

»Mladi za napredek Maribora 2013«, 30. srečanje

PRIPRAVA HIBRIDNEGA OPTIČNEGA KEMIJSKEGA SENZORJA
ZA ZAZNAVANJE RAZTOPLJENEGA AMONIJAKA

Raziskovalna naloga

Področje: **Kemija in kemijska tehnologija**

Številka projekta: 0100/01/01/01/01/01

Ime projekta: Raziskovalna naloga

Ime avtorja: [ime]

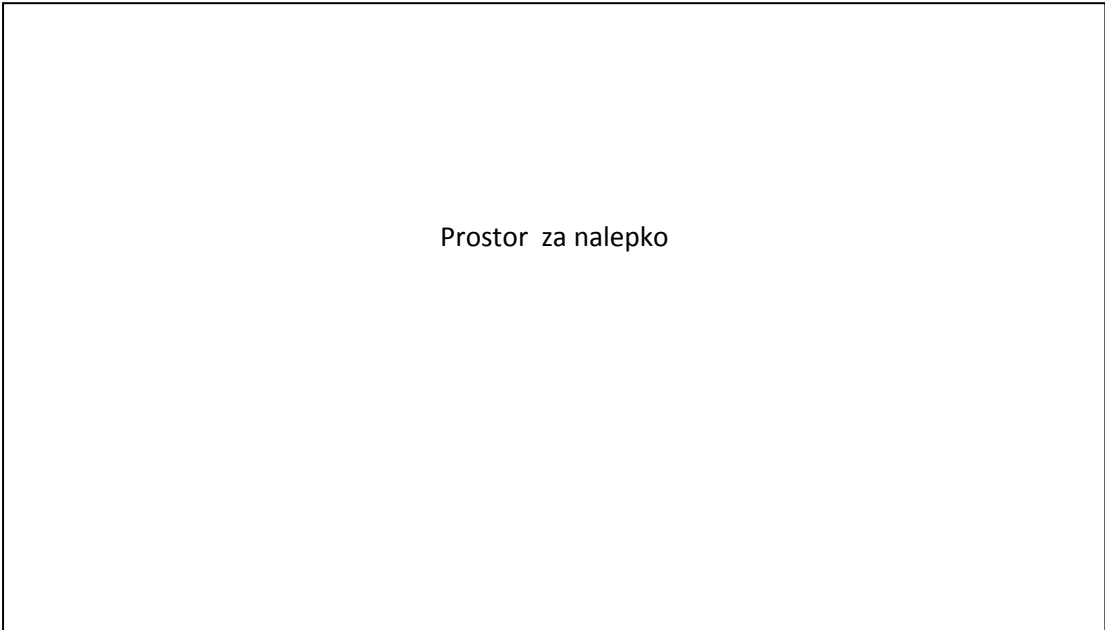
Maribor, januar 2013

»Mladi za napredek Maribora 2013«, 30. srečanje

PRIPRAVA HIBRIDNEGA OPTIČNEGA KEMIJSKEGA SENZORJA
ZA ZAZNAVANJE RAZTOPLJENEGA AMONIJAKA

Raziskovalna naloga

Področje: **Kemija in kemijska tehnologija**



Prostor za nalepko

Maribor, januar 2013

IZVLEČEK

Z raziskovalno nalogo smo želeli izdelati sol-gel optični senzor, ki bi bil specifično občutljiv za raztopljeni amonijak. V ta namen so bile preizkušene štiri kombinacije silikatnih prekurzorjev, v treh različnih razmerjih in s štirimi različnimi kolorimetričnimi indikatorji, skupaj 48 senzorskih membran. Ugotovljeno je bilo, da je membrana, ki je najbolj odzivna na raztopljeni amonijak, občutljiva na zelo nizke koncentracije in ima največji delovni obseg, membrana tipa M4 1:2 BPB, ki je kombinacija ormosilov TMOS in pH-TriMOS v razmerju 1:2, prepojena z indikatorjem bromofenol modrim. Ta membrana dosega detekcijsko mejo pri $0,967 \times 10^{-3}$ ppm, kar je nižje od 0,6 ppm, koncentracije, ki povzroča pogin sladkovodnih alg in celo nižje od 0,04 ppm, koncentracije, ki skozi daljše časovno obdobje že povzroča poškodbe na škrgah in drugih mehkih tkivih vodnih organizmov. S tem je bil osnovni cilj naloge dosežen.

Vse pripravljene membrane so bile testirane tudi na plinske vzorce, saj imajo prekurzorji, ki so sestavni deli membran, deloma hidrofobni značaj. Ugotovljeno je bilo, da membrane, razvite v tej raziskavi, dajejo zelo dobre rezultate le na vodne raztopine amonijaka. V kolikor bi z nadaljnjim raziskovalnim delom uspeli optimizirati pripravo sol-gel raztopine in s tem skrajšati odzivni čas membrane ter njeno reverzibilnost, bi takšna membrana lahko zaznavale tudi neionizirani amonijak (v plinastem agregatnem stanju), s čimer bi se bistveno razširilo področje njene uporabe.

Ključne besede: sol-gel raztopina, optične membrane, detekcija amonijaka.

Število besed: 217

Kazalo

IZVLEČEK	3
1 UVOD	7
1.1 Namen raziskovalne naloge	8
1.2 Raziskovalno vprašanje	8
1.3 Hipoteza in njena razlaga	8
2 TEORETIČNO OZADJE	9
2.1 Monitoring amonijaka in amonijev ionov v vodnih okoljih	9
2.1 Standardne metode za določanje amonijaka	11
2.2 Sol-gel metoda in optična zaznava amonijaka	12
3 PRAKTIČNO DELO	15
3.1 Zasnova poskusa	15
3.2 Priprava pufernih raztopin	15
3.3 Priprava indikatorskih raztopin	16
3.4 Priprava sol-gel raztopin	17
3.6 Priprava površine krovnega stekla za nanos sol-gel raztopine	18
3.5 Meritve	19
3.5.1 Odzivni čas in reverzibilnost	19
3.5.2 Analiza optične aktivnosti	20
4 REZULTATI	23
4.1 Optične lastnosti neimobiliziranih indikatorjev (BCP, BTB, BCG in BPB) in njihova odzivnost na spremembe pH	23
4.2 Analiza optičnih lastnosti neimobiliziranih indikatorjev za njihovo odzivnost na amonijeve ione, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$	25
4.3 Optične lastnosti imobiliziranih indikatorjev	25
4.3.1 Odzivnost membran na spremembe pH	25
4.3.2 Odzivnost membran na raztopine amonijaka, $\text{NH}_3(\text{aq})$	26
4.4 Odzivni čas in reverzibilnost membran	31
5 RAZPRAVA	33
6 ZAKLJUČEK	38
7 VIRI IN LITERATURA	39
8 PRILOGE	41

8.1 Izpeljava enačbe za določanje koncentracije neioniziranega amonijaka (NH_3) v raztopini z znano koncentracijo amonijevega iona (NH_4^+)	41
---	----

Kazalo slik

Slika 1: Dušikov cikel v vodnih ekosistemih (Aqurium Domain, 2012)	11
Slika 2: TMOS, najbolj razširjen silicijev alkoxid (Sigma Aldrich, 2012)	12
Slika 3: Membrana M3 1:1 BCP ob izpostavljenosti bazičnim hlapom amonijaka	19
Slika 4: Položaj membrane v kiveti	21
Slika 5: Komplet kivete, membrane in kanile za dodajanje ustrezne puferne raztopine	22
Slika 6: sol-gel raztopina za tip membrane M2 (opazni dve plasti)	34

Kazalo organigramov

Organigram 1: Splošna procedura za pridobivanje ormosilov (Lobnik, 2010)	14
Organigram 2: Kombinacija prekursorjev in njihova razmerja pri sestavi membran	17
Organigram 3: Priprava sol-gel raztopin z različnim prekursorji	18
Organigram 4: Postopek izvajanja spektrofotometrične meritve	21

Kazalo grafov

Graf 1: Spektralna analiza neimobiliziranega BTB v območju pH od 5 do 10.	23
Graf 2: Umeritvena krivulja za indikatorja BTB in BCP.	24
Graf 3: Umeritvena krivulja za indikatorja BCG in BPB.	24
Graf 4: Odzivnost membran tipa M1 1:1 BCG membrane , izpostavljene različnim koncentracijam amonijaka.	26
Graf 5: Odzivnost membrane tipa f M1 1:1 z imobiliziranim BCG in BPB indikatorjem na raztopine amonijaka.	26
Graf 6: Odzivnost membrane tipa M1 1:2 BPB ob izpostavljanju raztopinam amonijaka	27
Graf 7: Odgovor membrane tip M1 1:2 , imobilizirani indikatorji BCG, BPB in BCP na raztopine amonijaka (umeritvena krivulja).	28
Graf 8: Odzivnost membrane tipa M4 1:1 BPB ob izpostavitvi razt. amonijaka	28
Graf 9: Odzivnost membrane tipa M4 1:1 z imobiliziranim BCG, BPB na različne konc. amonijaka (umeritvena krivulja).	29
Graf 10: Odzivnost membrane tipa M4 1:2 BPB membrane ob izpostavitvi razt. amonijaka	29
Graf 11: Odzivnost membrane tipa M4 1:2 z imobiliziranimi BCG, BPB indikatorji na različne konc. amonijaka (umeritvena krivulja).	30

Kazalo tabel

Tabela 1: Priprava različnih pufernih raztopin.	16
Tabela 2: pH vrednosti pri katerih so se membrane pozitivno odzvale na spremembe (absorbanca je začela naraščati).	25
Tabela 3: Odzivni čas membran na spremembe pH od 3 do 11.	31
Tabela 4: Odzivnost membrane na hlape 37% HCl in 25% NH ₃ (aq).	32
Tabela 5: pKa vrednosti izbranih indikatorjev.	35
Tabela 6: Membrane primerne za detekcijo raztopljenega amonijak (označene z modro barvo).	36

Okrajšave, uporabljene v nalogi:

TMOS – tetrametoksisilan

p-TriMOS – trimetoksipropilsilan

ph-TriMOS – trimetoksifenilsilan

DiPh-DiMOS – difenildimetoksisilan

f-TriMOS - 3,3,3- trifluoropropil-trimetoksisilan

BCP – bromkrezol vijolično

BTB – bromtimol modro

BCG –bromkrezol rdeče

BPB –bromfenol modro

P – množinsko razmerje med prekursorji

R – množinsko razmerje med količino prekursorjev in količino vode

A_{\max} – najvišji absorpcijski vrh (pri λ_{\max})

λ_{\max} – valovna dolžina pri kateri je dosežena A_{\max}

1 UVOD

Amonijak, NH_3 , sodi med tiste snovi, ki so temeljnega pomena v prehranskih verigah kopenskih in vodnih organizmov, in velikokrat deluje kot osnova za sintezo številnih dušikovih spojin. Predstavlja tudi osnovno kemijsko spojino za sintezo mnogih komercialnih izdelkov, kot so zdravila, različna čistila in kozmetični izdelki. Za leto 2012 je ocena svetovne proizvodnje amonijaka okoli 198.000.000 ton (Ceresana, 2012).

Na drugi strani lahko večje količine amonijaka v okolju predstavljajo tudi nevarnost za vsa živa bitja (PubChem Substance Summary, 2009). Amonijak se zelo dobro topi v vodi in pri reakciji z vodo nastane amonijev ion (NH_4^+). Povečane koncentracije amonijevega iona v naravnem vodnem okolju so posledica komunalnega, kmetijskega in industrijskega onesnaženja. Koncentracije v podzemnih in površinskih vodah so običajno pod 0,2 mg/L, v anaerobnih pogojih podzemnih vod lahko preseže koncentracijo 3 mg/L. Koncentracija amonija v pitni vodi, ki je višja od koncentracije amonija geogenega porekla, je lahko indikator svežega organskega oziroma fekalnega onesnaženja. Toksični učinek amonija se pojavi pri izpostavljenosti nad 200 mg/kg telesne teže. Prag zaznavanja vonja v vodi je približno 1,5 mg/L. Če voda vsebuje več kot 0,2 mg/L, se po kloriranju lahko pojavita neprijeten okus in vonj, ki sta posledica nastanka dikloramina ali trikloramina, spojina, ki lahko zmanjšajo učinkovitost dezinfekcije vode, saj lahko več kot polovica klora reagira z amonijem in tako za dezinfekcijo vode ni na voljo dovolj klora.^{1,2}

Povišane koncentracije amonijaka ali amonijevega iona v organizmu lahko privedejo do resnih zdravstvenih težav, imenovanih hiperamonemija. Ta pojav je pogost tudi v primeru, ko opažamo motnje v delovanju encimov, ki so vključeni v sintezo sečnine. Amonijevi ioni so strupeni odpadki presnove pri živalih in že malo povišane koncentracije amonijaka (v ionizirani ali neionizirani obliki), lahko predstavljajo resno grožnjo zdravju. Zato je hitro odkrivanje in ugotavljanje povišanih koncentracij amonijaka izredno pomembno.

¹ Opisi indikatorskih parametrov, ki jih najdemo v pitni vodi; Pravilnik o pitni vodi, del C, indikatorski parametri, U L. RS št. 19/2004, 35/2004, 26/2006, 92/2006.

