

УДК 681.586.33:535.37

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

© А.А. Евстапов, В.Е. Курочкин, Д.О. Муравьев

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 1 апреля 1999 г.

Изучены некоторые оптические и кислородочувствительные свойства флуоресцентного полипиридинового комплекса  $Ru(bpy)_3^{2+}$  иммобилизованного в пористую стеклянную матрицу по методу В.И. Земского. Показано влияние концентрации комплексов в матрице на интенсивность флуоресценции и степень тушения комплексов рутения кислородом. Выявлено, что при толщине матрицы 0,5 мм и концентрации комплексов в ней  $1 \cdot 10^{-3}$  М чувствительный элемент имеет наиболее высокую интенсивность сигнала и степень тушения кислородом. Получено, что при использовании модифицированной формы уравнения Штерна – Фольмера достигнута наилучшая точность аппроксимации кривых тушения флуоресценции. Обсуждено влияние толщины чувствительного элемента на интенсивность флуоресценции и отклик сенсора.

### ВВЕДЕНИЕ

Концентрация кислорода – один из наиболее часто измеряемых параметров при мониторинге окружающей среды и при контроле ряда технологических процессов (в том числе в пищевой промышленности). В последнее время широкое распространение получил оптический метод регистрации кислорода, основанный на тушении кислородом люминесценции различных химических веществ, таких как органические красители [1-3], полициклические ароматические углеводороды [4, 5] и переходные металлоорганические комплексы [6-14].

Флуоресцентные индикаторные комплексы по определенной технологии внедряются в твердотельные матрицы, образуя тем самым чувствительные элементы (ЧЭ), реагирующие на молекулы кислорода. В качестве матриц используются различные полимеры (полистирол, поливинилацетат и др.), силиконовые гели, прессованные порошки (кварц, кремний), целлюлоза. Матрица для оптических сенсоров должна быть прозрачной в видимом спектральном диапазоне, проницаемой для кислорода и достаточно однородной по свойствам. Параметры матрицы, такие как ее размеры и количество флуоресцентных комплексов, внедренных в ЧЭ, выбираются с учетом конкретной оптической схемы и типа используемого красителя. Оптические и другие свойства ЧЭ в значительной степени зависят от технологии обработки материала матрицы и способе внедрения флуорофора.

Число флуорофоров пригодных для регистрации кислорода ограничено из-за предъявляемых к ним специфических требований по фотостабильности, высокому квантовому выходу, необходимо-

сти сильного тушения кислородом, большой величине молярного поглощения и хорошей растворимости в адсорбирующей матрице. Наиболее часто при создании малогабаритных кислородных газоанализаторов в качестве индикаторных комплексов, внедряемых в твердотельную матрицу используются хорошо изученные [15] полипиридиновые комплексы рутения (II), такие как  $Ru(bpy)_3^{2+}$ ,  $Ru(phen)_3^{2+}$ ,  $Ru(Ph_2bpy)_3^{2+}$ ,  $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$ , так как они удовлетворяют вышеперечисленным требованиям и позволяют использовать высокоинтенсивные компактные источники света (голубые светодиоды). Одной из перспективных матриц для чувствительного элемента оптического сенсора является пористое стекло — из-за высокой прозрачности, механической прочности и удобства технологической обработки.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Матрицы изготавливались по технологии В.И. Земского [16] из натрийборосиликатного стекла ДВ-1М ( $Na_2O$  7,  $B_2O_3$  23,  $SiO_2$  70 мол. %), подвергнутого термообработке при  $530 \pm 5^\circ C$  в течение 72 ч и выщелачиванию в 3N HCl. После выщелачивания образцы вновь подвергали температурной обработке ( $500^\circ C$ , 1 час). Средний диаметр пор, рассчитанный из изотерм сорбции бензола, составлял 8 нм, при этом величина пористости – 0,3. Молекулы  $Ru(bpy)_3^{2+}$  [tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II)] вводились в матрицу диффузией из раствора. Растворитель удалялся из матрицы при последующей термообработке ( $50^\circ C$ , 1 час).

Изучение влияния растворителя на оптические характеристики сенсора проводилось для двух растворителей – этанола и метанола. Концентрация комплекса в матрице контролировалась по

убыванию оптической плотности раствора до и после сорбции красителя.

