters finden pH-sensitive Triphenylmethanfarbstoffe der allgemeinen Form

5

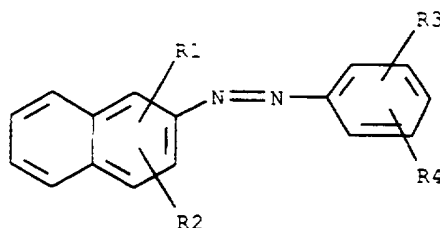
10



15 Verwendung, wobei A<sup>-</sup> für die deprotonierte Form einer starken Säure, wie z. Bsp. -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder -COO<sup>-</sup> und R1-R6 für Halogenatome, Nitrogruppen bzw. Alkylgruppen steht; sowie pH sensitive Azofarbstoffe der allgemeinen Form,

20

25



30 wobei R1-R4 für Substituenten, beispielsweise Halogenatome, Nitrogruppen bzw. Alkylgruppen stehen - aber mindestens eine -OH Gruppe und eine -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder -COO<sup>-</sup> Gruppe vertreten sein muß.

**Erfindungsgemäß anwendbare kationensensitive Chromophore:**

35 Kationensensitive Chromophore zur Bestimmung von Lithium-, Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Calcium-Ionen sind beispielsweise anionische Azofarbstoffe, Stilbenfarbstoffe und Merocyanine welche zumindest eine anionische Gruppe und ein ionenselektives Kronenethersystem enthalten und deren längstwellige Absorptionsbande sich zumindest teilweise mit der Emissionsbande des Luminophors überlappt, wobei die Wechselwirkung mit dem zu bestimmenden Alkali- bzw. Erdalkaliionen zu einer spektralen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande führt.

40 Die Herstellung erfindungsgemäßer ionaler Verbindungen anionischer kationensensitiver Chromophore und kationischer Luminophore erfolgt analog der Herstellung erfindungsgemäßer ionaler Verbindungen anionischer pH-sensitiver Chromophore mit kationischen Luminophoren (siehe Beispiele 1 und 2).

45

Tabelle 2

50

| Neutrale Ionophore                        |                  |
|---|------------------|
| Ionophor                                  | Ion              |
| PTM14C4 (14-Krone-4) <sup>*)</sup>        | Li +             |
| Natrium-Ionophor I bis II <sup>*)</sup>   | Na +             |
| Valinomycin                               | K +              |
| Magnesium Ionophor ETH 3832 <sup>*)</sup> | Mg + +           |
| Calcium Ionophor I-IV <sup>*)</sup>       | Ca <sup>++</sup> |

55

<sup>\*)</sup> Ionophores for Ion-Selective Electrodes and Optodes. Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs, Switzerland.

<sup>\*\*)</sup> K. Wanabe et al. Anal. Chem. 65, 1993.



Tabelle 3

| Kationische Luminophore                                |  |                            |                            |
|--|--|----------------------------|----------------------------|
| Luminophor(L)  | Abkürzung                              | Absorptionsmaximum<br>(nm) | Lumineszenzmaximum<br>(nm) |
| (Ru(II)-tris-2,2'-bipyridyl) <sup>2+</sup>             | Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>     | 452                        | 628                        |
| (Ru(II)-tris-2,2',4,4-diphenylbipyridyl) <sup>2+</sup> | Ru(dph-bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> | 474                        | 632                        |
| (Ru(II)-tris-1,10-phenanthrolin) <sup>2+</sup>         | Ru(phen) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>    | 447                        | 604                        |
| (Os(II)-bis-terpyridin) <sup>2+</sup>                  |  | 510                        | 729                        |
| (Os(II)-tris-1,10-phenanthrolin) <sup>2+</sup>         |  | 650                        | 690                        |

Zur Bildung von Ionenpaaren der allgemeinen Form  $\{n(\Gamma\text{H})^{-m}\text{mL}^{+n}\}$  bzw.  $\{n(\Gamma)^{-m}\text{mL}^{+n}\}$  aus anionischen pH- oder ionensensitiven Chromophoren ( $\Gamma^{-m}$ ) mit kationischen Luminophoren ( $\text{L}^{+n}$ ) sind jene Chromophore bzw. Chromoionophore (ionensensitive Chromophore) geeignet, welche eine anionische Gruppe tragen, deren Ladungszahl sich bei den pH-Werten des Probenmaterials nicht verändert.