² Več o kloroaminih v knjigi: Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, Berlin, 2007

1.1 Namen raziskovalne naloge

Osnovni cilj raziskovalne naloge je priprava optične senzorske membrane, ki bi se hitro in reverzibilno odzvala na spremembe v koncentraciji neioniziranega amonijaka v vodnih raztopinah.

1.2 Raziskovalno vprašanje

Ali je membrana, ki je osnovana na sol-gel tehnologiji in prepojena s kolorimetričnim indikatorjem, primerna za hitro in zanesljivo določitev koncentracije neionizirane oblike amonijaka v vodni raztopini?

1.3 Hipoteza in njena razlaga

Organsko modificirani silikati, znani pod imenom ormosili, se v strokovni literaturi velikokrat navajajo kot nosilci, ki so primerni za detekcijo različnih analitov. Zgradba ormosila senzorske membrane je pogojena s silikatnim prekursorjem, ki ga uporabimo, postopkom njegove priprave, nosilcem na katerem je membrana ter indikatorjem, ki ga uporabimo. V nalogi bom uporabila različne kombinacije silikatnih prekursorjev, v naslednjih razmerjih: 1:1, 1:2, 1:4. Vsaka kombinacija zmesi prekursorjev bo prepojena s štirimi različnimi indikatorji, ki so občutljivi na spremembe pH v bazičnem delu lestvice. To so: bromkrezol vijolično, bromtimol modro, bromkrezolzeleno in bromfenol modro³.

Uporabnost membran bom določala preko naslednjih parametrov:

- Optične lastnosti (dovolj velik barvni preskok) in prosojnost membrane,
- Občutljivost membrane na izbrani analit, to je raztopljen amonijak,
- Spodnjo mejo detekcije, torej najnižja koncentracijo amonijaka na katero se membrana še reverzibilno odziva),

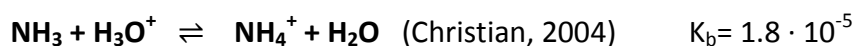
³ V nadaljevanju bomo za posamezne indikatorje uporabili naslednje okrajšave: BCP (Bromocresol Purple – bromkrezol vijolično), BTB (bromothymol Blue – bromtimol modro), BCG (Bromocresol Green- bromkrezol zeleno) and BPB (Bromophenol Blue – bromfenol modro).

- Odzivni čas, torej reverzibilnost membrane (čas, ki je potreben, da se membrana povrne v osnovno stanje),
- Možnost večkratne uporabe membrane.

2 TEORETIČNO OZADJE

2.1 Monitoring amonijaka in amonijev ionov v vodnih okoljih

Amonijak je plin, ki se dobro raztaplja v vodi in tvori bazične raztopine. V vodnih raztopinah imamo vedno ravnotežje med ionizirano in neionizirano obliko, ki ga prikazuje spodnja enačba kemijske reakcije:



V skladu z Brønsted-Lowryjevo teorijo o kislinah in bazah, so kisline snovi, ki lahko sproščajo vodikove ione, H^+ , in baze snovi, ki le te sprejemajo (Christian, 2004). V našem primeru amonijak deluje kot baza in oksonijev ion (H_3O^+) kot kislina. Konjugirana kislina amonijaka je amonijev ion in konjugirana baza oksonijevemu ionu je voda. Vzpostavi se ravnotežje, ki je pri 25°C pomaknjeno na stran nedisociirane oblike amonijaka (v levo).

V vodni raztopinah je ravnotežje odvisno še od naslednjih dejavnikov: temperature, pH in koncentracije raztopljenega kisika, slanosti, prisotnost drugih snovi, itd. Vsako povišanje pH in temperature vodnega okolja pomeni pomik ravnotežja v levo, torej višje koncentracije nedisociirane oblike amonijaka. Le-ta pa že v nizkih koncentracijah predstavlja grožnjo vodnemu življenju, ki je veliko večja od grožnje, ki jo povzroča amonijev ion, saj lahko difundira skozi biološke membrane mnogo hitreje kot nabiti delci (Canadian Environmental quality guidelines, 2010).

Amonijak lahko vstopi v vodni ekosistem na dva načina. Prvi je naraven in vključuje izločke vodnih organizmov (predvsem rib), razgradnjo organskih snovi in odpadkov ter fiksacijo dušika preko kroženja dušika v naravi (Slika 1). Drugi način je posledica industrijske in

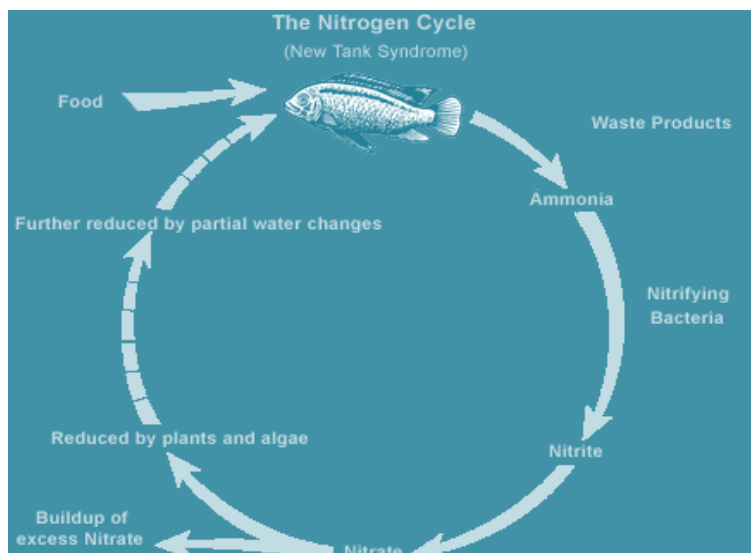
kmetijske proizvodnje, kjer se amonijak pojavlja kot odpadki v obliki emisij in odplak v proizvodnji eksploziv, rafinerij nafte, železa, umetnih gnojil in široke palete kemijske industrije. Tudi slučajna razlitja amonijaka niso tako redka. Povečanje koncentracije amonijaka v ekosistemu lahko spremeni ali uniči naravno biokemijsko ravnovesje (Canadian Environmental quality guidelines, 2010).

Ker je amonijak naravni stranski produkt presnove večine vodnih organizmov, se pogosto zgodi, da povečana količina dušikovih spojin v okolju pomeni večji prirastek, kar pomeni še več dušikovih spojin in še večje izločanje amonijaka, ki se lahko odraža v bolezenskih simptomih vodnih organizmov (Francis Floyd et al., 1996). Amonijak (NH_3) v koncentracijah 0,6 ppm (0,6 mg/L) lahko povzroči pogin sladkovodnih alg (Bretthauer, 1978), koncentracije NH_3 v območju 0,04 ppm pa povzročajo poškodbe škrg in izločal, v kolikor so živali (npr. manjše ribe) tem koncentracijam izpostavljene dalj časa (Thurston et al., 1984).

Ker so povišane koncentracije amonijaka eden izmed najpomembnejših dejavnikov, ki vplivajo na pogin vodnih organizmov in posledično na stabilnosti vodnih ekosistemov, je zelo pomembno, da se monitoringi v naravnih in umetno ustvarjenih vodnih sistemih izvajajo redno. Vsakršna prisotnost amonijaka se šteje za nenaravno in škodljivo za vodne organizme. Dejstvo je, da se amonijak v zdravih ekosistemih s pomočjo nitro bakterijske flore pretvarja v nitrate (Slika 1). To pomeni, da je v zdravem ekosistemu njegova koncentracija enaka nič (Durborow et al., 1997, Canadian Environmental quality guidelines, 2010).

Realno gledano sta v zaznavanju (detekciji) amonijaka dve težavi:

- 1) njegove koncentracije so praviloma tako nizke, da jih težko natančno izmerimo,
- 2) težko je opraviti meritve, ki vključujejo le neionizirano obliko, ne pa skupnega amonijaka ali zgolj amonijevega iona.

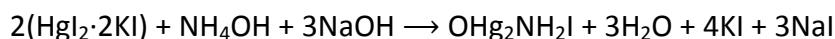


Slika 1: Dušikov cikel v vodnih ekosistemih (Aqurarium Domain, 2012)

2.1 Standardne metode za določanje amonijaka

Strokovna literatura navaja naslednje standardne metode za merjenje amonijaka v vodnih sistemih:

1) **Kolorimetrična metoda z Nesslerjevim reagentom**, kjer vzorec vode najprej destiliramo. To pomeni pretvorbo amonijevih ionov v amonijak in eliminacijo amonijaka iz vzorca, pri čemer snovi, ki lahko interferirajo z amonijakom, ostanejo v raztopini. Sledi absorpcija amonijaka in njegova ponovna pretvorba v amonijeve ione (ravnotežna reakcija). Po destilaciji dodamo Nesslerjev reagent ($\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$), ki vzorce obarva od svetlo rumene do rjave barve (odvisno od koncentracije amonijaka). Reakcijo prikazuje spodnja enačba kemijske reakcije (Clinchem, 2013):



To omogoča nadaljnjo kolorimetrično določitev celotne množine amonijaka v vzorcu. Pomagamo si z umeritveno krivuljo (WPCF, 1992; Kerri s sodel., 1992).

2) **Volumetrična metoda (titracija)**, ki prav tako zahteva predhodno destilacijo, preko katere dobimo kislno raztopino amonijaka in amonijevih ionov, ki jo nato titriramo s standardno

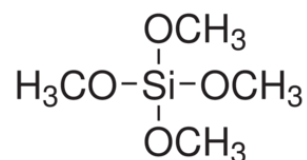
raztopino titranta v prisotnosti indikatorja do točke, kjer se pojavi svetlo vijolična barva, ki spominja na barvo sivke (WPCF, 1992; Kerri s sodel., 1992).

3) **Uporaba ion selektivnih elektrod**, ki temelji na uporabi hidrofobne membrane prepustne za plin, v našem primeru za amonijak (WPCF, 1992; Kerri s sodel., 1992).

Glede na to, da nobena od teh metod ni zasnovana na način, da bi lahko izmerili le neionizirano obliko amonijaka in ima vsaka nekaj pomanjkljivosti (preciznost, čas potreben za določitev, cena aparature), je osnovna ideja te raziskovalne naloge še toliko bolj zanimiva. Uporaba sol-gel tehnologije, ki omogoča optično spremljanje izbranega analita ne samo v laboratorijskih razmerah ampak tudi na terenu, se zdi dobra alternativa.

2.2 Sol-gel metoda in optična zaznava amonijaka

Sol-gel tehnologija je način, kako pripraviti materiale, ki so zelo sorodni steklu in jih pri sobni temperaturi lahko pripravimo iz silikatnih prekurzorjev (Slika2). Anorganska struktura silikatov se preko hidrolize in kondenzacije, ki je kislinsko ali bazno katalizirana, pretvori v ustrezen ormosil (organigram 1) (Podbielska s sodel., 2006).



Slika 2: TMOS, najbolj razširjen silicijev alkoksid (Sigma Aldrich, 2012)

Reakcijski mehanizem je v veliki meri odvisen od sestave začetne sol-gel raztopine, kar zajema:

