

УДК 681.586.33:535.37

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

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Изложены физико-химические особенности построения оптических сенсоров кислорода на основе люминесцирующих комплексов. Предложены варианты классификации сенсоров по технологии получения матрицы, по типам используемых люминесцентных индикаторов и процедуре их внедрения в матрицу, а также по механизмам взаимодействия с тушителем. Приведены наиболее распространенные модели тушения люминесценции и обсуждены границы их применимости. Рассмотрены основные оптические, метрологические и эксплуатационные характеристики сенсоров и отмечены некоторые общие конструктивные особенности их построения.

ВВЕДЕНИЕ

Определение и контроль концентрации кислорода является актуальной задачей для многих промышленных отраслей, а также систем, связанных с жизнедеятельностью человека и живых организмов.

Современные технологические процессы промышленных производств (в металлургии, химической и пищевой промышленности) сопровождаются постоянным контролем кислорода. В медицинской практике важно точное знание концентрации кислорода при контроле динамики дыхания с целью обследования и своевременного лечения различных форм респираторных заболеваний, мониторинге кислорода в крови, а также для контроля дыхательных смесей при анестезии. При экологическом мониторинге необходимо контролировать содержание кислорода в атмосфере и в воде. Так, при пребывании человека в замкнутом объеме (в закрытых помещениях, шахтах и др.) и снижении концентрации кислорода в воздухе до 16 об.% возникает головокружение, потеря сознания, а при дальнейшем понижении наступает смерть. Контроль кислорода в воде не менее актуален, так как уменьшение количества растворенного кислорода приводит к изменениям химических и биохимических процессов, что неблагоприятно отражается на состоянии флоры и фауны и может привести к необратимым экологическим последствиям.

Среди разнообразия методов определения концентрации кислорода (химический, электрохимический, термокондуктометрический, акустический, пневматический, ионизационный, оптический, масс-спектрометрический, магнитный, хроматографический, метод с использованием полупроводниковых чувствительных элементов) наибольшее распространение получили электрохимические и оптические методы.

Широко используемые и наиболее распространенные в настоящее время электрохимические датчики обладают рядом преимуществ: компактностью, надежностью и высокими метрологическими характеристиками. При этом можно выделить основные недостатки: датчики характеризуются высокой стоимостью и трудоемкостью, обладают температурной зависимостью, содержат агрессивные среды и вредные для экологии вещества и имеют ограниченные условия эксплуатации во взрывоопасных помещениях.

Оптические методы определения концентрации кислорода подразделяются на фотометрические, методы комбинационного рассеяния света (КРС) и люминесцентные. Фотометрические, в основном, базируются на обратимых реакциях окисления органических и неорганических веществ, у которых меняется оптическая плотность. Относительная погрешность таких методов определения концентрации молекулярного кислорода велика — 5–10 % [1–2]. Техническая реализация метода КРС требует применения высокоточной спектрофотометрической аппаратуры и неприемлема для широкого применения [3].

Из анализа публикаций и патентной литературы следует, что интерес исследователей проявляется к люминесцентным методам анализа, основанным на явлении тушения кислородом люминесценции индикаторов, внедренных в твердотельные матрицы.

Вполне естественно, что развитие получили работы, направленные на создание новых сравнительно дешевых и надежных датчиков кислорода. Люминесцентные сенсоры обладают определенными преимуществами: могут иметь очень малые размеры и более высокое быстродействие, чем электрохимические датчики. Кроме того, при использовании выносного оптоволоконного зонда сенсоры практически безопасны при эксплуатации во взрывоопасных помещениях.

2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ

Одним из общих принципов построения чувствительных элементов (ЧЭ) оптических люминесцентных сенсоров является введение в газопроницаемую матрицу люминесцирующих индикаторов, чувствительных к кислороду. В качестве таких матриц могут быть использованы золь-гельные композиции, пористые материалы (выщелоченные стекла, изделия из прессованных порошков, кварцевая керамика и др.), полимерные материалы (полистерен, поливинилхлорид, поливинилацетат, кремниевая резина и др.), цеолиты и т.д. При диффузии молекул кислорода в матрицу происходит взаимодействие кислорода с люминесцирующим индикатором, в результате чего наблюдается тушение люминесценции (динамическое, статическое или смешанное), зависящее от концентрации кислорода. Тушение люминесценции для идеального случая взаимодействия тушителя с люминофором описывается уравнением Штерна-Фольмера. При взаимодействии кислорода с индикатором могут быть задействованы разные механизмы тушения (так, тушение на поверхности ЧЭ и в его объеме для разных типов сенсоров существенно различается), что также может определять дополнительный принцип классификации оптических сенсоров. Состав и свойства матрицы в большой степени определяют ее диффузионные свойства для газов, а используемый люминесцирующий индикатор — чувствительность и динамический диапазон измерений кислорода. Способ внедрения индикатора в матрицу также существенным образом влияет на характеристики сенсора, в том числе на время отклика и селективность.

Таким образом, классификация оптических сенсоров может быть проведена по технологии получения матрицы, по типу используемого люминесцирующего индикатора и процедуре его внедрения в матрицу, а также по механизмам взаимодействия ЧЭ с тушителем. Технологии изготовления ЧЭ сенсоров, безусловно, определяют их чувствительность, стабильность, время отклика и линейность.

Особенностью некоторых конструкций сенсоров, в том числе и волоконно-оптических (оптодов), является расположение ЧЭ относительно источника возбуждения и регистрирующего фотоприемника. Выбор конкретной оптической схемы зависит от множества параметров: геометрии и размеров ЧЭ, используемого состава матрицы, концентрации индикатора. Конструкции и оптические схемы сенсоров можно условно подразделить на отражательный, передаточный типы и с регистрацией под углом 90° , рассмотренные в работах [4–11].