So tragen beispielsweise die Triphenylmethanfarbstoffe in Tab. 1 eine Sulfonsäuregruppe, welche bei pH-Werten  $> 3$  in der anionischen Form ( $\text{R-SO}_3^-$ ) mit der Ladungszahl -1 vorliegt.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, zumindest eine anionische Gruppe der allgemeinen Form  $-(\text{CH}_2)_x\text{-A}^{-n}$  ( $x = 0-4$ ;  $n = 1,2$ ) an jene Chromophore zu binden, welche diese Gruppe nicht tragen.

Bevorzugte anionische Gruppen leiten sich ab von in wässriger Umgebung sauer reagierenden Verbindungen, beispielsweise Sulfonsäuren der allgemeinen Form ( $\text{R-SO}_3\text{H}$ ) und Carbonsäuren der allgemeinen Form  $\text{R-COOH}$ .

#### Essentiell hydrophobe, ionenimpermeable Matrizen:

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Sensoren, welche das zu bestimmende Kation (beispielsweise  $\text{K}^+$ ) mit einem Proton des Probenmediums austauschen bzw. das zu messende Anion (beispielsweise  $\text{Cl}^-$ ) mit einem Proton des Probenmediums co-extrahieren, sind für ionale Substanzen des Probenmediums substantiell impermeable Polymermaterialien geeignet.

Diese Materialien sind auch geeignet zur Herstellung erfindungsgemäßer Sensoren zur Bestimmung von Gasen bzw. gasförmiger Komponenten flüssiger Probenmedien.

Bevorzugt werden alle essentiell hydrophoben, in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere wie beispielsweise Polyvinylchlorid, Polystyrole, Polycarbonate, Polyethylene, Polyurethane, Silikone, Copolymere aus Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat und Copolymere aus Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat.

Diesen Materialien können bis zu 80 Gew. % Weichmacher wie beispielsweise Dioctylsebacat, Tris-(2-ethylhexyl)-Phosphat, 2-Nitrophenyl-octyl-ether, 2-Nitrophenyl-butylether zugesetzt werden.

#### Essentiell hydrophile, ionenpermeable Matrizen:

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Sensoren mit pH- und ionensensitiven Chromophoren werden hydrophile, ionenpermeable Polymere bevorzugt.

Beispielhaft seien hierfür Nafion, Zellulose, und Zelluloseacetate genannt. Eine wichtige Gruppe von hydrophilen Polymeren stellen die sogenannten Hydrogele dar. Beispielhaft dafür seien Polyurethane mit hydroxylierten Gruppen, Polyhydroxyethylmethacrylate, vernetzte Polyvinylalkohole, oder Polyacrylamide genannt.

Desweiteren führt auch der Einbau in Sol-gele zu pH- und ionenpermeablen Materialien. Sol-gele sind poröse organisch hergestellte glasartige Materialien, die aus Silizium- oder auch Titanorganischen Verbindungen hergestellt werden. Als typischstes Beispiel sei hier ein Sol-gel genannt, das aus Tetraethoxyorthosilan hergestellt wird.

Die Verwendung ionenpermeabler Materialien zur Herstellung erfindungsgemäßer Gassensoren ist möglich, wenn das gassensitive Material durch ein zusätzliches Material bestehend aus ionenimpermeablen, gaspermeablen Polymeren wie beispielsweise Teflon oder Silikonen von einem flüssigen Probenmedium getrennt wird.

**Beispiel 1****a) Herstellung eines 2:1 Ionenpaars der allgemeinen Form  $\{n(\Gamma H)^{-m}mL^{+n}\}$  aus Bromthymolblau und  $Ru(phen)_3^{2+}$ :**

5

129.2 mg Bromthymolblau-Natriumsalz (200 mmol) werden in 3 ml 0.1 n NaOH und 20 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 4 ml 0.1 n HCl und einer Lösung von 82.1 mg  $Ru(II)$ -tris(1,10-phenanthrolin)- $Cl_2 \cdot 6H_2O$  (100 mmol) in 3 ml Wasser erhält man das Ionenpaar als orangen Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über NaOH getrocknet. Die Ausbeute betrug 80%. Der Schmelzpunkt liegt bei 237 °C. Die Daten der Elementaranalyse: (ber./gef.) C: 54.14/55.68, H:4.54/4.64, N: 4.21/4.28

10

**b) Herstellung einer pH-sensitiven Sensorschicht**

3 mg Cetyltrimethylammoniumchlorid und 3 mg des 2:1 Ionenpaares  $\{2(\text{Bromthymolblau})^{1-} Ru(phen)_3^{2+}\}$  werden im Ultraschall in 1 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 200  $\mu$ l Tetramethoxysilan und 100  $\mu$ l einer 0,1 N Salzsäure läßt man die Mischung 5 Tage lang in Schnappdeckelgläsern gelieren. Aus diesem Material werden Sensorfilme auf ein optisch durchlässiges Trägermaterial (Polyester) gezogen, oder optische Fasern belegt. Die Sensoren müssen anschließend mehrere Tage bei 40 °C getrocknet werden.