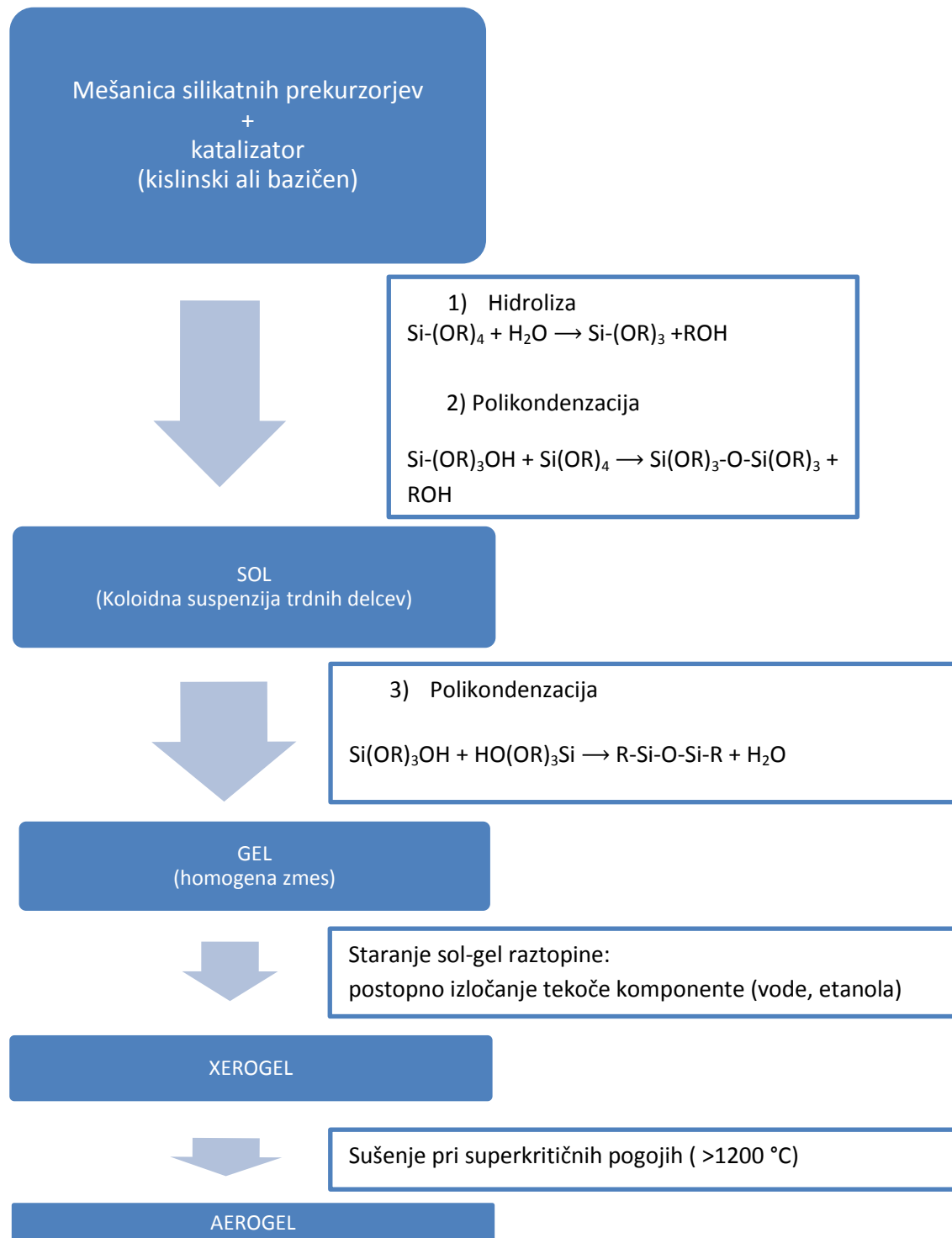
- naravo silikatnega prekurzorja,
- množinsko razmerje med različnimi silikatnimi prekurzorji in vodo ($R = \frac{n(\text{ormosil})}{n(\text{H}_2\text{O})}$),
- množinsko razmerje med ormosili (če je več različnih), znano kot $P = \frac{n(\text{ormosil 1})}{n(\text{ormosil 2})}$,
- pH raztopine,
- naravo katalizatorja,

- f) koncentracijo uporabljenih silikatov,
- g) temperaturo in
- h) prisotnost različnih primesi (npr. površinsko aktivnih snovi).

Vse to vpliva na poroznost membrane, njeno optično učinkovitost, kemijsko odpornost, mehansko stabilnost, selektivnost na izbran analit, odzivni čas, mejo detekcije in življenjsko dobo (Podbielska s sodel., 2006).

Silikatni prekurzorji so izbrani na podlagi narave analita, ki ga želimo spremljati. Če je analit plin (npr. amonijak), je potreben bolj hidrofoben prekurzor in nasprotno, če je naš analit v tekoči fazi, morajo imeti prekurzorji hidrofilno naravo (Lobnik, 2008).

Sol-gel optični kemijski senzor predstavlja miniaturno napravo, ki je sposobna pretvoriti neoptičen signal iz svojega okolja v optičnega, ki ga lahko z ustreznim detektorjem (fotodetektorjem) zaznamo. Le-ta deluje kot senzor, ki je zaradi foto občutljivega materiala v svojem matriksu sposoben zaznati želeno analite. Ker zaznava temelji na spremembi barve, se najbolj pogosto uporabljajo kolorimetrični in fluorometrični indikatorji s katerimi lahko izvajamo kolorimetrične, spektrofotometrične in fluorometrične meritve. Vsaka sprememba optičnih parametrov (npr. jakost svetlobnega toka) v zvezi s koncentracijo analita (Podbielska s sodel., 2002;. Lobnik, Wolfbeis, 1998; Lobnik s sodel., 2012), nam ob ustrezni kalibraciji instrumenta, lahko da zelo natančne podatke o koncentraciji analita v vzorcu.



Organigram 1: Postopek pridobivanja ormosilov (Lobnik, 2010)

3 PRAKTIČNO DELO

3.1 Zasnova poskusa

Za razvoj senzorja, ki bo sposoben zaznave raztopljenega amonijaka, sem preizkusila štiri različne kombinacije silikatnih prekursorjev. Vsaka kombinacija je bila pripravljena v treh različnih razmerjih (P1 = 1:1, P2 = 1:2, P3 = 1:4), in s štirimi različnimi kolorimetričnimi indikatorji (BCP, BTB, BCG in BPB). Zasnova poskusa je prikazana na organigramu 2. Tako pripravljene membrane sem spektrofotometrično testirala na njihov odziv na amonijak, ki je bil pripravljen v puferni raztopini s pH=7. Puferna raztopina s pH 7 je bila uporabljena kot simulacija naravnih vodnih ekosistemov.

3.2 Priprava pufernih raztopin

S pomočjo pufernih raztopin sem testirala:

1. Reverzibilni odziv vseh membran,
2. Odzivnost membran na spremembe pH,
3. Odzivnost na različne koncentracije amonijaka v raztopinah.

Vse puferne raztopine so bile pripravljene z mešanjem šibkih kislin in njihovih soli. Priprava je prikazana v preglednici 1. pH pripravljenih raztopin je bil natančno določen s pH metrom.

pH	Prostornina (0.15 mol/L Na ₂ HPO ₄) [mL]	Prostornina (0.075 mol/L citronska k.) [mL]	Prostornina (0.1 mol/L Na ₂ CO ₃) [mL]	Prostornina (0.05 mol/L NaHCO ₃) [mL]	Prostornina (0.2 mol/L KCl) [mL]	Prostornina (0.1 mol/L NaOH) [mL]	Prostornina (0.2 mol/L NaOH) [mL]	Prostornina (0.1 mol/L KH ₂ PO ₄) [mL]
3.0	86	104	-	-	-	-	-	-
4.0	85	94	-	-	-	-	-	-
5.0	80	71	-	-	-	-	-	-
6.0	-	-	-	-	-	15	-	110
7.0	-	-	-	-	-	330	-	500
8.0	-	-	-	-	-	43	-	50
9.0	-	-	10	90	-	-	-	-
10.0	-	-	60	46	-	-	-	-
11.0	-	-	-	53	-	26	-	-
12.0	-	-	-	-	34	-	76	-

Tabela 1: Priprava različnih pufernih raztopin.

3.3 Priprava indikatorskih raztopin

Vse indikatorske raztopine so imele identično koncentracijo, to je 10mmoldm⁻³. Uporabili smo jih za pripravo:

1. sol-gel raztopin in
2. za meritve odzivnosti neimobiliziranih indikatorjev na spremembe pH

Vse raztopine smo pripravili v 10mL merilnih bučkah. Kot topilo smo uporabili etanol. Pred izvajanjem meritev smo začetne koncentracije še 10x redčili, tako da je koncentracija posameznega indikatorja znašala 1mmoldm⁻³. V nalogi so bili uporabljeni naslednji indikatorji:

- ✓ Bromkrezol vijolično, (BCP), pK_a = 6.30
- ✓ Bromtimol modro, (BTB), pK_a = 7.30
- ✓ Bromkrezol zeleno, (BCG), pK_a = 4.90
- ✓ Bromfenol modro, (BPB), pK_a = 4.10

3.4 Priprava sol-gel raztopin

Sol-gel raztopine so bile pripravljene v razmerju 8:1 ($R = 8$); razmerje med količino silikatnih prekurzorjev in med količino vode. Uporabila sem štiri kombinacije prekurzorjev, pri čemer je bila prostornina TMOS (tetrametoksilane) je bila ves čas konstantna, prostornina drugega prekurzorja pa se je spreminjala.

Tip membrane TMOS : PhTriMOS (trimethoksifenilsilan) je dobil oznako **M1**.

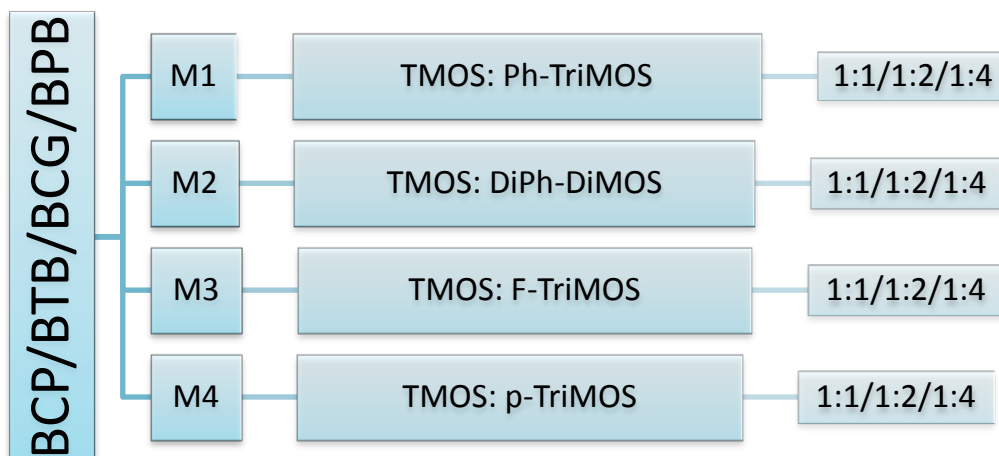
Tip membrane TMOS : DiPhDiMOS (difenildimetoksilan) je dobil oznako **M2**.

Tip membrane TMOs : FTriMOS (3,3,3-trifluoropropol-trimetoksilane) kombinacija **M3**.

Tip membrane TMOS : pTriMOS (trimetokspropilsilan) je predstavljal membrano pod oznako **M4**.

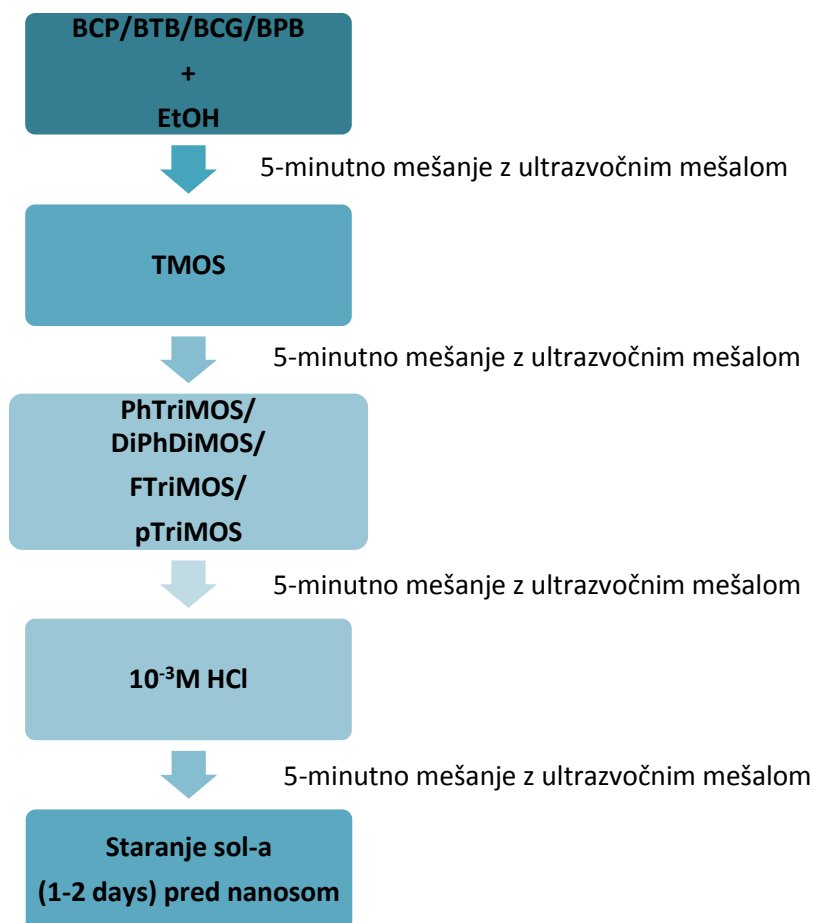
Kot že rečeno, je prostornina TMOS v vseh primerih ostala enaka, prostornine preostalih treh prekurzorjev so se spreminjale. Preučevali smo naslednja razmerja: 1:1, 1:2 in 1:4.

Za vsako preučevano kombinacijo smo preskusili vse štiri izbrane indikatorje (Organigram 1).



Organigram 2: Kombinacija prekurzorjev in njihova razmerja pri sestavi membran

Vsaki kombinaciji prekurzorjev je bila dodana enaka prostornina izbranega indikatorja. Na koncu je sledil dodatek 10^{-3} M HCl (aq) (pH=3), ki je delovala kot katalizator pri reakcijah hidrolize in kondenzacije, in je tako odgovorna za nastanek ustrezne zamrežitve vsake membrane. Vsaka sol-gel raztopina se je »starala« vsaj 24 ur preden je bila aplicirana na krovna stekelca (organigram 3).