Классификация сенсоров также может быть проведена в соответствии с используемым методом регистрации тушения люминесценции: интенсивности тушения (амплитудный) [12–14], времени затухания (фазовый [14–16] и импульсный методы [17]). Нельзя однозначно определить преимущества того или иного способа регистрации тушения люминесценции, так как они имеют свои достоинства и недостатки. Выбор схемы измерения, в конечном итоге, является одним из этапов проектирования сенсора и определяется конкретно решаемой задачей.

2.1. Люминесцирующие комплексы

В качестве кислородочувствительных люминесцирующих индикаторов известны органические красители [18–20] и полициклические ароматические углеводороды [21, 22]. Например, в работе [23] исследован сенсор O_2 с использованием в качестве индикатора пирена, а в [24] его производных ($BNK5^+$, $BNK10^+$ и др.), однако эти сенсоры отличаются низкой фотостабильностью и невысокой чувствительностью к кислороду.

Более широкое применение нашли люминесцирующие металлоорганические комплексы Ru^{2+} , Os^{2+} , Ir^{3+} , Pt^{2+} , Rh^{2+} , Pd^{2+} , Au^+ и др. [25–41]. Авторами [27] изучены дицианоплатиновые комплексы $(Pt(bathophen)(CN)_2)$, $(Pt(dtbp)(CN)_2)$. К достоинствам таких индикаторов следует отнести высокий квантовый выход люминесценции, низкий уровень фотохимической дегградации, а также их нейтральность и хорошую стабильность в силиконовой матрице, а к недостаткам — плохую совместимость с компактными источниками света (индикатор имеет поглощение в области 300–400 нм). Также отмечено заметное влияние концентрации индикатора на его спектр люминесценции.

В работах [26] рассмотрены индикаторы на порфиринах платины и палладия ($Pt-OEP$, $Pd-OEP$), а в [28, 29] — на фосфоресцирующих порфириновых кетонах ($PtOEPK$, $PdOEPK$ и др.). Для этих индикаторов отмечена высокая химическая стабильность, гидрофобность комплексов в используемых матрицах и высокая чувствительность к кислороду. Спектры поглощения и люминесценции индикаторов лежат в видимой области спектрального диапазона. В работе [41] описан сенсор на основе дииминных комплексов осмия ($[Os(Ph_2phen)_3]^{2+}$, $[Os(Ph_2phen)(phen)_2]^{2+}$ и др.). Высокая интенсивность люминесценции, фотохимическая стабильность и стабильность свойств сенсора при длительном хранении являются безусловными достоинствами сенсора. Спектр поглощения индикатора характеризуется широкой полосой с максимумом в области

500 нм, что позволяет использовать многочисленными источниками возбуждения. Спектр люминесценции индикатора лежит в области высокой чувствительности большинства кремниевых фотодиодов, что позволяет получать электрические сигналы большой величины. К недостаткам следует отнести низкую чувствительность к кислороду, что является неприемлемым для широкого применения.

Хорошо изученными, наиболее распространенными и доступными для промышленного использования являются полипиридиновые (дииминовые) комплексы Ru^{2+} [42].

2.2. Оптические сенсоры с флуоресцирующими комплексами Ru^{2+} . Определение концентрации кислорода в газообразной среде

Полосы поглощения и эмиссии таких индикаторов лежат в видимой области спектра и имеют значительный стоксов сдвиг, удобный для эффективной точной регистрации тушения флуоресценции. Кроме того, эти комплексы обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции, хорошей чувствительностью к кислороду, фотостабильностью и имеют стабильные физико-химические свойства [43–48].

Для получения кислородочувствительных элементов используется процесс покрытия участка оптического волокна или планарного световода микропористой стеклянной пленкой, полученной по золь-гельной технологии [11, 12]. При сравнении двух флуоресцирующих комплексов: $Ru(bpy)_3^{2+}$ и $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$, сенсор, в котором применены дифенил-фенантролиновые комплексы (время жизни возбужденного состояния $t_0 \sim 5,9$ нс) более чувствителен, чем сенсор с бипиридиновыми комплексами ($t_0 \sim 0,8$ нс). Реальное увеличение отклика при изменении концентрации кислорода может быть достигнуто путем подбора компонентов и изменением технологии изготовления ЧЭ, ведущей к увеличению объема пор. Авторы отмечают, что при измерении концентрации кислорода в диапазоне от 0 до 100 об.% получено соотношение сигнал/шум ~ 150 и время отклика ~ 5 с. В работе [8] проведено сравнение двух комплексов рутения: $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$ и $Ru(5-odap)_3^{2+}$. Авторами изучено влияние материала матрицы на характеристики сенсора. Матрицы изготовлялись из полистирола, прозрачного RTV силиконового геля, стекла и других компонентов. В зависимости от материала матрицы, в которой иммобилизован индикатор, наблюдалось смещение максимума спектра флуоресценции: так, для комплексов $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$ смещение составило 20 нм, а для $Ru(5-odap)_3^{2+}$ — 50 нм. В этой же работе показано, что в случае заполнения матрицы с индикатором чистым силиконом тушения флуорес-

ценции от концентрации кислорода не наблюдается, что позволяет использовать такой элемент в качестве опорного, слабо чувствительного к изменению парциального давления кислорода, при использовании двухканальной схемы измерения.