Измерения люминесценции проводились на спектрофлуориметре F-4010 (НИТАСН) при комнатной температуре ( $18 \pm 2^\circ \text{C}$ ) и 101,325 кПа (1 атм). Образцы возбуждались на длине волны  $450 \pm 10$  нм, соответствующей длинноволновому максимуму поглощения красителя. Измерения интенсивности флуоресценции проводились в максимуме на 610 нм.

ЧЭ помещался в герметичную камеру объемом 300 мл, через которую пропусклся поток анализируемого газа. Времена отклика сенсора измерялись при переключении потока газа между 100% кислородом и азотом. Расход газа изменялся в пределах 50-150 мл/мин в зависимости от целей эксперимента. Время отклика сенсора определялось как время изменения интенсивности сигнала по уровню 0,95. В работе исследовались ЧЭ толщиной 0,5, 1, 1,5 и 2 мм. Концентрация иммобилизованного комплекса в матрицах варьировалась в диапазоне  $10^{-4} - 10^{-2}$  М.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Идеальный кислородочувствительный элемент, основанный на тушении флуоресценции кислородом, должен иметь высокую интенсивность сигнала без кислорода и низкую интенсивность в окружении 100% кислорода. На рис. 1 приведены зависимости интенсивности флуоресценции чувствительных элементов толщиной 0,5 мм (на воздухе) от концентрации комплекса для двух растворителей. Из данных очевидно, что использование в качестве растворителя этанола при внедрении флуоресцентных комплексов в матрицу позволяет получить ЧЭ с значительно большей интенсивностью флуоресценции, чем при использовании метанола. По-видимому, в наименее полярном растворителе (метанол), некоторое количество адсорбируемых ионов комплекса стремится образовать ионные пары, которые действуют, как тушители возбужденного состояния флуорофора. При испарении растворителя, ионные пары фиксируются, что снижает квантовый выход.

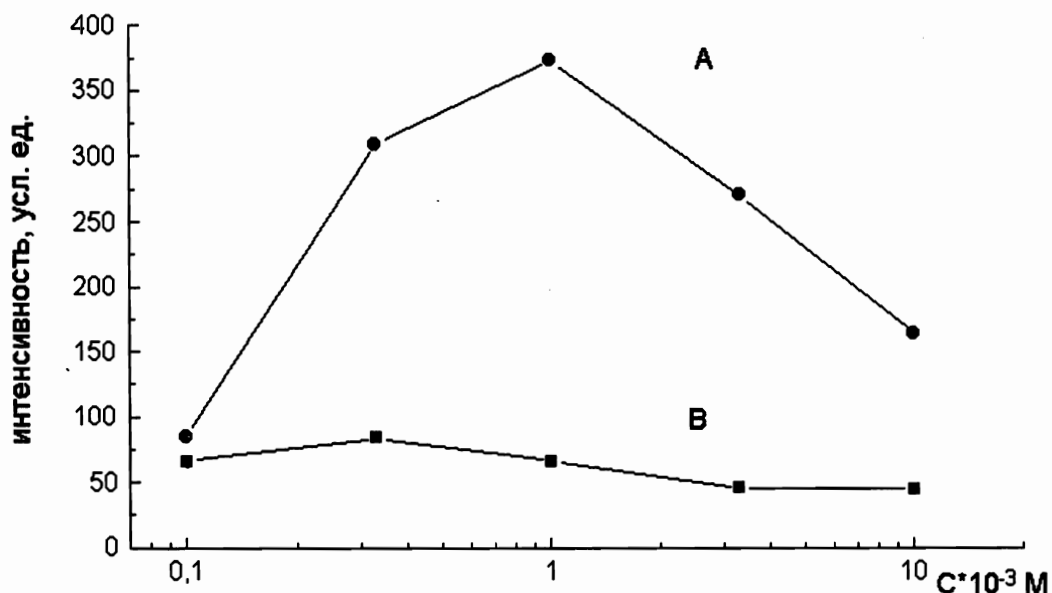


Рис. 1. Влияние концентрации комплексов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  на интенсивность флуоресценции кислородочувствительного элемента (толщина 0,5 мм) для растворителей: А – этанол, В – метанол

Такое объяснение согласуется с [15], где величина квантового выхода  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при комнатной температуре в метаноле составила 0,042, а в этаноле – 0,078.