Organigram 3: Priprava sol-gel raztopin z različnim prekurzorji

3.6 Priprava površine krovnega stekla za nanos sol-gel raztopine

Sol-gel raztopino smo nanесли na čisto in suho površino stekla, ki smo ga pred tem namočili v 96% etanol. Nanos smo izvedli s stekleno Pasteurjevo pipeto. Trudili smo se, da je bil nanos sol-gel raztopine čim tanjši in enakomeren. Tako pripravljene membrane smo nato pustili, da so se, na zraku in pri sobni temperaturi, pred prvo uporabo, posušile. Sušenje je trajalo 3-4 dni.

3.5 Meritve

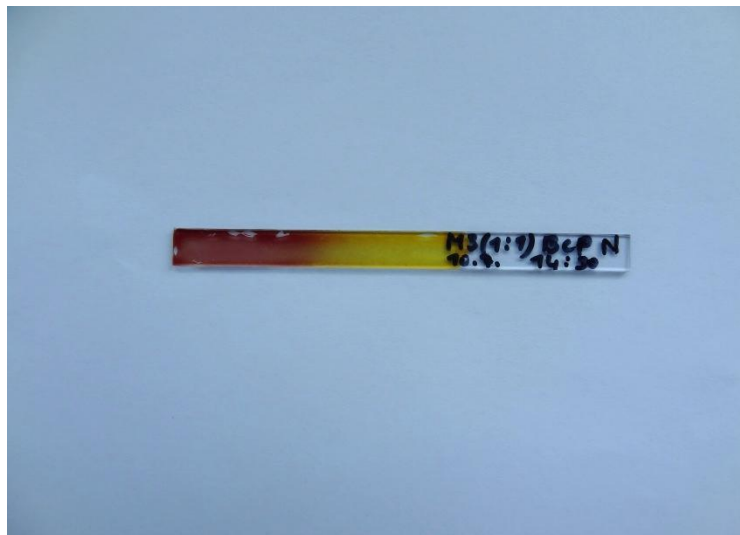
3.5.1 Odzivni čas in reverzibilnost

Vsaka od pripravljenih membran je bil testirana na njen odzivni čas in sposobnost vzpostavitve prvotnega stanja ali reverzibilnost:

- 1) v vodnem okolju.
- 2) v plinskem mediju.

Vse membrane smo najprej potopili v raztopino pH=3 in takoj zatem v raztopino pH=11, ter nato ponovno v raztopino pH=3. Merili smo čas, ki je bil potreben, da je prišlo do preskoka barve površine membrane iz kislega v bazično okolje in nato še čas, ki je bil potreben za odziv membrane iz bazičnega v kislno okolje. Prva meritve časa nam je dala podatke o odzivnosti membrane in druga podatek o sposobnostih reverzibilnih sprememb.

Nato smo vse membrane ločeno izpostavili kislim hlapom 37% HCl in takoj zatem hlapom 25% NH₃ ter spet nazaj – hlapom 37% klorovodikove kisline. Tudi tokrat so meritve časa pokazale odzivni čas (iz kislega v alkalno) ter sposobnost reverzibilne reakcije (iz alkalnega v kislno okolje).



Slika 3: Membrana M3 1:1 BCP ob izpostavljenosti bazičnim hlapom amonijaka

3.5.2 Analiza optične aktivnosti

Vsaka senzorska membrana je bila spektrofotometrično testirana za detekcijo amonijaka, NH_3 , in sicer tako, da je bila izpostavljena različnim koncentracijah NH_4Cl , raztopljenega v pufru pH 7. Te koncentracije so bile:

10^{-6} mol/L, 10^{-5} mol/L, 10^{-4} mol/L, 10^{-3} mol/L, $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, 10^{-2} mol/L, 0.05M, 0.1 mol/L, 0.2 mol/L, 0.3 mol/L, 0.4 mol/L, 0.5 mol/L.

Vodne raztopine NH_4Cl so disociirale v amonijeve ione in amonijak (ravnotežna reakcija). Dejanska koncentracija amonijaka je bila izračuna s pomočjo naslednje enačbe:

$$\log[\text{NH}_3] = \log[\text{NH}_4^+] - 2.246 \quad (4)$$

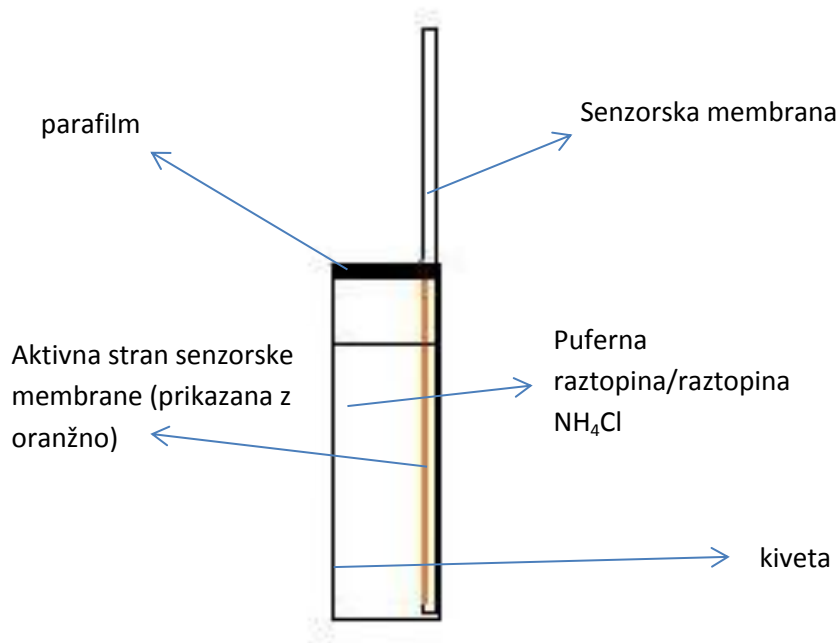
Spektrofotometrična meritev nam je pokazala koncentracije, ki jih membrana dejansko zazna. Na ta način smo dobili tudi podatke o učinkovitosti indikatorjev, ki so primerni in podatek o kakovosti njihove vključenosti v matrico membrane.

Odziv senzorskih membran na spremembe pH je bil, za membrane z vgrajenim BCP in BTB, izmerjen v območju pH od 5 do 12. Membrane z imobiliziranim BCG in BPB so bile testirane v območju pH od 3-12. Območje testiranja je bilo določeno glede na pKa posameznih indikatorjev (preglednica 5; pKa vrednosti na str. 16).

Vse senzorske membrane so bile testirane v zaporedju od najnižje do najvišje pH vrednosti, s čimer smo preprečili (nepopravljivo) poškodovanje membran zaradi obarvanosti.

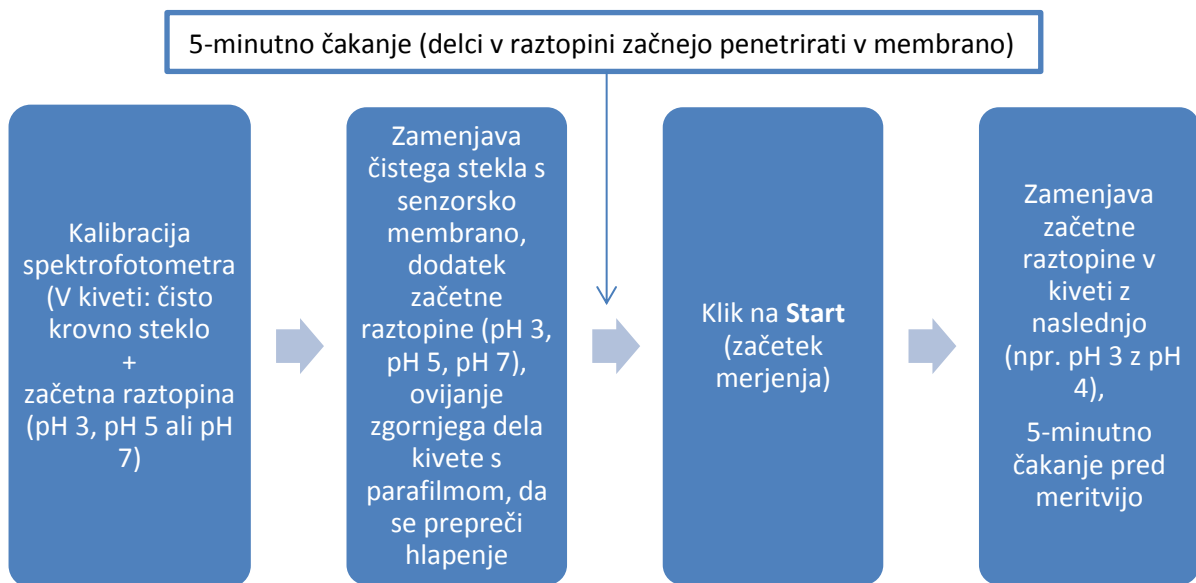
Vse spektrofotometrične meritve so bile izvajane z dvožarkovnim spektrofotometrom. Pred izvajanjem meritev je vsaka membrana bila vsaj eno uro potopljena v začetno puferno raztopino (bodisi pH=3, ali pH=5 pH). S tem smo aktivirali njeno površino. Zatem smo membrano pritrdili v notranjost kivete, kot prikazuje slika 4. Sol-gel membrana je bila v neposrednem stiku z analitom, ki smo ga preiskovali (slika 3).

⁴ Izpeljava enačbe je v prilogi.



Slika 4: Položaj membrane v kiveti

Meritve smo izvajali tako, kot kaže spodnji organigram:



Organigram 4: Postopek izvajanja spektrofotometrične meritve

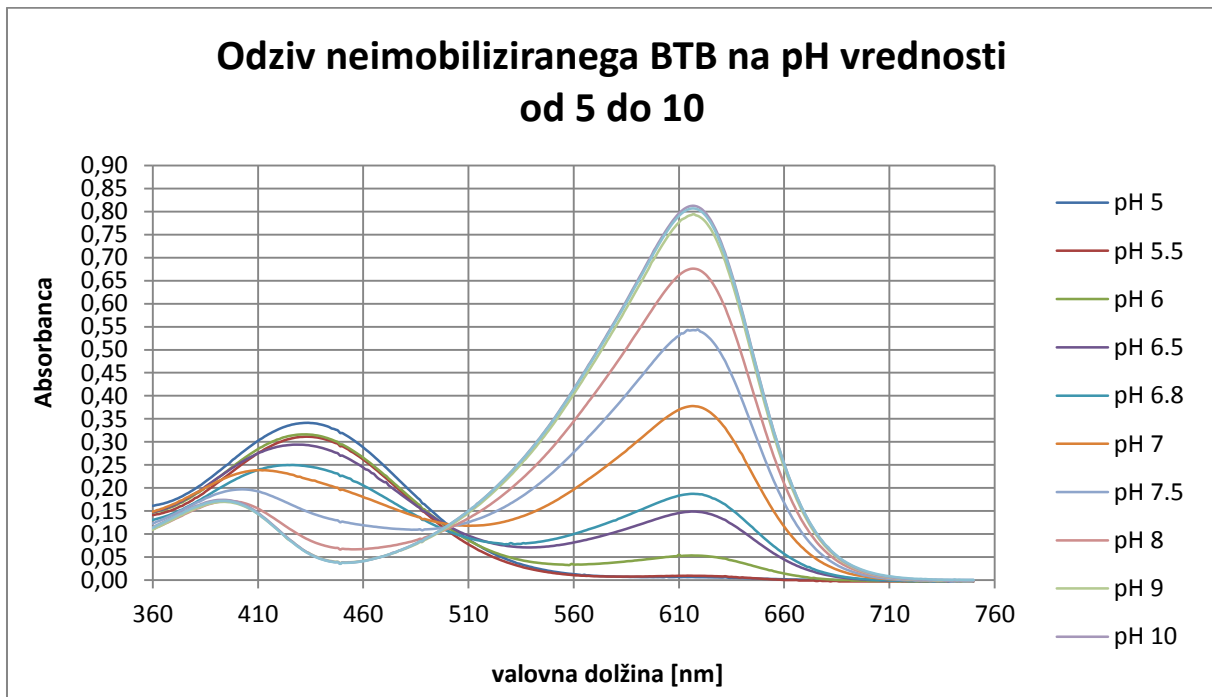


Slika 5: Komplet kivete, membrane in kanile za dodajanje ustrezne puferne raztopine