Оптимальной аппроксимацией экспериментальных данных явилась френдлиховская абсорбционная изотерма, позволяющая вычислить поверхностную концентрацию кислорода. Наибольшая чувствительность к кислороду ($I_0/I=6$ для парциального давления 130 Торр) достигнута для стеклянной матрицы с высоким количеством силиконового геля и комплексами $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$. Для комплексов $Ru(5-odap)_3^{2+}$ в той же матрице и в том же динамическом диапазоне получена линейная зависимость, но с меньшим наклоном ($I_0/I = 2,7$). В этой же работе приведена сравнительная таблица со значениями длин волн поглощения и эмиссии, квантовых выходов люминесценции, коэффициентов молярных экстинкций и бимолекулярных констант тушения для комплексов $Ru(phen)_3^{2+}$, $Ru(5-odap)_3^{2+}$ и $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$.

Фазовый метод измерения затухания флуоресценции в некоторой степени снижает ошибки измерения, присущие методу регистрации интенсивности флуоресценции. Считается, что фазовый метод не зависит от амплитуды сигнала, что в определенной степени уменьшает влияние деградации индикатора на результаты измерения. При возбуждении синусоидально модулированным светом флуоресценция сдвинута по фазе относительно сигнала возбуждения. Этот фазовый сдвиг зависит от времени жизни флуоресценции индикатора и уменьшается с увеличением концентрации тушителя. Таким образом, измеряя сдвиг фаз, можно определить концентрацию кислорода. В некоторых работах [17, 18] представлены фазовые детекторы с громоздкими или дорогими компонентами, которые могут применяться при лабораторных исследованиях, но неприемлемы при создании портативных и недорогих сенсоров. Использование высокоинтенсивных светодиодов, излучающих в сине-голубой области спектра (430–470 нм), и передовых золь-гельных технологий иммобилизации красителя на волоконно-оптических элементах позволяет создавать конструкции флуорометрических систем с фазовым методом измерения люминесценции, обладающих низкой стоимостью и удовлетворительными метрологическими характеристиками. В работе [15] подробно описан вариант оптического сенсора с фазовым методом измерения люминесценции. На очищенную поверхность кварцевого оптического волокна методом золь-гельной технологии нанесен слой, содержащий комплексы $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$ и имеющий толщину 300 нм. Существенным преимуществом золь-гельной технологии является то, что технология позволяет получать иммобилизо-

ванные матрицы посредством химических взаимодействий при комнатной температуре. При этом молекулы красителя “помещаются” в структурах, наподобие клетки, размеры которых составляют от нескольких единиц до десятков нанометров — куда достаточно просто может проникать кислород [49].

Оптический сенсор с фазовым методом измерения имеет максимальную чувствительность при низких концентрациях кислорода (от 0 до 10 об.%). В этой же работе показано, что кривая спада флуоресценции состоит из быстрой и медленно затухающей экспонент, которые зависят от концентрации кислорода. Для обработки экспериментальных результатов, использовался алгоритм, описанный в [18].

2.3. Концентрация кислорода в жидких средах

Регистрация содержания растворенного кислорода в жидкостях требует придания сенсору гидрофобных свойств. Поверхностные группы SiOH имеющиеся на поверхности пор большинства типов матриц, содержащих кремний, способствуют адсорбции влаги, что при взаимодействии с индикатором приводит к изменению оптических и метрологических характеристик сенсора (например за счет выщелачивания индикатора). Гидрофобизация сенсора достигается следующими способами:

- модификацией поверхности матрицы, что чаще всего производится замещением силанольных групп на метиловые или фторовые (метилирование или фторирование поверхности) — по данным работы [43], подобная модификация поверхности сенсора позволяет повысить чувствительность более чем в 3,5 раза;

- добавлением в состав матрицы модификаторов, имеющих высокую степень гидрофобности (чаще всего используется при золь-гельной технологии получения ЧЭ);

- применением ионно-спаренных комплексов нейтральных к влажности [50, 51];

- использованием специальных защитных водонепроницаемых пленок.

В работах [33, 39] в качестве матриц использовались гидрофобные полимеры, такие как силиконовая резина, но большинство индикаторов имеет низкую растворимость в этих матрицах, что создает дополнительные проблемы.

Особенностью регистрации концентрации растворенного кислорода является его низкая растворимость в жидкостях. Так, концентрация растворенного кислорода в воде в равновесии с воздухом при температуре 20°C и стандартном атмосферном давлении составляет 9,2 ppm (0,004%

по массе), причем растворимость кислорода в воде уменьшается с увеличением температуры [43]. Специфичность регистрации таких низких концентраций приводит к тому, что матрица ЧЭ, кроме своей гидрофобности, должна иметь высокую проницаемость для низких концентраций, что достигается использованием различного рода добавок, повышающих константу диффузии кислорода, а значит и чувствительность сенсора [50].