Поскольку ЧЭ, приготовленные с использованием этанола как растворителя показали более высокую интенсивность флуоресценции, чем с метанолом, для приготовления остальных сенсоров был выбран этанол и нижеприведенные результаты получены с использованием этанола в качестве растворителя.

Разброс интенсивностей флуоресценции ЧЭ изучался на партии 40 шт. (толщина 0,6 мм, концентрация комплекса  $1 \cdot 10^{-3}$  М) и составил  $\pm 6\%$ , что говорит о хорошей повторяемости оптических характеристик элементов и достоверности полученных экспериментальных данных.

Зависимости (рис.2) интенсивности флуоресценции (на воздухе) от толщины ЧЭ при разных концентрациях комплексов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  свидетельствуют о наличии максимума при концентрации около  $3,3 \cdot 10^{-4}$  М. Из полученных результатов следует, что при низких концентрациях комплекса ( $< 3,3 \cdot 10^{-4}$  М) интенсивность флуоресценции растет с увеличением толщины. При концентрации  $3,3 \cdot 10^{-4}$  М и толщине 1 мм наблюдается максимум, а затем – падение интенсивности, что вероятно, объясняется самопоглощением и рассеянием флуоресценции за счет больших толщин сенсоров.

При толщине сенсора 0,5 мм оптимальной концентрацией является  $1 \cdot 10^{-3}$  М, а при толщине 1 мм –  $3,3 \cdot 10^{-4}$  М.

На рис. 3 приведены зависимости отношений интенсивностей флуоресценции ( $I_0/I_{100}$ ) как функции концентрации комплексов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в пористом стекле, где  $I_0$  – интенсивность сигнала в азоте,  $I_{100}$  – интенсивность при 100% кислорода. Это отношение представляет собой степень тушения кислородом флуоресценции комплексов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  и определяет чувствительность сенсора к кислороду. Отношение возрастает при увеличении концентрации комплекса и является наибольшим при значении  $3,3 \cdot 10^{-3}$  М. При более высоких концентрациях происходит самопоглощение и рассеяние флуоресценции. Таким образом, исходя из полученных зависимостей, наилучшее соотношение интенсивностей флуоресценции наблюдается у ЧЭ толщиной 0,5 и 1 мм с концентрациями комплексов в области  $(1-3,3) \cdot 10^{-3}$  М.

Известно, что зависимости тушения флуоресценции комплексов для некоторых типов матриц нелинейные [6-14]. Такой эффект объясняется физико-химическими особенностями матрицы, в частности ее гетерогенностью, сложными процессами диффузии кислорода, наличием наряду с динамическим тушением статического и некоторыми другими особенностями ЧЭ.