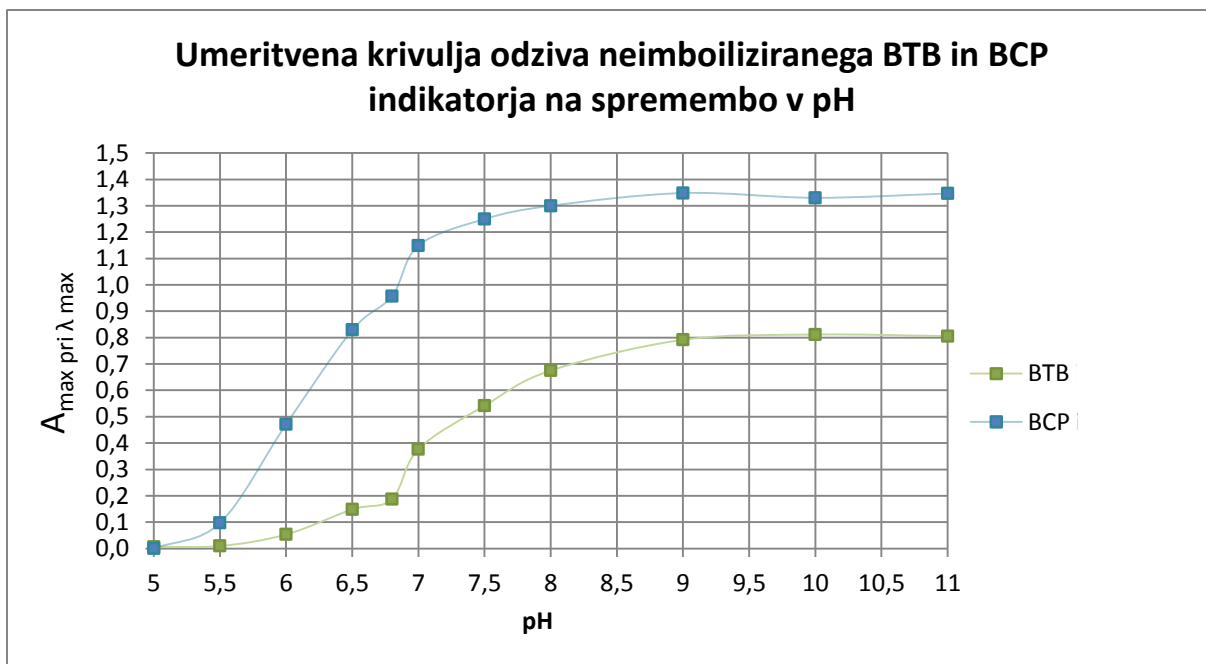
4 REZULTATI

4.1 Optične lastnosti neimobiliziranih indikatorjev (BCP, BTB, BCG in BPB) in njihova odzivnost na spremembe pH

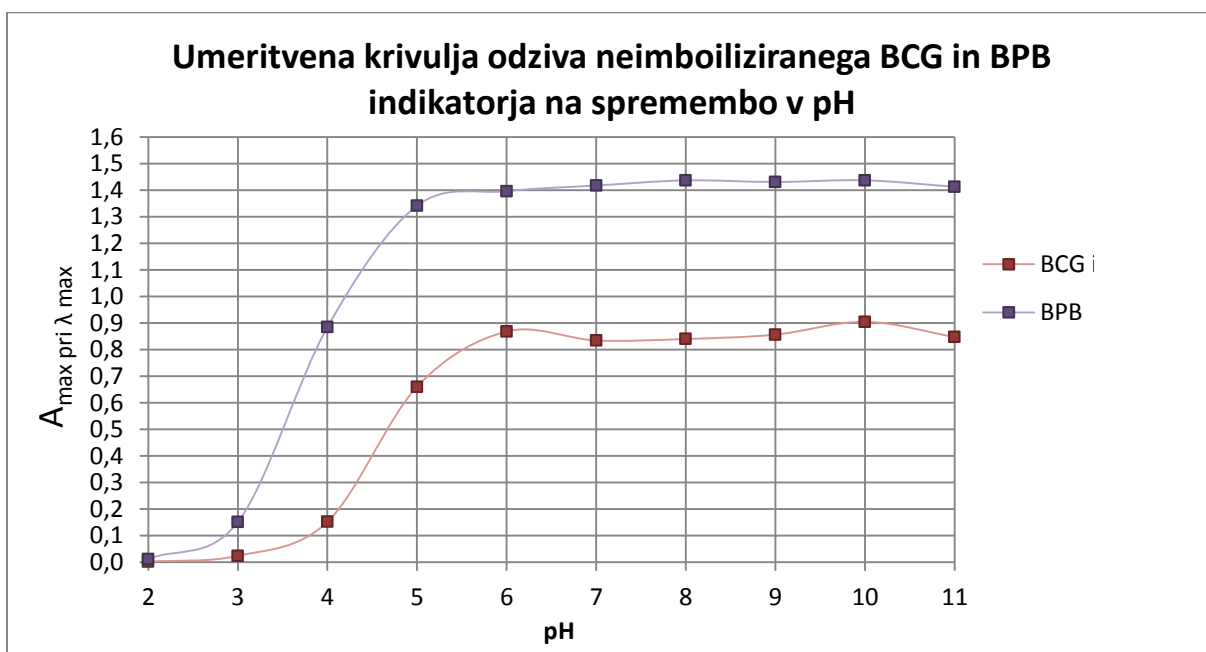
Najprej smo v različnih območjih pH izmerili absorpcijske spektre vseh uporabljenih indikatorjev. Sledil je izris umeritvene krivulje.



Graf 1: Spektralna analiza neimobiliziranega BTB v območju pH od 5 do 10.



Graf 2: Umeritvena krivulja za indikatorja BTB in BCP.



Graf 3: Umeritvena krivulja za indikatorja BCG in BPB.

4.2 Analiza optičnih lastnosti neimobiliziranih indikatorjev za njihovo odzivnost na amonijeve ione, NH₄⁺(aq)

Niti eden od uporabljenih indikatorjev ni bil odziven na raztopino amonijevega klorida, NH₄Cl (aq), v območju koncentracij od 10⁻⁶ mol/L do 0.5 mol/L.

4.3 Optične lastnosti imobiliziranih indikatorjev

4.3.1 Odzivnost membran na spremembe pH

		BCP	BTB	BCG	BPB
M1	1:1	12	-	10	7
	1:2	10	12	-	9
	1:4	10	-	x	x
M2	1:1	x	x	x	x
	1:2	x	x	x	x
	1:4	x	x	x	x
M3	1:1	9	-	10	9
	1:2	9	-	11	9
	1:4	x	-	12	10
M4	1:1	11	-	11	10
	1:2	10	-	11	9
	1:4	10	-	10	x

Tabela 2: pH vrednosti pri katerih so se membrane pozitivno odzvale na spremembe (absorbanca je začela naraščati).

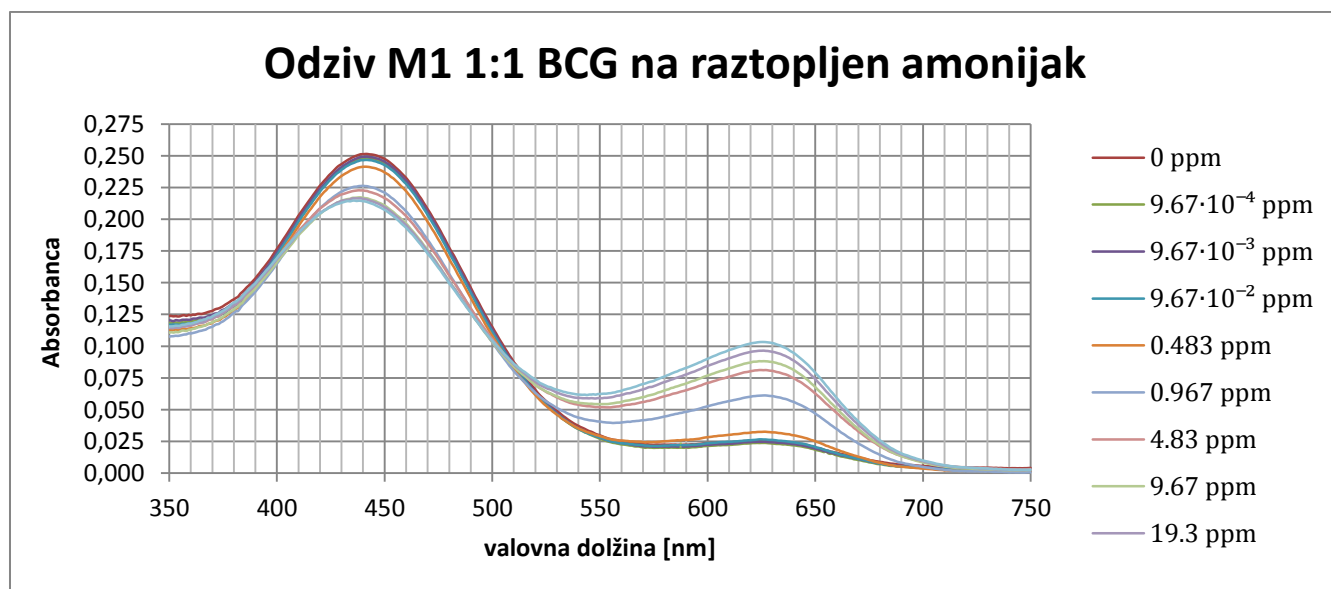
Legenda:

Senzorska membrana se ni odzivala na pH v območju merjenja (pH 5 – pH 12 z indikatorjema BCP in BTB, pH 3 – pH 12 z indikatorjema BCG, BPB).

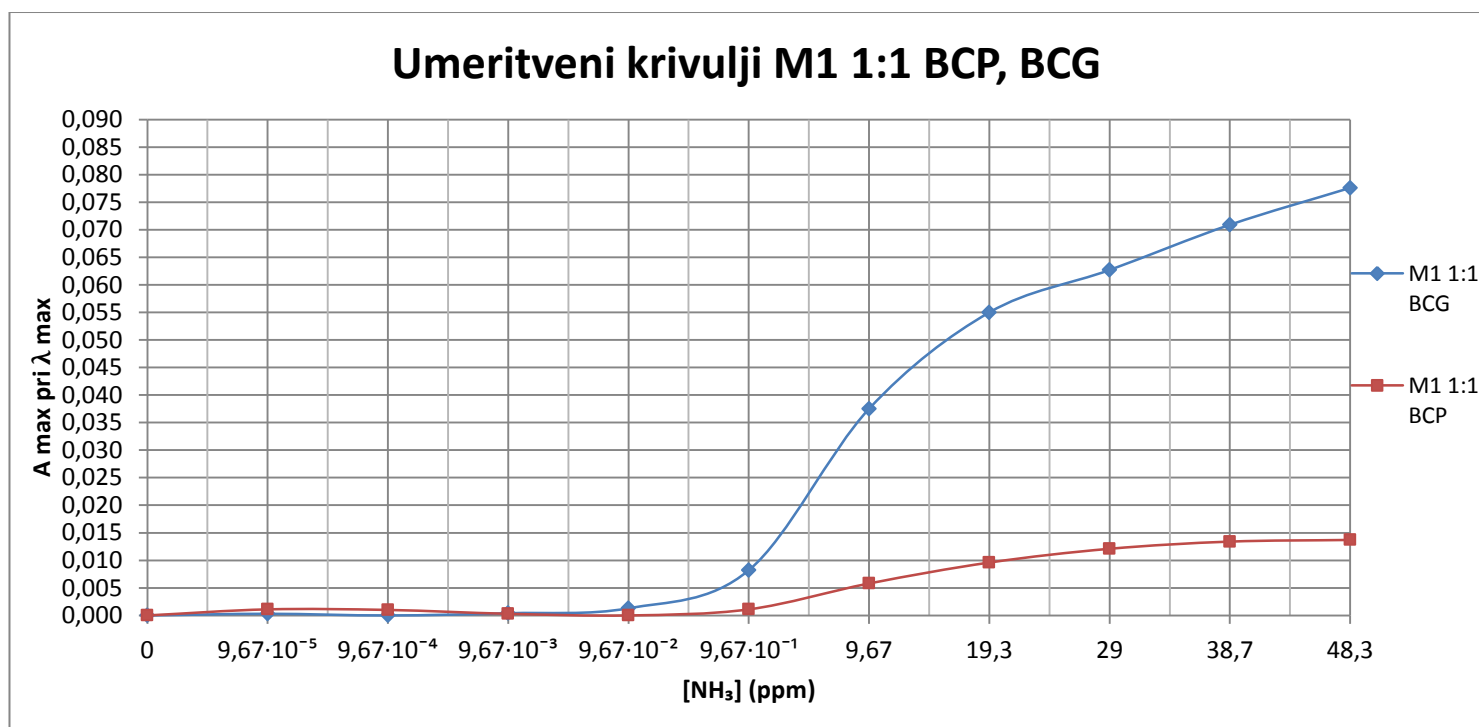
Membrane te kombinacije prekursorjev niso bile primerne za spektrofotometrično analizo: nekatere so bile povsem netransparentne, nekatere lepljive in druge neenakomerne v nanosu (zgolj delno mešanja raztopine prekursorjev).

4.3.2 Odzivnost membran na raztopine amonijaka, NH₃(aq)

V grafu 4 je izrisan spekter membrane z najboljšo odzivnostjo (glede na razmerja uporabljenih prekursorjev). Temu je sledi izris umeritvene krivulje za vse membrane z istim razmerjem na istem grafu.