В работах [10, 43] описан сенсор растворенного кислорода, основанный на золь-гельной технологии получения тонких кремниевых пленок. Пористые золь-гельные кремниевые пленки, содержащие флуоресцирующий комплекс $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$, наносились на планарную стеклянную матрицу или на открытую жилу оптического волокна. Изготовление ЧЭ производилось в специальном помещении при постоянном контроле всех стадий технологического процесса, в том числе толщины покрытия, измеряемого эллипсометрическим методом, с использованием химически чистых реактивов и деионизированной воды. Рекомендуемая концентрация комплексов Ru^{2+} для измерений в водных средах ~ 2,5 г/л. В качестве источника возбуждения использован мощный светодиод, на который подавался импульсный сигнал частотой 900 Гц, сигнал флуоресценции регистрировался кремниевым фотодиодом и выделялся синхронным детектором. Авторы отмечают, что при определении концентрации кислорода в воде даже в случае достижения высокого соотношения сигнал/шум наблюдалось достаточно большое время отклика — 2 мин. Тушение кислородом в жидкой фазе более линейно, чем в газовой фазе, но при этом константа Штерна-Фольмера, определяющая чувствительность сенсора в рабочем диапазоне, значительно меньше. В работе [9] описан сенсор для измерения концентрации кислорода в жидкой среде, в котором использована золь-гельная технология покрытия оптического волокна с иммобилизованными комплексами $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$. Химическая прочность покрытия изучалась путем тестирования в различных растворах (вода, спирты и т.д.). После 2 месяцев нахождения сенсора в выщелачивающем растворе воды измерялась флуоресценция раствора. Низкий уровень флуоресценции раствора свидетельствовал о слабом выщелачивании индикатора. Изучалась также фотохимическая стабильность покрытий в зависимости от их состава. Было обнаружено, что присутствие HCl в составе покрытия вызывает разложение органических лигандов, что обуславливает обесцвечивание сенсора. ЧЭ для определения концентрации кислорода в водных средах, полученные разными методами, обладают различными пределами обнаружения: от 6 ppm по данным [43], до 0,2 ppm согласно [30].

3. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Технологию получения люминесцентного ЧЭ можно условно разделить на два этапа: 1) получение пористой матрицы, 2) внедрение индикатора в матрицу. В некоторых случаях эти процессы объединены. Каждый этап технологии, так или иначе, влияет на свойства ЧЭ в целом. В качестве материала матриц ЧЭ используются пористые стекла [52], гели [53], полимеры (в том числе различные типы силиконовых резин) [32, 37], пресованный кремниевый порошок [54], силикагели, цеолиты и т.д. Разнообразие методик адсорбции индикаторов и вариантов технологий изготовления пористых материалов вполне объясняет имеющееся обилие публикаций по оптическим сенсорам для определения концентрации кислорода. Условно технологии получения пористых пленок и элементов можно разделить на следующие:

- получение объемных пористых материалов, используемых в качестве физической “оболочки” ЧЭ;

- получение чувствительных тонких пленок (обычно золь-гельные и зольные процессы).

Одна из проблем развития и широкого распространения оптических ЧЭ для определения концентрации кислорода связана с низкой химической и фотохимической стабильностями индикаторов в используемых матрицах. В общем, органические материалы термо- и химически нестабильны, что существенно ограничивает их применение в оптических сенсорах. Так, полимерные цепи в пластмассах менее жестки, чем в неорганическом стекле, что приводит к большой степени вращательной и поступательной подвижности. Поэтому полимерные субстраты могут взаимодействовать не только с конкретной молекулой, но также с внешними (кислород, влага) и внутренними (индикаторы, мономеры, растворители) тушителями. Так, полистерен и полиэтилен обладают свойством деградации при взаимодействии с органическими растворителями или при воздействии температуры выше 60°C. Оба полимера деформируются после набухания, а также флуоресцируют в фиолетовой и синей области спектра при поглощении в ультрафиолетовом диапазоне. Это приводит к неудовлетворительным химической и фотохимической стабильностям ЧЭ с полимерными материалами [9]. Получение неорганических материалов с высокими химической и фотохимической стабильностями и хорошими оптическими свойствами для иммобилизации индикаторов с целью создания новых ЧЭ является объектом многих исследований в последние годы.

3.1. Золь-гельная технология

Перспективным направлением развития люминесцентных ЧЭ сенсоров кислорода является использование золь-гельных технологий для создания оптически активной органической смеси в кремниевой стеклянной матрице [10, 12, 14, 43]. По сравнению с полимерами матрица, полученная по золь-гельной технологии, позволяет обеспечить следующие свойства: большую площадь поверхности, практически любую шероховатость, высокую химическую, фотохимическую и температурную стабильность и малые оптические потери в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Золь-гельный процесс синтеза проводится обычно при низких (как правило, комнатных) температурах, что создает благоприятные условия для иммобилизации органических молекул в неорганической стеклянной “клеточной” структуре (гибридные гели). Гибкость золь-гельной технологии облегчает регулирование свойств покрытия, которые определяют критические параметры сенсора: чувствительность и время отклика. Так, пористость покрытия может быть изменена путем регулирования начальной величины рН раствора и подбором температурного режима (например, силиконовый гель, приготовленный при низких рН < 3, имеет менее пористую структуру, чем при рН = 5 – 7). Наибольшая чувствительность сенсора с комплексами $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ получена при начальной величине рН = 7 для диапазона концентраций кислорода от 0 до 20 об.% [12]. Применение золь-гельного процесса впервые было рассмотрено в работах [55, 56]. В дальнейшем идея золь-гельной технологии покрытий была успешно развита двумя группами — в Ирландии [57] и в США [58] — одновременно разработавшими волоконно-оптический сенсор рН, который и стал первым оптическим химическим сенсором, приготовленным по золь-гельной технологии. Использование оптического волокна с большой площадью поверхности в сочетании с применением кремниевого геля в качестве матрицы ЧЭ позволило получить сенсор с высокой чувствительностью, широким динамическим диапазоном и хорошей химической стабильностью. Золь-гельный процесс направлен на получение пленок толщиной 0,2–0,4 мкм, обеспечивающих малые времена отклика сенсора [43]. Значительный вклад в развитие золь-гельных технологий внесла ирландская группа — В.Д. MacCraith, А.К. McEvoy и С.М. McDonagh и др. [10–12, 14, 15, 43, 59–61]. Необходимо отметить, что одной из привлекательных особенностей золь-гельной технологии является ее сравнительно невысокая стоимость при производстве.