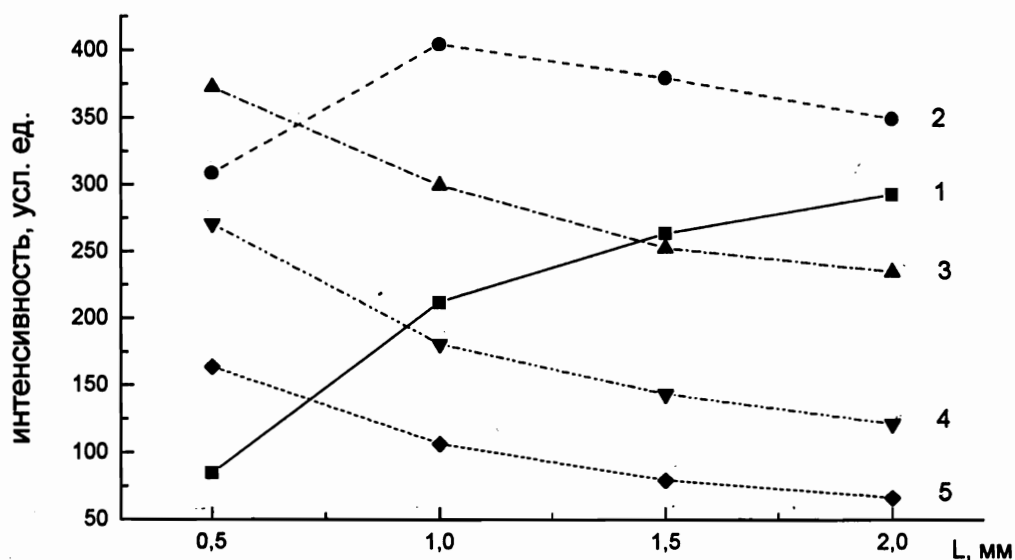


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции от толщины ЧЭ при разных концентрациях комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Регистрация в проходящем свете.

1.  $C = 1 \cdot 10^{-4}$  М; 2.  $C = 3,3 \cdot 10^{-4}$  М; 3.  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  М; 4.  $C = 3,3 \cdot 10^{-3}$  М; 5.  $C = 1 \cdot 10^{-2}$  М

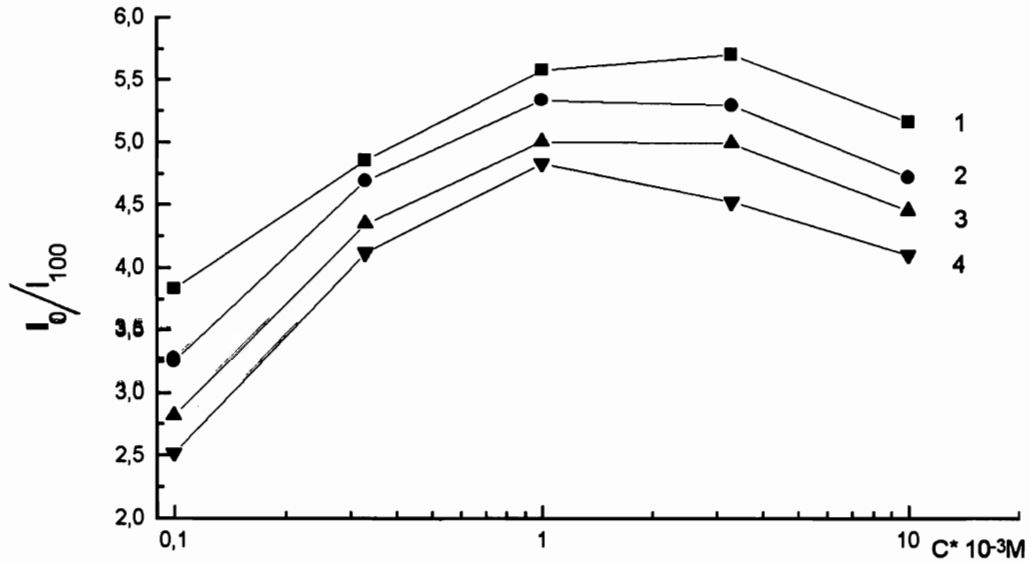


Рис. 3. Влияние концентрации комплексов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  на чувствительность сенсора к кислороду при различных толщинах ЧЭ: 1. 0,5 мм; 2. 1,0 мм; 3. 1,5 мм; 4. 2,0 мм

Нелинейность создает определенные трудности при аппроксимации данных и в процессе градуировки сенсоров. При градуировке сенсора данные интенсивности флуоресценции должны коррелировать с концентрацией анализируемого кислорода. Классическое линейное уравнение Штерна-Фольмера часто используется при градуировки сенсоров работающих в небольших динамических диапазонах изменений концентраций, так как для небольшого интервала изменения концентраций достигается хорошая линейность. Для градуировки сенсоров в большом динамическом диапазоне требуется многопараметрическая модель, причем сложность используемой математической модели зависит от требуемой точности аппроксимации аналитической зависимости (точности определения концентрации).