15

Fig. 1: Abhängigkeit der mittleren Abklingzeit  $t_m$  vom pH-Wert des Probenmediums

20

**Beispiel 2****a) Herstellung eines 2:1 Ionenpaars der allgemeinen Form  $\{n(\Gamma H)^{-m}mL^{+n}\}$  aus  $Ru(dph-bpy)_3^{2+}$  und Bromthymolblau:**

25

129.2 mg Bromthymolblau-Natriumsalz (200 mmol) werden in 3 ml 0.1 n NaOH und 20 ml Wasser gelöst. Danach wird verdünnte Salzsäure zugegeben, bis der Indikator in die Säureform umschlägt. Diese Lösung wird in eine gesättigte wässrige Lösung des Rutheniumkomplexes  $Ru(II)$ -tris(4,4-diphenyl-2,2'-bipyridyl) $Cl_2$  unter ständigen Rühren zugetropft. Das Ionenpaar fällt dabei als oranger Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über NaOH getrocknet. Die Ausbeute betrug 80%. Die Daten der Elementaranalyse: (ber./gef.) C: 61.99/60.38, H:4.64/4.61, N: 3.61/3.87

30

**b) Herstellung einer pH-sensitiven Sensorschicht**

Zur Herstellung einer 5 %igen Hydrogel-Lösung werden 4 g des Hydrogels D4 der Firma Tyndale-Plains Hunter LTD., Ringoes, NY 08551, USA, in 72 ml EtOH und 8 ml  $H_2O$  innerhalb 5 h durch Rühren gelöst.

35

10 g dieser Lösung werden zu 5.82 mg des 2:1 Ionenpaares  $\{2(\text{Bromthymolblau})^{1-} Ru(dph-bpy)_3^{2+}\}$  gegeben und so lange gerührt, bis eine homogene und klare Lösung entstanden ist.

40

Aus dieser Lösung werden Sensorfilme auf ein optisch durchlässiges Trägermaterial (Polyester) gezogen und anschließend mehrere Stunden bis zur vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gelagert.

Fig. 2: Abhängigkeit der mittleren Abklingzeit  $t_m$  und der relativen Lumineszenzintensität vom pH-Wert des Probenmediums

45

**Beispiel 3****Herstellung einer Kalium sensitiven Sensorschicht**

2.7 mg des 2:1 Ionenpaares  $\{(Bromthymolblau)^{1-} Ru(dph-bpy)_3^{2+}\}$  3.8 mg Valinomycin werden zusammen mit 100 mg Dioctylsebacat und 50 mg PVC in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst. Aus dieser Mischung werden Sensorfilme gezogen, oder optische Fasern belegt. Die Sensoren werden trocken gelagert und vor der Messung mindestens 8 Stunden in einer Pufferlösung aktiviert.

50

Fig. 3: Abhängigkeit der relativen Lumineszenzintensität von der  $K^+$ -Konzentration des Probenmediums.

55

In Fig. 4 ist die erfindungsgemäße Sensorschicht 1 eines schematisch in einer Schnittdarstellung gezeigten Sensors 10 auf einem für die Anregungs- und Emissionsstrahlung 2,3 durchlässigen Substrat 4 aufgebracht. In der Sensorschicht 1, welche aus einem für die zu messende chemische Komponente der Probe 5 permeablen Matrixmaterial besteht, sind der ionische Luminophor und der ionische Chromophor

immobilisiert. Die Sensorschicht 1 kann probenseitig eine Deckschicht 6 aufweisen.

Die erfindungsgemäße Deckschicht 1 kann auch am Ende eines Lichtleiters angeordnet sein.