3.2. Технология с использованием прессованных порошков

Перспективными также являются исследования по использованию кремниевых и кварцевых порошков с флуоресцирующими комплексами для получения кислородочувствительных элементов [34, 54]. Кремниевый порошок (плотность ~ 1 г/мл, размер частиц ~ 14 нм) прессуется в вакууме в течение 15–20 мин под давлением 4400–5000 psi. Получаемый при этом объект представляет собой оптически прозрачный диск диаметром $\sim 12,5$ мм и толщиной 0,13 мм. Площадь поверхности пор диска около $200 \text{ м}^2/\text{см}^3$, пористость 50%. Диск достаточно прочен в направлении исходно приложенного давления, но хрупок в других направлениях и при боковых напряжениях. Перед прессованием частицы порошка связываются с комплексами Ru^{2+} . В таком ЧЭ преимущественно наблюдается динамическое тушение, при высоких концентрациях кислорода тушение становится статическим. Авторами доказано, что тушение флуоресценции в сенсоре наилучшим образом описывается френд-лиховской моделью тушения, что хорошо подтверждается экспериментальными результатами.

3.3. Технология с использованием полимерных пластифицированных мембран

Возможность получения полимерных материалов с большим поверхностным объемом делает перспективным их использование в качестве матриц для ЧЭ. В ряде работ в качестве матриц применялся: пластифицированный кремний или полимеры на основе кремния [26], поливинилхлорид [25, 28, 50, 60], полистирол [7, 28, 29, 33, 37, 50], цеолит и силикагель [13], полиметилметакрилат [25, 26, 50, 51], достаточно часто используются силиконовые резины [4, 25–27, 31–33, 35, 37, 39, 62, 63]. Полимерные пластифицированные материалы позволяют изготавливать чувствительные пленки и элементы практически любого размера и геометрии в широком интервале толщин от 1 до 300 мкм. Время отклика таких сенсоров может варьироваться от 0,2 до 40 с. Некоторые основные вопросы использования тонкослойных полимерных пластифицированных матриц с внедренными флуоресцирующими комплексами в качестве ЧЭ оптического сенсора кислорода затронуты в работах [4, 5, 25, 26, 28, 50, 51], где изложены методики получения пленок сенсоров с использованием различных полимеров (PMMA, PVC, PVAc, PS, CAB, RTV-118, RTV-732) и люминесцирующих индикаторов: ионо-парного комплекса $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}(\text{Ph}_4\text{B}^-)_2$, координатных

комплексов Au^+ (JM6277 и JM6280), комплексов Pt^{2+} и Pd^{2+} (Pt-OEP, Pd-OEP). Толщина таких полимерных пластифицированных пленок от 10 до 100 мкм. Авторами [50] получен сенсор для определения кислорода в газообразных средах с комплексами $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}(\text{Ph}_4\text{B}^-)_2$, достаточно стабильный во времени (до 30 дней), чувствительность которого слабо зависит от температуры (в интервале от 24,5 до 52,5°C). В этой же работе сообщается об исследовании влияния различных пластификаторов и полимеров на чувствительность к кислороду полученного тонкослойного (20 мкм) ЧЭ. Найдено, что наилучшей чувствительностью к кислороду обладает композиция полиметилметакрилата с пластификатором — трибутилфосфатом. Введение пластификатора позволяет улучшить гибкость, эластичность пленки, увеличить коэффициент газовой диффузии, повысить подвижность полимерных сегментов. Чувствительность кислородных оптических пленочных сенсоров зависит не только от величины константы диффузии кислорода через пленку, но также от растворимости кислорода в пленке. Поэтому особое значение уделяется степени сочетания пластификатора и полимера. Концентрация пластификатора влияет на прямое и обратное время отклика сенсора.

В работе [33] рассмотрены вопросы создания чувствительных слоев кислородного сенсора с применением разных типов полимеров, включая плексиглас, поливинилхлорид, полистирол, поликарбонат, а также силиконовые резины. В результате исследований было выявлено, что наиболее подходящим материалом для ЧЭ оптического сенсора является силиконовая резина RTV-118 с внедренными комплексами $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$, слой которой (толщиной 25 мкм) наносился на стеклянную основу. Использование этого материала обеспечивало приемлемые оптические характеристики, хорошую стабильность сенсора и высокое значение константы Штерна-Фольмера (лучшее, чем в других полимерах). При этом время отклика сенсора составляло около 0,2 с. Гидрофобная матрица уменьшает влияние жидких мешающих веществ, обеспечивая свободный доступ газа. Мешающими факторами в газообразной среде для такого сенсора были хлор, галоген и двуокись серы. В жидких средах наблюдалось влияние некоторых растворов на оптические свойства сенсоров — поверхность полимерной матрицы становилась мутной и рассеивала свет, хорошим тушителем в растворах являлись ионы Fe^{3+} .

Большое разнообразие материалов и технологий приготовления полимерных пластифицированных матриц является причиной для их всестороннего изучения и, бесспорно, является одним из перспективных направлений создания люминесцентных ЧЭ.