Авторы [17] предложили модифицированную форму уравнения Штерна-Фольмера, основанную на динамике тушения флуоресценции кислородом и уравнении растворимости кислорода в полимере для корреляции интенсивности флуоресценции комплексов в полимере с концентрацией кислорода.

$$I_0/I = 1 + A p_{O_2} + B p_{O_2} / (1 + b p_{O_2}), \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность флуоресценции ЧЭ без кислорода,  $I$  – интенсивность флуоресценции сенсора при парциальном давлении кислорода  $p_{O_2}$  (Па),  $A$  – кинетическая константа кислородного тушения,  $B$  – константа уравнения растворимости,  $b$  – параметр в уравнении растворимости. Полученная зависимость предполагает, что все фотовозбужденные молекулы тушатся кислородом.

Сравнительные результаты аппроксимации с использованием уравнения Штерна-Фольмера и модифицированного уравнения (1) представлены в таблице 1. Данные получены для ЧЭ с различными толщинами и концентрациями комплекса. Во всех случаях относительная погрешность приведенная к динамическому диапазону не превысила 5%, что соответствует погрешности определения концентрации кислорода 2-3 об.%. Полученная точность на порядок выше, чем при использовании классического уравнения Штерна-Фольмера, дающего при аппроксимации максимальную ошибку определения концентрации кислорода 20-25 об.%. Итак, модифицированное уравнение Штерна-Фольмера может успешно применяться для градуировки сенсоров кислорода использующих пористые стеклянные матрицы и комплексы  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

**Таблица 1.** Сравнительные результаты аппроксимации при использовании классического и модифицированного уравнений Штерна-Фольмера

С, М	L, мм	Расход газа, мл/мин	А	В	b	Относительная погрешность, %	
						Модифицированное уравнение	Классическое уравнение
10 <sup>-4</sup>	0,5	50	0,0266	1,0528	0,1228	4,78	12,9
		150	0,0194	1,0479	0,1281	1,32	13,2
10 <sup>-3</sup>	0,5	50	0,0308	1,0530	0,1870	1,71	16,6
		150	0,0327	0,8381	0,3139	2,42	18,2
	1,5	50	0,0112	1,0565	0,0755	1,56	11,5
		150	0,0275	0,8604	0,2314	2,74	16,7
10 <sup>-2</sup>	0,5	50	0,0453	1,0269	0,2098	1,33	13,9
		150	0,0324	1,1092	0,2894	1,49	15,8

При необходимости получения более высоких точностей целесообразно использовать иные, более сложные модели.

На рис. 4 приведена зависимость тушения флуоресценции в кислородочувствительном элементе толщиной 0,5 мм для разных значений концентраций комплекса в матрице. Линиями показаны значения аппроксимации в соответствии с уравнением (1).

Кроме интенсивности флуоресценции и чувствительности, важным параметром кислородочувствительного элемента является время отклика, которое определяет области применения сенсора. Например, контроль динамики дыхания человека требует времени отклика сенсора менее 0,1 с, тогда как контроль изменения концентрации кислорода в закрытых помещениях – нескольких минут. Теоретически, более тонкий элемент требует меньшего времени для установления равновесия между концентрацией кислорода внутри элемента и окружающей средой. Однако, более тонкий элемент будет излучать более низкую интенсивность флуоресценции при той же концентрации комплекса. На рис. 5 показано влияние толщины ЧЭ на время отклика. Время восстановления значительно больше времени тушения. Это может быть объяснено тем, что константа диффузии молекул кислорода в стеклянной матрице выше и следовательно, процесс адсорбции протекает быстрее процесса десорбции. При увеличении толщины ЧЭ в 4 раза отклик сенсора по восстановлению падает в 4,1 раза, а по тушению в 2,2. Так, для ЧЭ толщиной 0,5 мм время тушения ( $O_2 \rightarrow N_2$ ), измеренное

по уровню изменения сигнала 0,95 составляет 25 с, время восстановления – 135 с.

## ВЫВОДЫ

1. Получение флуоресцентного ЧЭ оптического сенсора обладающего наилучшей чувствительностью при изменении концентрации кислорода связано с тщательным выбором растворителя, с помощью которого производится внедрение индикаторных комплексов  $Ru(bpy)_3^{2+}$  в матрицу.

2. При использовании комплексов  $Ru(bpy)_3^{2+}$  наилучшие характеристики по интенсивности флуоресценции достигаются при толщине ЧЭ – 0,5 мм и концентрации внедренных комплексов  $3,3 \cdot 10^{-4}$  М.