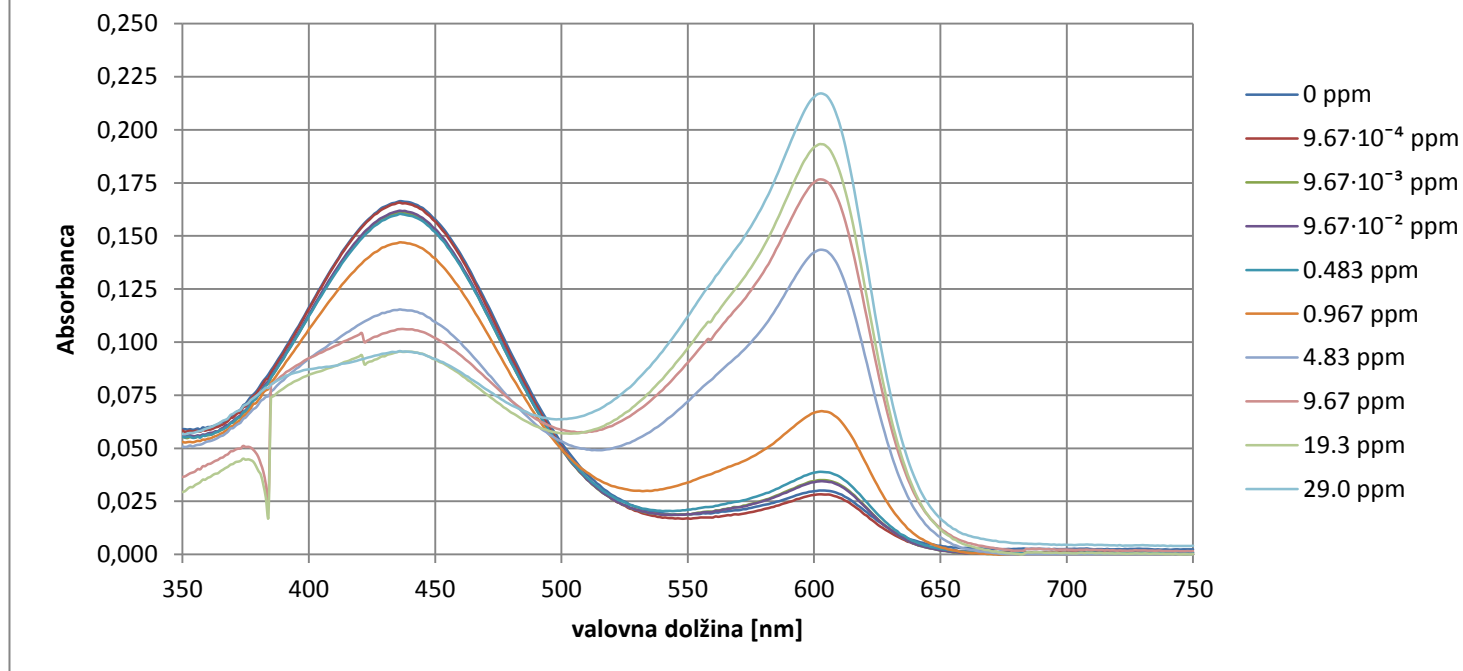


Graf 4: Odzivnost membran tipa M1 1:1 BCG membrane, izpostavljene različnim koncentracijam amonijaka



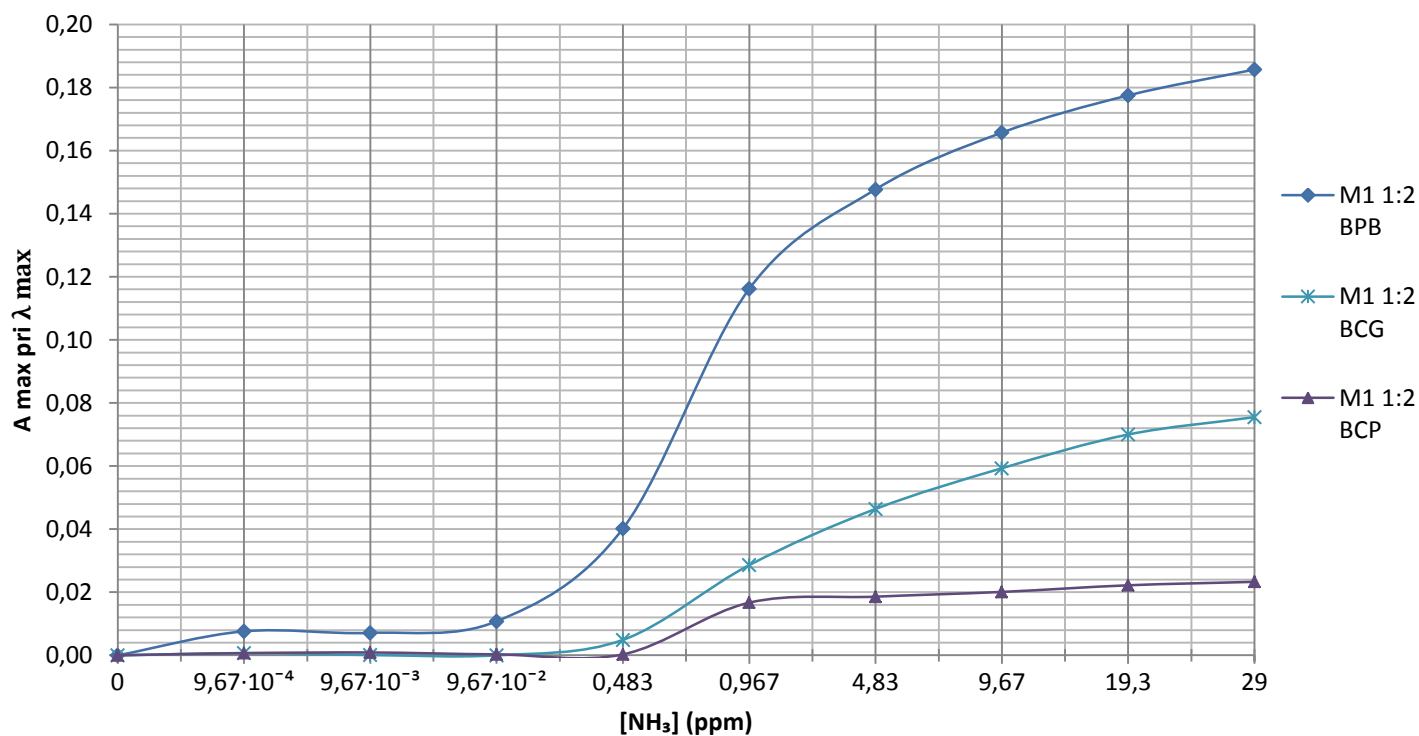
Graf 5: Odzivnost membrane tipa f M1 1:1 z imobiliziranim BCG in BPB indikatorjem na raztopine amonijaka.

Odziv M1 1:2 BPB na raztopljen amonijak



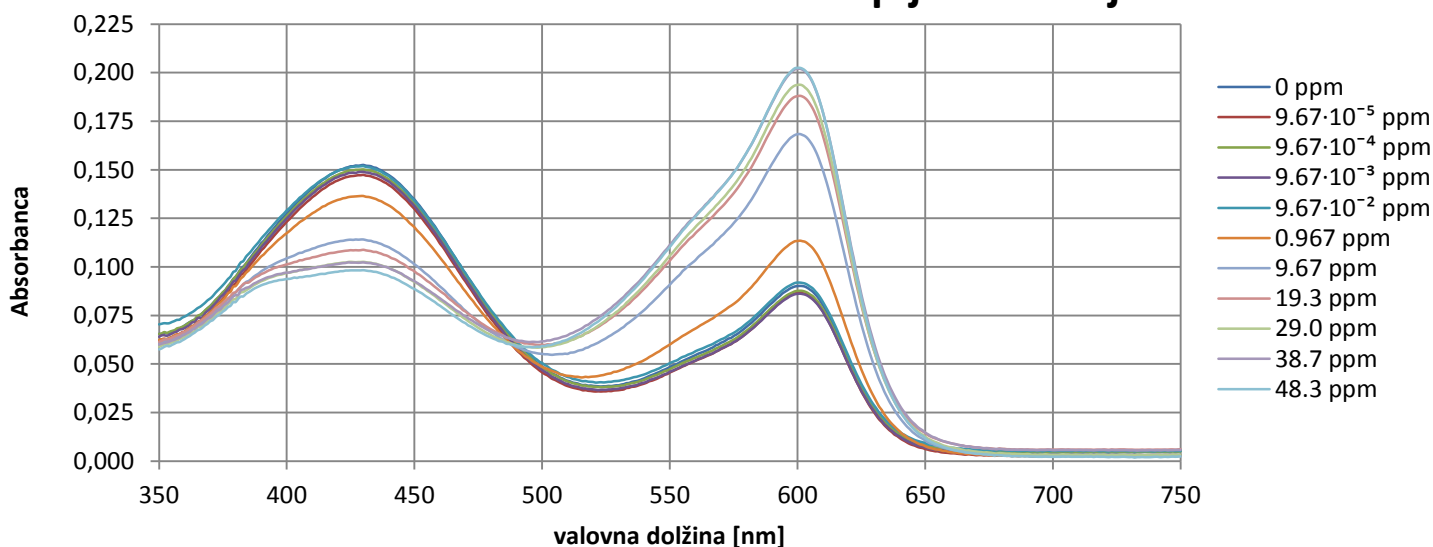
Graf 6: Odzivnost membrane tipa M1 1:2 BPB ob izpostavljanju raztopinam amonijaka

Umeritvene krivulje M1 1:2 BCP, BCG, BPB

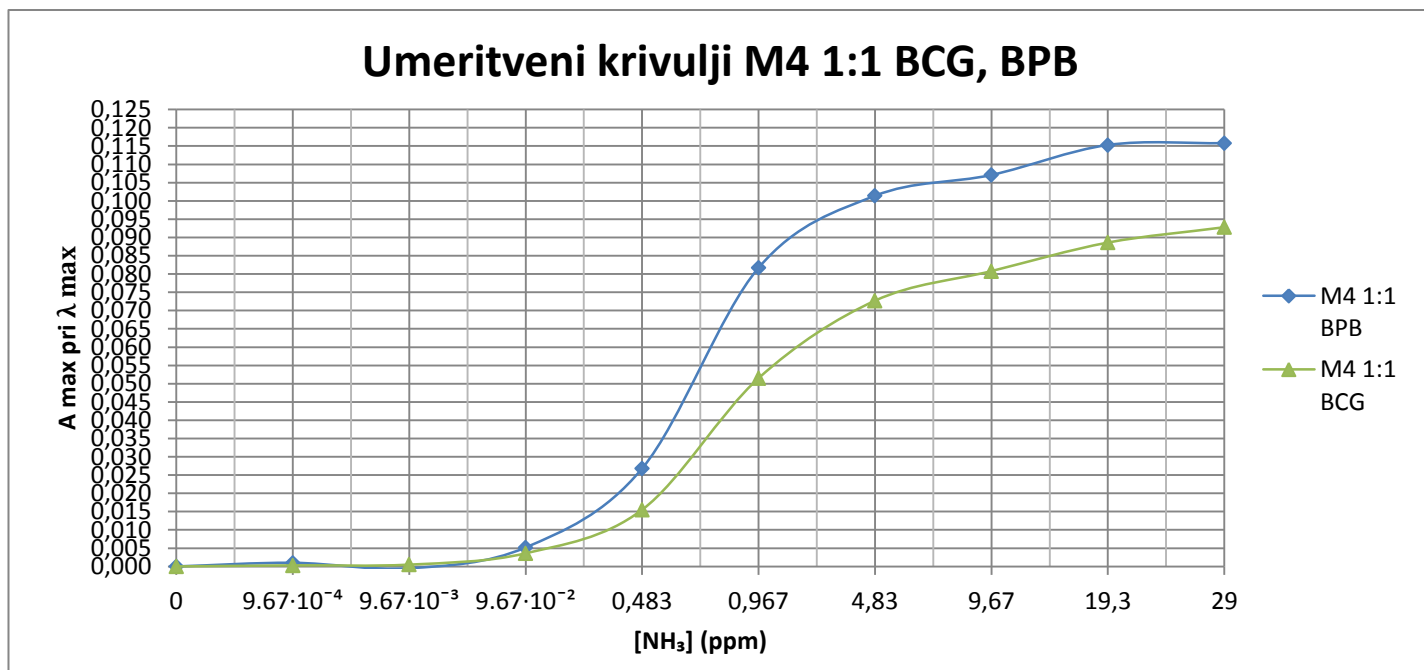


Graf 7: Odgovor membrane tip M1 1:2, imobilizirani indikatorji BCG, BPB in BCP na raztopine amonijaka (umeritvena krivulja).