3.4. Технология с использованием пористых стекол

К классическим методам получения пористых материалов можно отнести метод выщелачивания стекол, в результате которого образуется пористая объемная структура с большой площадью поверхности пор. В полученную пористую матрицу вводится индикатор и фиксируется в ней [64–68]. Хотя этот метод отличается простотой, однако, чувствительным оптическим элементам присущи некоторые недостатки: элементы в значительной степени склонны к фотодеструкции и нуждаются в модификации поверхности для усиления гидрофобных свойств. Процесс выщелачивания боросиликатного стекла приводит к образованию структуры с площадью поверхности пор порядка $106 \text{ м}^2/\text{см}^3$ и средним размером пор $7,5\text{--}8,0 \text{ нм}$. Иммунизация индикаторных комплексов может осуществляться разными способами в зависимости от требуемых конечных характеристик сенсора. Несомненным преимуществом пористых стекол является возможность получения любой геометрической формы и толщины сенсора в пределах разумных размеров (учитывая существующие технологии обработки оптических материалов).

4. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧЭ

Характеристики ЧЭ можно условно разбить на оптические, метрологические и эксплуатационные. К оптическим характеристикам относятся спектры поглощения и люминесценции, величина константы Штерна-Фольмера, время жизни возбужденного состояния и квантовый выход индикатора. К метрологическим следует отнести динамический и рабочий диапазоны измерений кислорода, чувствительность и погрешность сенсора, а также его селективность. К эксплуатационным – режим эксплуатации и время наработки на отказ. Свойства ЧЭ определяются не только используемым люминесцирующим комплексом, но и толщиной ЧЭ, материалом матрицы, наличием химических добавок (например, пластификаторов), технологией получения и другими характеристиками. Так, временная стабильность свойств сенсора связана с используемым методом внедрения индикатора в матрицу. Работы [48, 69–72] позволяют выделить следующие способы иммобилизации молекул индикатора в матрицу:

-физическая адсорбция из водных и растворов органических растворителей (деионизированная вода, этанол, метанол, дихлорэтан и т.д.);

-физическое внедрение (золь-гельная технология, изготовление полимерных пластифицированных пленок);

-ковалентная адсорбция;

-ковалентная сополимеризация.

В [73] отмечается, что первый способ иммобилизации является самым простым и используется для короткоживущих сенсоров из-за слабой связи молекул индикатора и поверхности матрицы. При этом происходят незначительные изменения спектра люминесценции индикатора. Физическое внедрение люминофора состоит в помещении и фиксации индикатора в “ловушке” или иной структуре, наподобие “клеточной”. По данным [74] такой способ наиболее часто используется для комплексов Ru^{2+} . Стабильность свойств подобных сенсоров определяется, в основном, фотостойкостью индикатора и степенью гидрофобности матрицы. Способ ковалентной адсорбции индикатора заключается в образовании групп ионов либо при модификации поверхности матрицы, либо при присоединении к индикатору противоположно заряженного иона (при этом образуется ионно-парный комплекс) [50, 51]. Такой способ фиксации индикатора часто применяется для повышения фотостабильности сенсора. При ковалентной сополимеризации происходит пришивка к индикатору группы, родственной химическому составу матрицы, что используется для придания ЧЭ гидрофобных свойств.

Основные данные по характеристикам ЧЭ приведены в таблице 1.

4.1. Стабильность ЧЭ

Одной из важных характеристик кислородочувствительного элемента является стабильность его свойств в процессе эксплуатации. Кроме вышеупомянутого влияния влаги, изменение характеристик оптического сенсора может быть обусловлено процессами фотодеструкции (выцветания) ЧЭ при воздействии возбуждающего излучения, процессами загрязнения матрицы и другими химически обратимыми и необратимыми воздействиями. Длительность эксплуатации при сохранении метрологических характеристик ЧЭ в сочетании с низкой стоимостью, в основном, и определяет конкурентную способность оптических сенсоров по сравнению с традиционными детекторами. В работе [50] показана хорошая стабильность сенсоров в полимерных матрицах с комплексами $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}(\text{Ph}_4\text{B}^-)_2$ в течение 30 дней. Для координатных комплексов с ионами Au^+ (JM6277 и JM6280) получена низкая фотостабильность, оцениваемая как 90 мин [25]. Авторы [39] исследовали комплексы Ru^{2+} , иммобилизованные в силиконовой резине.

Табл. 1 (начало)