3. Максимальной чувствительностью к кислороду обладает ЧЭ содержащий концентрацию комплекса  $3,3 \cdot 10^{-3}$  М.

4. Обеспечение требуемых динамических характеристик сенсора (время отклика) может быть достигнуто путем выбора толщины ЧЭ.

5. Сравнительный анализ погрешностей аппроксимации по классическому и модифицированному уравнениям Штерна-Фольмера показывает, что при использовании модифицированного уравнения достигается наименьшая погрешность аппроксимации.

Авторы выражают глубокую признательность В.И. Земскому за неоценимую помощь в приготовлении сенсоров и обсуждении результатов работы.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Интеграция" (проект № 670).

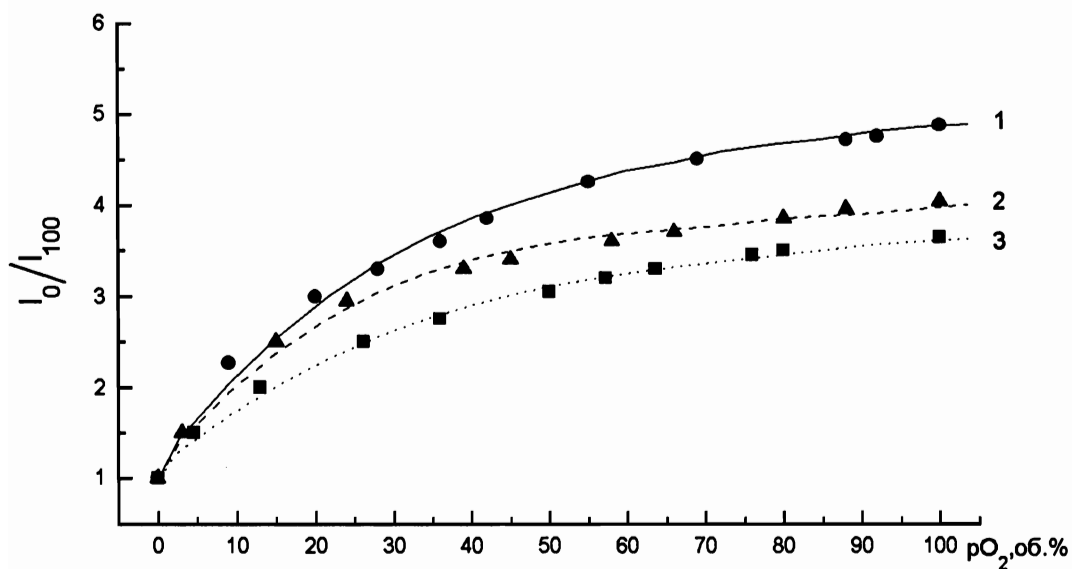


Рис. 4. Зависимости чувствительности ЧЭ толщиной 0,5 мм от концентрации флуоресцентных комплексов в матрице.