### Patentansprüche

5

1. Sensorschicht zur quantitativen Bestimmung zumindest einer chemischen Komponente einer gasförmigen oder flüssigen Probe, welche einen auf die zu bestimmende Komponente direkt oder indirekt durch Änderung seines Absorptionsspektrums reagierenden Chromophor und einen auf die zu bestimmende Komponente nicht ansprechenden Luminophor aufweist, wobei das Emissionsspektrum des Luminophors zumindest teilweise mit dem Absorptionsspektrum des Chromophors überlappt und der Energietransfer zwischen Luminophor und Chromophor zumindest eine Lumineszenzeigenschaft des Luminophors meßbar ändert, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Luminophor (L) und der Chromophor ( $\Gamma$ ) elektrisch unterschiedlich geladene ionische Substanzen sind, welche in einem für die zu bestimmende chemische Komponente permeablen Matrixmaterial vorliegen.

15

2. Sensorschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Matrixmaterial ein anionischer Chromophor ( $\Gamma$ ) und ein kationischer Luminophor (L) vorliegen, wobei jeweils n Chromophormoleküle der Ladungszahl -m und m Luminophormoleküle der Ladungszahl +n ein n:m Ionenpaar bilden.

20

3. Sensorschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Matrixmaterial ein kationischer Chromophor ( $\Gamma$ ) und ein anionischer Luminophor (L) vorliegen, wobei jeweils n Chromophormoleküle der Ladungszahl +m und m Luminophormoleküle der Ladungszahl -n ein n:m Ionenpaar bilden.

25

4. Sensorschicht zur quantitativen Bestimmung des pH-Wertes einer Probe nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß n:m Ionenpaare  $\{n(\Gamma\text{H})^{-m}m\text{L}^{+n}\}$  bestehend aus einem anionischen pH-sensitiven Chromophor ( $\Gamma\text{H}^{-m}$ ) der Ladungszahl -m und einem kationischen, pH-insensitiven Luminophor ( $\text{L}^{+n}$ ) der Ladungszahl +n vorgesehen sind, welche in einer hydrophilen Polymermatrix vorliegen.