Оптические кислородочувствительные элементы для измерений газовых смесей

Получаемая основа	Матрица	Индикатор, концентрация	Растворитель	Характеристики $K_{sv}^{max}, I_0/I_{100}^{max}$	Толщина, быстродействие (время тушения / время восстановления)	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Пористый объем	RTV-118	$Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$ $1 \cdot 10^{-3}$ М	Дихлорметан	$I_0/I_{100} = 25$	25 мкм меньше 0,2 с	[33, 63]
Пористый объем	Прессованный кремниевый порошок (Cab-O-Sil)	$Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$, $Ru(phen)_3^{2+}$, $Ru(bpy)_3^{2+}$	Вода, метанол	$I_0/I_{100} = 23$	0,13 мм	[54]
Пористый объем	PMMA, PVAc, PVC, PS, CAB	$Ru(Ph_2phen)_3^{2+} (Ph_4B)_2$ $9,6 \cdot 10^{-4}$ М	Ацетон, этиленгликоль	CAB > PVAc > PS > PMMA > PVC $I_0/I_{100} = 17$	20 мкм (0,4 с / 4,5 с)	[50]
Пористый объем	¹⁾ PS — высокий MB, ²⁾ PS — низкий MB, ³⁾ CAB, ⁴⁾ RTV-118, ⁵⁾ PVB, ⁶⁾ PVA, ⁷⁾ PMMA, ⁸⁾ PVC	JM6277, JM6280 (1–10) · 10 ⁻³ М	Дихлорметан	¹⁾ 5,35 · 10 ⁻³ Торр ⁻¹ ²⁾ 1,87 · 10 ⁻³ Торр ⁻¹ ³⁾ 2,86 · 10 ⁻³ Торр ⁻¹ ⁴⁾ 2,39 · 10 ⁻³ Торр ⁻¹ ⁵⁾ 2,49 · 10 ⁻³ Торр ⁻¹ ⁶⁾ 2,49 · 10 ⁻³ Торр ⁻¹ ⁷⁾ 1,04 · 10 ⁻³ Торр ⁻¹ ⁸⁾ 1,04 · 10 ⁻³ Торр ⁻¹ $I_0/I_{100} = 5,8$	15–20 мкм (23 с / 71 с) 10 мкм (6 с / 11 с)	[25]
Пористый объем	¹⁾ RTV-118, ²⁾ RTV-732, ³⁾ SG-197, ⁴⁾ PS, ⁵⁾ CAB ⁶⁾ PMMA,	(Pd-CPP, Pt-OEPK, Pd-OEPK, Pd-TPP, Pt-TDCPP, Pt-TFMPP, Pt-Br ₈ TMP, Pd-OEP, Pt-OEP) ⁵⁾ Pt-OEP, Pd-OEP ⁶⁾ Pt-OEP, Pd-OEP	Ацетон, дихлорметан	2,08 Торр ⁻¹ ⁵⁾ 1,06 Торр ⁻¹ , 3,95 Торр ⁻¹ ⁶⁾ 0,35 Торр ⁻¹ , 4,21 Торр ⁻¹ $I_0/I_{100} = 9$	10–20 мкм меньше 0,4 с ⁵⁾ (1,7 с / 16,1 с), ⁶⁾ (1,4 с / 30,8 с) (3,7 с / 24,3 с) (1,7 с / 63,1 с)	[26]
Пористый объем	RTV-732	Pt(bathophen)(CN) ₂ , Pt(dtbp)(CN) ₂	Дихлорметан	$I_0/I_{100} = 14$	0,2 мм меньше 3 с	[27]
Пористый объем	RTV-732	$Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$ (0,05–0,3) · 10 ⁻³ М, 0,2 · 10 ⁻³ М — оптим.	Дихлорметан, этанол	$I_0/I_{100} = 14$	0,2 мм (10 с / 60 с)	[5]

Табл. 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Пористый объем	RTV	$\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3(\text{DS})_2$, $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3(\text{TSPS})_2$, $\text{Ru}(\text{phen})_3(\text{DS})_2$, $\text{Ru}(\text{phen})_3(\text{TSPS})_2$ $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Хлороформ, этилацетат	$0,0322 \text{ Torr}^{-1}$ $I_0/I_{100} = 10$	1–50 мкм меньше 1 с	[39]
Пористый объем	RTV-732	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Вода	$I_0/I_{100} = 2$	0,2 мм 60 с	[38]
Пористый объем	PVC PS PVC PS	¹ Pt-ОЕПК ² Pd-ОЕПК 1 г/10мл	Тетрагидрофуран	¹ $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$ ($I_0/I_{100} = 2,1$), $31,1 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$ ($I_0/I_{100} = 20$) ² $11,2 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$ ($I_0/I_{100} = 9,6$), $1690 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$ ($I_0/I_{100} = 25$)	20–50 мкм	[28]
Пористый объем	PDMS	$\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 0,03 г/л	Дихлорметан	$0,09 \text{ Torr}^{-1}$ $I_0/I_{100} = 78$	0,3–2 мм	[6]
Пористый объем	PS	$\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Метилэтилкетон	$0,0036 \text{ Torr}^{-1}$ $I_0/I_{100} = 2,3$	6 мкм	[7]
Пористый объем	PVA, RTV-732	$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Pt}(\text{por})_4]$ 2 г/л	Этанол, вода	$I_0/I_{100} = 2,2$	0,3 мм меньше 20 с	[75]
Пористый объем	PVC	$\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Этанол, вода	$I_0/I_{100} = 5,8$	200 мкм 12,5 с	[76]
Пористый объем	PS	Pt-ОЕПК, Pd-ОЕПК, Pt-СПК-ТЕЕ, Pt-СПК-ФА, Pd-СПК-ФА, Pd-TSPP 1 г/л	Метанол, хлороформ, полистерен	$I_0/I_{210 \text{ кПа}} = 40$ град.	5–10 мкм (5 с / 50 с)	[29]
Пористый объем	Polypropylene, Porous teflon, Cellulose	BNK 5 ⁺ , BNK 10 ⁺ , BNK 50Н, BNK 17 $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Вода, тетрагидрофуран, диэтилэфир	$I_0/I_{100} = 2,8$	3–5 мин	[24]
Пористый многослойный объем	Polyester membranes, Silicone rubber, E15, E43	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	–	$I_0/I_{28,5} = 7$	80 мкм 40с	[37]
Пористый объем	RTV-118, RTV-615	$\text{Ru}(\text{Me}_2\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Метанол, дихлорметан	$0,197 \text{ Torr}^{-1}$ $I_0/I_{100} = 25$	0,125– 0,375 мм	[32]