1.  $C = 10^{-3} M$ ; 2.  $C = 10^{-2} M$ ; 3.  $C = 10^{-4} M$

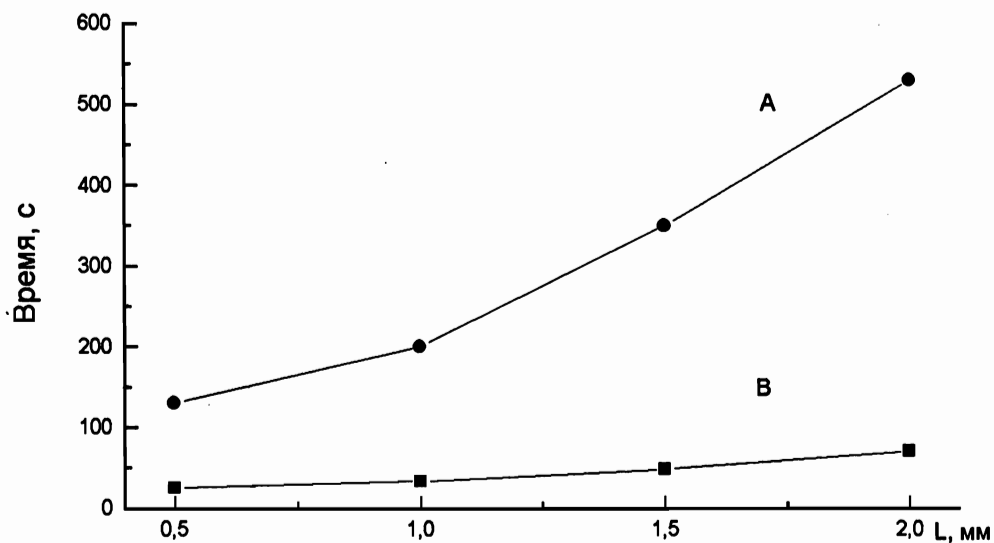


Рис. 5. Влияние толщины ЧЭ на время отклика (концентрация комплексов  $Ru(bpy)_3^{2+}$  в матрице –  $3,3 \cdot 10^{-3} M$ ). А и В – соответственно, времена восстановления и тушения сенсора, измеренные по уровню изменения сигнала 0,95

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Tarasankav P., Nikhil R., Pradip K.* // *Analyst*. 1991. Vol. 116. P.156.
2. *Diaz – Carcia M., Pereiro – Garcia R., Velasco-Garcia N.* // *Analyst*. 1995, Vol. 120. P.457.
3. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. 1986. М. Мир. 496 с. С.263.
4. *Optiz N., Graf. H., Lubbers D.* // *Sens. Actuators*. 1988. Vol. 13. P.159.
5. *Kroneis H., Marsoner H.* // *Sens. Actuators*. 1983. Vol. 4. P.587.
6. *Carraway E., Demas J., DeGraff B., Bacon J.* // *Anal. Chem*. 1991. Vol. 63. P.337.
7. *Xu W., McDonough R., Langsdorf B., Demas J., DeGraff B.* // *Anal. Chem*. 1994. Vol. 66. P.4133.
8. *Hartmann P., Leiner M., Lippitsch M.* // *Anal. Chem*. 1995. Vol. 67. P.88.
9. *Mills A, Thomas M.* // *Analyst*. 1998. Vol. 123. P.1135.
10. *Draxler S., Lippitsch M., Klimant I., Kraus H., Wolfbeis O.* // *J. Phys. Chem*. 1995. Vol. 99. P.3162.
11. *Moreno-Bondi M., Wolfbeis O., Leiner M., Schaffar B.* // *Anal. Chem*. 1990. Vol. 62. P.2377.
12. *Keeffe G., MacCraith B., McEvoy A., McDonagh C., McGilp J.* // *Sensors and Actuators*. 1995. Vol. B29. P.226.
13. *McEvoy A., McDonagh C., MacCraith B.* // *SPIE*. 1995. Vol. 2508. P.190.
14. *Carraway E., Demas J., DeGraff B., Bacon J.* // *Anal. Chem*. 1991. Vol. 63. P.332.
15. *Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P., Zelewsky A.* // *Coordination Chemistry Reviews*. 1988. Vol. 84. P.86.
16. *Земский В.И., Вересов А.В., Ершов А.Ю.* // *Опт. и спектр.* 1996. Т.81, №2. С.251-257.
17. *Li, X.M., Wong, K.Y.* // *Anal.Chim. Acta*. 1992. Vol. 262. P.27.

## FLUORESCENT SENSING ELEMENT OF AN OPTICAL SENSOR FOR DETERMINATION OF OXYGEN CONCENTRATION

А.А. Евстратов, В.Е. Кurochkin, Д.О. Муравьев

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, St. Petersburg*

Optical and oxygen sensing properties of fluorescent polypyridine complex  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  immobilized in the porous glass matrix were investigated. The influence of concentration of complexes in the matrix on intensity of fluorescence and degree of quenching of ruthenium complexes by oxygen were shown. At 0.5 mm matrix thickness and  $1 \cdot 10^{-3}$  M concentration of complexes on matrix sensing element has the highest intensity of fluorescence and maximum degree of quenching by oxygen. The modified form of the Stern–Volmer equation gives the best accuracy of approximation for quenching fluorescence. The influence of thickness of the sensing element on the intensity of fluorescence and response of sensor is discussed.