30

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

35

40

45

50

55

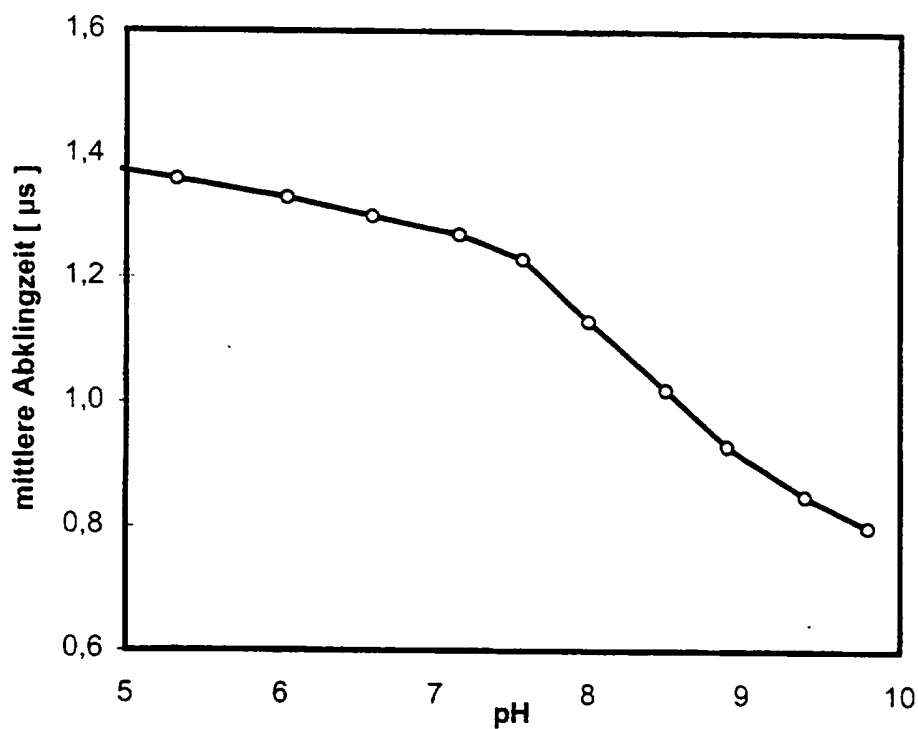


Fig. 1

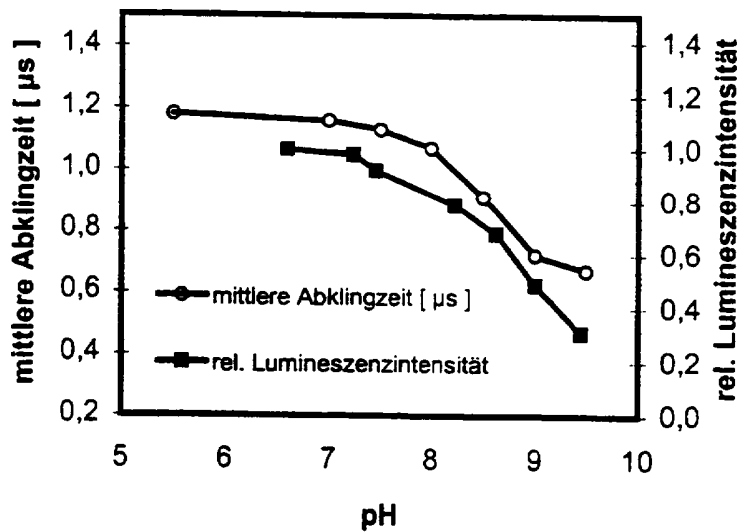


Fig. 2

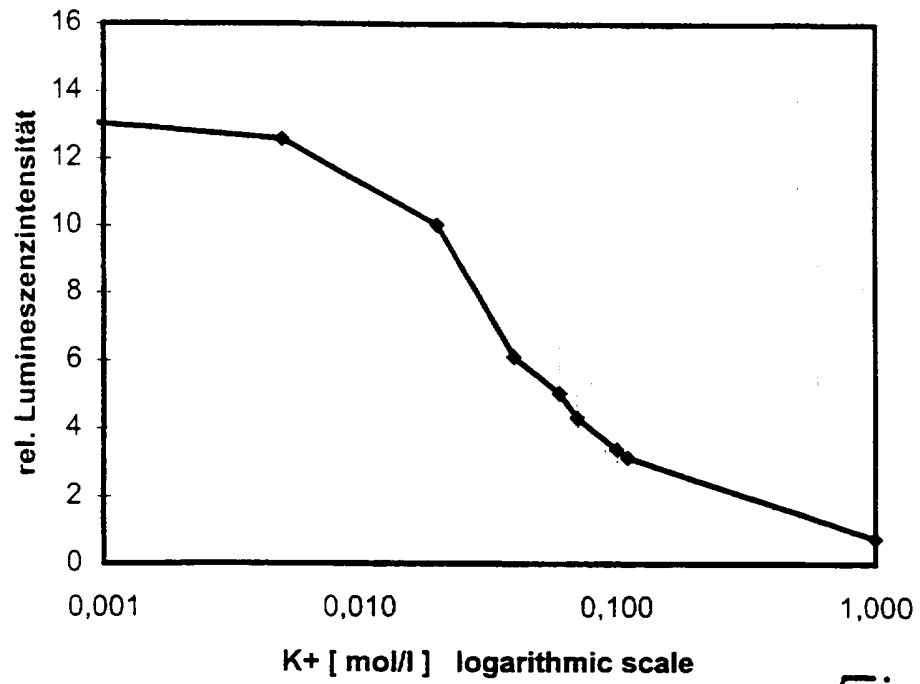


Fig. 3

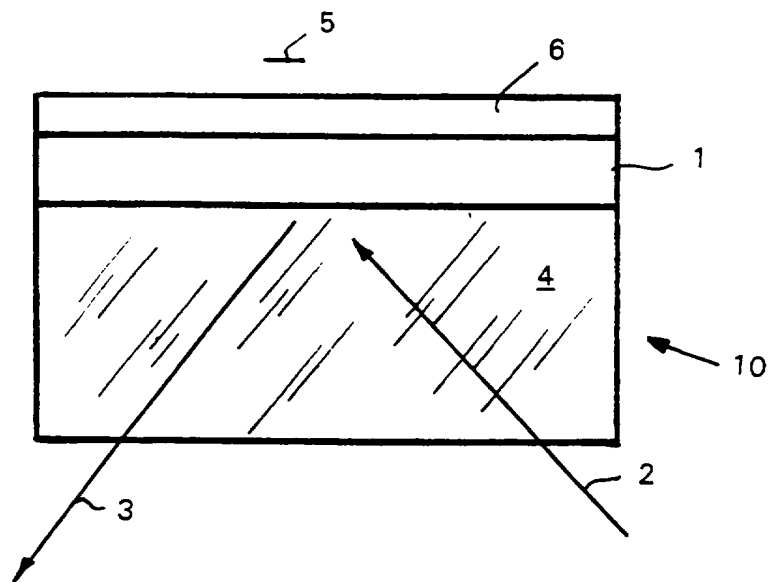


Fig. 4