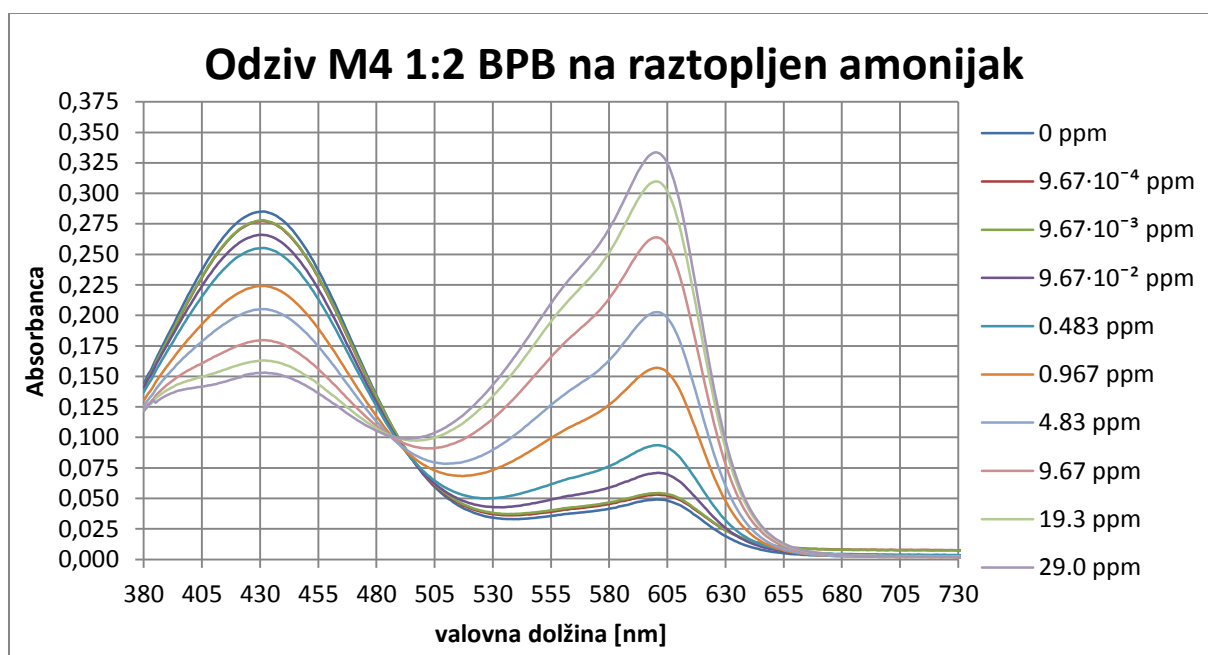
Odziv M4 1:1 BPB na raztopljen amonijak



Graf 8: Odzivnost membrane tipa M4 1:1 BPB ob izpostavitvi raztopinam amonijaka

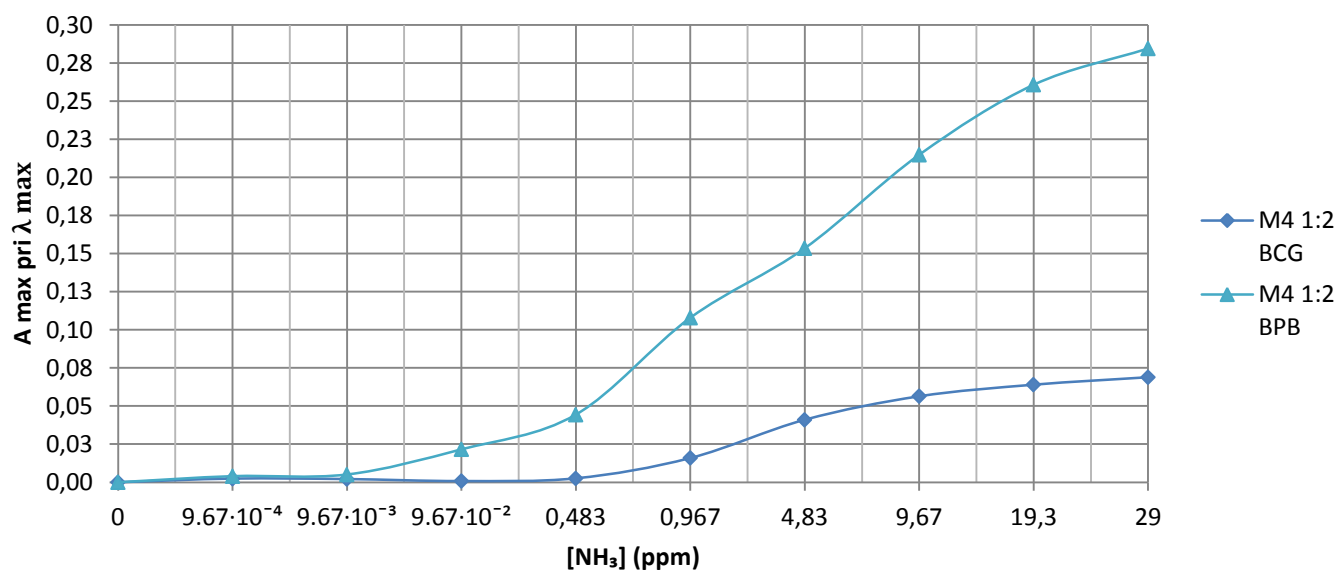


Graf 9: Odzivnost membrane tipa M4 1:1 z imobiliziranim BCG, BPB na različne konc. amonijaka (umeritvena krivulja).



Graf 10: Odzivnost membrane tipa M4 1:2 BPB membrane ob izpostavitvi raztopinam amonijaka

Umeritveni krivulji M4 1:2 BCG, BPB



Graf 11: Odzivnost membrane tipa M4 1:2 z imobiliziranimi BCG, BPB indikatorji na različne konc. amonijaka (umeritvena krivulja).

4.4 Odzivni čas in reverzibilnost membran

	P	BCP		BTB		BCG		BPB	
		Iz kislega v bazični medij	Iz bazičnega v kisli medij	Iz kislega v bazični medij	Iz bazičnega v kisli medij	Iz kislega v bazični medij	Iz bazičnega v kisli medij	Iz kislega v bazični medij	Iz bazičnega v kisli medij
M1	1:1	4 h	24 h	24 h	12h	5min	5min	10min	45 min
	1:2	X	X	X	X	60min	IR	60min	IR
	1:4	X	X	X	X	1min	15min	1min	IR
M2	1:1	30min	30min	X	X	IM	20min	IM	IR
	1:2	X	X	X	X	30min	IR	30min	IR
	1:4	X	X	X	X	X	X	X	X
M3	1:1	1h	1h	X	X	2min	2min	2min	2min
	1:2	X	X	X	X	30min	30min	20min	20min
	1:4	IM	30min	X	X	X	X	X	X
M4	1:1	X	X	X	X	IM	5min	IM	20min
	1:2	X	X	X	X	IM	20min	10min	20min
	1:4	1h	2h	1h	2h	L	L	L	L

Tabela 3: Odzivni čas membran na spremembe pH od 3 do 11.

Legenda:

IM-takojšen odziv (<1s)

IR-popolna ireverzibilnost

X-neodzivna membrana

L-lučenje/izpiranje indikatorja iz membrane in zato odzivni čas ni bilo mogoče določiti

	P	BCP		BTB		BCG		BPB	
		Iz kislega v bazični medij	Iz bazičnega v kisli medij	Iz kislega v bazični medij	Iz bazičnega v kisli medij	Iz kislega v bazični medij	Iz bazičnega v kisli medij	Iz kislega v bazični medij	Iz bazičnega v kisli medij
M1	1:1	10s	80s	X	X	IM	IR	IM	IR
	1:2	10s	10s	10s	10s	IM	50s	IM	50s
	1:4	10 s	A	10s	A	IM	IR	IM	IR
M2	1:1	IM	30s	5s	10s	IM	IR	IM	IR
	1:2	IM	30s	5s	10s	IM	IR	IM	IR
	1:4	IM	A	10s	30s	IM	IM	IM	IM
M3	1:1	IM	10s	IM	15s	IM	IR	IM	IR
	1:2	IM	IM	IM	50s	IM	IR	IM	IR
	1:4	IM	IM	IM	20s	IM	IR	IM	IR
M4	1:1	IM	180s	IM	180s	IM	20s	IM	IR
	1:2	IM	180s	IM	10s	IM	20s	IM	5s
	1:4	IM	30s	IM	10s	IM	IR	IM	10s

Tabela 4: Odzivnost membrane na hlape 37% HCl in 25% NH₃(aq).

Legenda:

A - odziv membrane na zraku (preden je bila prenesena nad drug medij) (<1s)

IM - takojšen odziv membrane (<1s)

IR - ireverzibilna membrana

X - membrana brez vsakršnega odziva

5 RAZPRAVA

Osnovni namen raziskave je bil razvoj optične membrane, ki je odzivna na spremembe koncentracij v vodi raztopljenega amonijaka. Lastnosti membran so bile preučevane z vidika:

- a) optične ustreznosti (prosojnosti),
- b) občutljivosti membrane na izbrani analit, to je vodno raztopino amonijaka,
- c) mejo detekcije (najnižje koncentracija analita, kjer membrana vedno pokaže zadovoljivo odzivnost)
- d) odzivnega časa membrane in
- e) reverzibilnosti (lastnosti membrane, da se po izpostavitvi v različnih okoljih, čim hitreje povrne prvotno stanje).

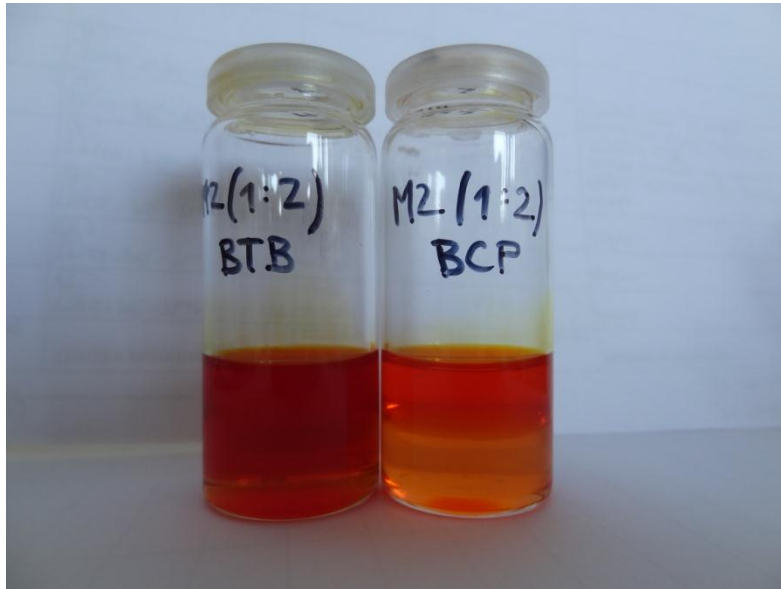
S spreminjanjem prekurzorjev, razmerij med njimi (oznaka P) in uporabo različnih kolorimetričnih indikatorjev, smo pripravili 48 vrst sol-gel membran. Ker je eden od pogojev za uspešno izvedbo spektrofotometrične meritve prosojnost (transparentnost) membrane, so bile vse membrane tipa M2 takoj po njihovi pripravi izključene iz optične analize. M2 sol-gel membrane (kombinacija TMOS in DiPh-Dimos) so bile motne, njihova površina je tudi po nekaj dneh sušenja ostala lepljiva in nanos zelo neenakomeren. Tudi za membrane s P razmerjem 1:4 (M1 1:4 BCP, BTB, BCG in BPB, M3 1:4 BCP, BTB, BCG in BPB) velja enako. Zaradi motnosti membran in neenakomernih nanosov so bile iz spektralne analize izločene in neuporabne za nadaljnjo preiskavo.

Pri membranah tipa M4 1:4 BCG in M4 1:4 BPB se je izkazalo, da je izpiranje indikatorja preveliko in zato meritve odzivnosti na analit niso bile mogoče.

Membrane prepojene/imobilizirane z indikatorjem bromtimol modro (BTB) so bile neuporabne zaradi tega, ker se indikator sploh ni odzival na spremembe koncentracije amonijaka (velja za vsa preučevana koncentracijska območja)

Zaradi tega je bilo med izvajanjem poskusov vloženo veliko napora v izboljšanje strukture gel-sol membrane. Predvidevali smo, da je motnost posledica nehomogenosti raztopine ter neustrezne /neželene zamrežitve. V ta namen smo raztopini HCl, ki je igrala vlogo katalizatorja, znižali pH na ena in povečali količine etanola kot topila. V prvi vrsti smo želeli

znižati hidrofobnost same membrane in s tem omogočiti boljše mešanje obeh uporabljenih prekurzorjev. Vendar nam to na ta način ni uspelo, kar je razvidno tudi iz slike 6. Med obema raztopinama prekurzorjev je opazna ločitvena plast.



Slika 6: sol-gel raztopina za tip membrane M2 (opazni dve plasti)

Odzivnost izbranih indikatorjev pred imobilizacijo v sol-gel raztopino in po njej, na pH raztopin amonjaka, smo izmerili s pomočjo spektrofotometra. Želeli smo ugotoviti razlike v odzivnosti in seveda primernost izbranih indikatorjev. Vsi štiri indikatorji (BCP, BTB, BCG, BPB) so bili odzivni na spremembe pH. Odziv je bil določen preko naraščanja absorbance pri izbrani valovni dolžini v enem delu spektra in s padanjem absorbance v drugem delu spektra. Naraščanje in padanje absorbance je povezano s specifičnimi valovnimi dolžinami tistega dela elektromagnetnega valovanja, kje imajo posamezni indikatorji svoje absorpcijske maksimume (λ_{max}) in vidimo komplementarne barve. Vrh absorpcijskega pika se spreminja s spreminjanjem pH. Najvišje vrednosti absorbance pri določeni valovni dolžini (ob dodajanju puferskih raztopin) so bile združene in prikazane v t.i. umeritveni krivulji (graf 3, graf 4). Iz dobljenih umeritvenih krivulj lahko zaključimo naslednje:

1. Mejo detekcije predstavlja točka (določena koncentracija) pri kateri se umeritvena krivulja začne dvigovati (absorbance naraste);

2. Delovno območje senzorja predstavlja tisti del umeritvene krivulje, ki se da opisati z navadno linearno funkcijo; to pomeni, da je koncentracija analita direktno proporcionalna (sorazmerna) odzivnosti indikatorja v membrani in s tem odzivnosti membrane.

Indikatorske raztopine, velja tako za BCP kot BTB (graf 3), sta odzivnost pokazali pri pH 5 in dosegli točko nasičenosti (točka, kjer se naraščanje absorbance ustavi) pri pH 9; to je bilo pričakovano, saj imata oba indikatorja zelo podobne pKa vrednosti (tabela 5).

Indikatorske raztopine z BCG in BPB so se začele odzivati že pri pH 2 in dosegle točko nasičenosti pri pH 6 oziroma pH 5, kar ustreza njihovim vrednostim pKa (tabela 5). Med izbranimi indikatorji ni bilo nobenega, ki bi se odzival na vsa izbrana konc. območja, torej od 10^{-6} do 0.5 mol dm^{-3}).

Indicator	pK_a
BCP	6.30
BTB	7.30
BCG	4.90
BPB	4.10

Tabela 5: pKa vrednosti izbranih indikatorjev

Za vsako izvedeno meritev je bilo izvedenih več vzporednih meritev (membran iz iste serije). Vse membrane smo najprej spektrofotometrično preizkusili na njihov odziv na spremembe pH. Vse membrane, razen ene, to je membrana z oznako M1 1:1 BPB, so bile neodzivne, kar pomeni, da ni prišlo do sprememb v spektru oz. sprememb v absorbanci. To je bil dober znak, saj to pomeni, da so vse kasnejše meritve bile natančne in so vse zabeležene spremembe v absorbanci bile dejansko posledica spremembe koncentracija amonijaka in ne česa drugega. Membrana M1 1:1 BPB je zaradi tega bila izločena iz nadaljnjih raziskav.

Zaključimo lahko, da je bila imobilizacija indikatorjev v (preostale) matrike membran uspešna; še posebej veseli dejstvo, da se neimobilizirana indikatorja BTB in BCP odzivata na pH=7, v imobilizirani obliki pa te odzivnosti ni več.

Preizkus optičnih lastnosti membran na njihov odziv na raztopljen amonijak je pokazal, da se membrane tipa M4 1:1 BCP, M4 1:2 BCP in M4 1:4 BCP ne odzivajo na raztopljen amonijak. Enako velja za membrane, v katerih je kot indikator nastopal BTB. Zaključili smo lahko, da so

samo membrane, ki so v tabeli 6 označene z modro barvo, primerne za meritve raztopljenega amonijaka.

	P	BCP	BTB	BCG	BPB			
M1	1:1		Neodzivno na raztopljen amonijak					
	1:2							
	1:4	Neprimerno za optično analizo		Neprimerno za optično analizo				
M2	1:1	Neprimerno za optično analizo		Neodzivno na raztopljen amonijak	Neprimerno za optično analizo			
	1:2							
	1:4							
M3	1:1				Neodzivno na raztopljen amonijak			
	1:2							
	1:4	Neprimerno za optično analizo				Neprimerno za optično analizo		
M4	1:1	Neodzivno na raztopljen amonijak				Neodzivno na raztopljen amonijak		
	1:2							
	1:4						Izpiranje indikatorja	

Tabela 6: Membrane primerne za detekcijo raztopljenega amonijak (označene z modro barvo)

Najnižja meja detekcije je bila dosežena pri koncentraciji $9.67 \cdot 10^{-3}$ ppm. To odzivnost so dosegle membrane tipa M4 1:1 BCG, M4 1:1 BPB in M4 1:2 BPB. Kot zelo učinkovita se je izkazala membrana pod oznako M4 1:2 BPB, ki ima veliko odzivnost in zelo dobro delovno področje, kjer točke zasičenosti v preučevanih koncentracijah amonijaka sploh še nismo dosegli.

Membrane tipa M1 1:1 BCG in M1 1:2 BPB so dosegle detekcijsko mejo pri $9.67 \cdot 10^{-2}$ ppm, membrane tipa M1 1:2 BCP, M1 1:2 BCG in M4 1:2 BCG pa pri koncentraciji 0.483 ppm. Meja detekcije za membrane tipa M1 1:1 BCP je bila dosežena pri 0.967 ppm. Zaključimo lahko, da so vse membrane z imobiliziranim BCG, kot indikatorjem, pokazale mnogo boljšo odzivnost na raztopljeni amonijak, kot membrane, kjer smo kot indikator uporabili BCP.

Kar se tiče odzivnega časa in reverzibilnosti, membrane z impregniranim BCP in BTB indikatorjem sploh ne kažejo vidnega odziva pri izpostavljenosti bazični ali kisli puforni raztopini, z izjemo membran tipa M1 1:1 BCP in BTB, M2 1:1 BCP, M3 1:4 BCP in M1 1:4 BCP in BTB, ki so se reverzibilno odzivale po nekaj urah izpostavljenosti (Tabela 3). Pri izpostavljenosti kislim in bazičnim hlapom kažejo membrane z impregniranim BCP indikatorjem takojšen odziv in so reverzibilne v času 30 sekund, z izjemo membran tipa M1 1:1 BCP, M4 1:1 BCP in M4 1:2 BCP, ki za povrnitev v prejšnje barvno stanje potrebujejo med 80 in 180 sekund. Takojšen odziv ali vsaj odziv po 5-10 sekundah kažejo membrane z

impregniranim BTB indikatorjem in so reverzibilne v manj kot 30 sekundah, z izjemo membrane tipa M4 1:1 BTB, ki je reverzibilna v 180 sekundah in membrane M1 1:1 BTB, ki ni odzivna ne kisle ne na bazične hlapne.

Membrane z impregniranima BCG in BPB indikatorjema kažejo takojšen odziv pri izpostavitvi kislim in bazičnim hlapom, a so za tem ireverzibilno obarvane, izjema so membrane tipa M1 1:1 BCG in BPB, M2 1:4 BCG in BPB, M4 1:2 BCG in BPB in M4 1:4 BPB, ki so reverzibilno odzovejo v manj kot 50 sekundah. Kljub temu, da so membrane z impregniranima BCG in BPB indikatorjema v splošnem ireverzibilno obarvane pri izpostavitvi hlapom, se vrnejo v svoje začetno stanje, če jih pustimo na zraku in to v manj kot eni uri.

Ko so membrane z impregniranima BCG in BPB indikatorjema izpostavljene bazični ali kisli raztopini, se različno odzivajo. Pri nekaterih je odziv takojšen (M2 1:1 BCG, M4 1:1 BCG in BPB, M4 1:2 BCG) in so tudi reverzibilne v manj kot 20 minutah. Pri drugih (M2 1:4 BCG in BPB, M3 1:4 BCG in BPB) odziva tudi pri 48-urni izpostavljenosti ni bilo. V splošnem kažejo membrane z impregniranima BCP in BTB indikatorjema boljšo reverzibilnost v plinskem mediju, membrane z impregniranima BCG in BPB indikatorjema pa v vodnem mediju (Tabela 3, Tabela 4).

6 ZAKLJUČEK

V okviru te raziskovalne naloge je bilo ustvarjenih 48 različnih vrst senzorskih membran. Najbolj odzivna med njimi, v smislu najnižje detekcijske meje, največje intenzitete absorbanca in najobsežnejšega delovnega območja, je membrana tipa **M4 1:2 BPB**, ki je kombinacija silikatnih prekurzorjev **TMOS in Ph-TriMOS** v razmerju **P= 1:2** z impregniranim **bromofenol modrim indikatorjem**. Ta membrana je skupaj z nekaterimi drugimi (M4 1:1 BCG, M4 1:1 BPB) dosegla detekcijsko mejo $0.967 \cdot 10^{-3}$ ppm, kar je nižje od koncentracije 0.6 ppm, ki povzroča smrtnost sladkovodnih alg in prav tako nižje od koncentracije 0.04 ppm, ki preko daljših časovnih obdobj povzroča poškodbe škržnega in ledvičnega tkiva pri vodnih organizmih.

Senzorske membrane, ki so bile razvite, smo testirali tudi na analite v plinski fazi, glede na to, da je narava silikatnih prekurzorjev, ki so bili uporabljeni, močno hidrofobna. Ugotovljeno je bilo, da imajo membrane z impregniranimi BCP in BTB indikatorjema boljšo reverzibilnost v plinskem mediju, membrane z impregniranimi BCG in BPB indikatorjema pa v vodnem mediju (Tabela 3, Tabela 4). Zato menim, da bi za izboljšanje natančnosti meritev bilo smiselno še bolj optimizirati pogoje priprave sol-gel raztopin, saj smo v celi seriji poskusov (membrane z oznako M2) dobili neuporabne, motne membrane, katerih nanosi niso bili enakomerni ali pa je med izvajanjem meritve optične aktivnosti prišlo do izpiranja indikatorjev. Z optimizacijo sestave so-gel raztopine bi vplivali tako na odzivni čas kot reverzibilnost membran.

Zaključim lahko, da ima sol-gel tehnologija in uporaba tovrstnih senzorskih membran velik potencial v analitski kemiji. Detekcija amonijaka v vodnem mediju z membrano tipa **M4 1:2 BPB** je hitra in natančna ter omogoča zaznavanje izjemno nizkih koncentracij amonijaka.

7 VIRI IN LITERATURA

AWWA, APHA, WPCF (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition. Washington D. C. :Water Pollution Control Federation.

Bretthauer, R. (1978). Some ecological limits of tolerance to *Ochromonas sociabilis*. VIVL 20(3); 1850-1854.

Canadian Environmental Quality Guidelines (2010). Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life (Publication No. 1299). Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment.

Ceresana, Market Study Ammonia. Retrieved from: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/ammonia/> (07.11.2012)

Durborow, R. M., Crosby, D. M., Brunson M. W. (1997). Ammonia in Fish Ponds (SRAC Publication No. 463). Southern Regional Aquaculture Center.

Francis-Floyd, R., Watson, C., Petty, D., Pouder, D. B. (1996). Ammonia in Aquatic Systems. University of Florida.

Kerri, K. et al. (1992). Operation of Wastewater Treatment Plants. Sacramento: University of California.

Lobnik, A., Turel, M., Korent Urek Š. (2012). Optical chemical sensors: Design and Applications. A chapter in book Advances in Chemical Sensors, doi: 10.5772/31534, InTech, dosegljivo na URL: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-chemical-sensors/optical-chemical-sensors-design-and-applications> (11.11.2012)

Lobnik, A., Wolfbeis, O. S. (1998). Sol-gel based optical sensor for dissolved ammonia. Sensors And Actuators B: Chemical, 51, 203-207.

Nessler's reaction with Ammonia, dosegljivo na URL: <http://www.clinchem.org/content/9/4/417.full.pdf> (27.01.2013)

Nitrogen cycle, dosegljivo na URL: <http://www.aquariumdomain.com/images/nitrogenCycle.gif> (09.11.2012)

Podbielska, H. Et al. (2006). Sol-gels for optical sensors. Netherlands: Springer.

PubChem Substance Summary, 2009, dosegljivo na URL:

http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?sid=126522978&loc=es_rss

(07.07.2009)

Scorsone, E., Christie, S., Persaud, K. C. (2003). Fibre-optic evanescent sensing of gaseous ammonia with two forms of a new near-infrared dye in comparison to phenol red. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 90, 37-45. Doi:10.101/S0925-4005(03)00019-4

Thurston, R. V., Chakoumakos, C., Russo, C. R (1981). Effect of fluctuating exposures on the acute toxicity of ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) and cutthroat trout (*S. clarki*). *Water Res.* 15: 911-917.

TMOS formula, dosegljivo na URL:

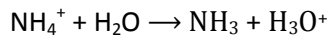
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/679259?lang=en®ion=SI#>

(09.11.2012)

Tyszkiewicz, C., Karasiński, P., Rogoziński, R. (2010). Sol-Gel Derived Sensitive Films for Ammonia Sensors. *Acta Physica Polonica A*, 118, 1262-1266.

8 PRILOGE

8.1 Izpeljava enačbe za določanje koncentracije neioniziranega amonijaka (NH₃) v raztopini z znano koncentracijo amonijevega iona (NH₄⁺)



Pri 25°C ima amonijev ion (NH₄⁺) pK_a = 9.246

pH raztopine NH₄Cl je imel pri tej raziskavi pH = 7 (sol je bila raztopljena v pufru z pH 7)

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad /: [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Vpeljemo logaritme:

$$\log \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\log K_a - \log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log [\text{NH}_3] - \log [\text{NH}_4^+]$$

Glede na definicije preuredimo enačbo:

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$-\text{p}K_a + \text{pH} = \log [\text{NH}_3] - \log [\text{NH}_4^+]$$

$$\log [\text{NH}_3] = \log [\text{NH}_4^+] - \text{p}K_a + \text{pH}$$

$$\log [\text{NH}_3] = \log [\text{NH}_4^+] - 9.246 + 7$$

$$\log [\text{NH}_3] = \log [\text{NH}_4^+] - 2.246$$