Табл. 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Пористый объем	PDMS, GP-163	Os(Ph ₂ phen) ₃ ²⁺ , Os(Ph ₂ phen)(phen) ₂ ²⁺ , Os(Me ₂ phen)(phen) ₂ ²⁺ , Os(phen) ₃ ²⁺ 0,03 г/л	Этанол, вода, дихлорметан	I ₀ /I ₁₀₀ = 4,5	0,1 мм	[41]
Пористый объем	Silicone, PVC, Ethylcellulose, PS	Ru(Ph ₂ phen) ₃ ²⁺ 0,4 г/л	Тетрагидрофуран, хлороформ	3,45·10 ⁻³ Торр ⁻¹ I ₀ /I ₁₀₀ = 5,4	10 мкм	[77]
Пористый объем	Silica, Silicagel, Silicone	Ru(phen) ₃ ²⁺ , Ru(5-odap) ₃ ²⁺ , Ru(Ph ₂ phen) ₃ ²⁺ 0,025–0,32 г/л	Дихлорметан, метанол, ацетонитрил, хлороформ	I ₀ /I ₂₁ = 6,2	25–175 мкм	[8]
Зольгельная пленка	Silica, TEOS, MTEOS, ETEOS, MTMS	Ru(Ph ₂ phen) ₃ ²⁺ , Ru(bpy) ₃ ²⁺ 2,537 г / л	Вода, этанол, соляная кислота	I ₀ /I ₁₀₀ = 9 I ₀ /I ₁₀₀ = 27 град.	300 нм 5 с	[10, 11, 14, 15, 59–61]
Пористый объем	Silicone, Styrene, Gelatin, Filter papers	Ru(phen) ₃ ²⁺ , Ru(bpy) ₃ ²⁺ , Os(bpy) ₃ ²⁺ (0,1–1)·10 ⁻² М	Бутанол, метанол, вода	I ₀ /I ₁₀₀ = 6	10 мкм, 175 мкм, 0,1 мм	[47]
Пористый объем	Zeolite Y, Silicagel	Ru ²⁺ (bpy) ₃ , Ru ²⁺ (bipy) ₃ 5·10 ⁻³ , 1·10 ⁻² М	Вода	I ₀ /I ₁₀₀ = 4,5	50 мкм 6–10 с	[13]
Пористый объем	PDMS, MMA, TGDA, Gp-163, DAC	Pyrene	Дихлорметан	0,157 Торр ⁻¹ I ₀ /I ₁₀₀ = 120	–	[23]

Примечание

Индексированные (вверху спереди) в графах таблицы данные имеют соответствие в пределах строки.

Обозначения:

— при фазометрическом методе измерения;

K_{sv}^{max} — константа Штерна-Фольмера; I₀/I₁₀₀^{max} — отношение сигналов: чистый азот — кислород; RTV — silicon rubber; PMMA — polymethylmethacrylate; PVAc — polyvinylacetate; PVC — polyvinylchloride; PS — polystyrene; CAB — cellulose acetate butyrate; MB — молекулярный вес; PVA — polyvinylalcohol; SG — silicone Genesee; PDMS — polydimethylsiloxane; TEOS — tetraethylorthosilicate; MTEOS — methyltriethoxysilan; ETEOS — ethyltriethoxysilan; MTMS — methyltrimethoxysilane; MMA — methylmethacrylate; TGDA — tetraethylene glycol diacrylate; DAC — diacetoxу; Ru(Ph₂phen)₃²⁺ — tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II); Ru(phen)₃²⁺ — tris(1,10-phenanthroline) ruthenium(II); Ru(bpy)₃²⁺ — tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II); Ru(Ph₂phen)₃²⁺ (Ph₄B⁻)₂ — tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II) ditetraphenylborate; JM6277 — bis{μ-(bis(diphenyl-phosphino)octadecylamine-P,P')} diiododigold(I); JM6280 — 1,1,1-tris(2-diphenylphosphenitomethyl)-ethane gold(I) chloride; Pd-CPP — palladium (II) coproporphyrin; Pt-OEPK — platinum (II) octaethylporphyrin ketone; Pd-OEPK — palladium (II) octaethylporphyrin ketone; Pd-TPP — palladium (II) tetraphenylporphyrin; Pt-TDCPP — platinum (II) meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl) porphyrin; Pt-TFMPP — platinum (II) meso-tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl) porphyrin; Pt-Br₈TMP — platinum

(II) meso-tetramesityl- β -octa-bromoporphyrin; Pd-OEP— palladium (II) octaethylporphyrin; Pt-OEP— platinum (II) octaethylporphyrin; Pt(bathophen)(CN)₂ — (bathophen = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline); Pt(dtbpy)(CN)₂ — (dtbpy = 4,4'-di-tertbutyl-2,2'-bipyridine); Ru(Ph₂phen)₃(DS)₂ — [(Ph₂phen-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline); (DS — *n*-C₁₂H₂₅SO₃)]; Ru(Ph₂phen)₃(TSPS)₂ — [(Ph₂phen — 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline); (TSPS — (CH₃)₃SiCH₂CH₂SO₃)]; Ru(phen)₃(DS)₂ — [(phen — 1,10-phenanthroline); (DS — *n*-C₁₂H₂₅SO₃)]; Ru(phen)₃(TSPS)₂ — [(phen — 1,10-phenanthroline); (TSPS — (CH₃)₃SiCH₂CH₂SO₃)]; (Bu₄N)₄[Pt(pop)₄] — tetrakis(pyrophosphito)diplatinate(II) {pop = P₂O₅H₂²⁻}; Pd-TSPP — palladium (II) tetrakis(4-sulpho-natophenyl) porphyrin; PtCPK-TEE — platinum (II) coproporphyrin-I-ketone tetraethylester; PtCPK-FA — platinum (II) coproporphyrin-I-ketone free acid complex; PdCPK-FA — palladium (II) coproporphyrin-I-ketone free acid complex; BNK 5+ — 5-(4-bromo-1-naphthoyl) pentyltrimethylammonium bromide; BNK 10+ — 10-(4-bromo-1-naphthoyl) decyltrimethylammonium bromide; BNK 50H — 5-(4-bromo-1-naphthoyl)-1-pentanol; BNK 17 — 1-(4-bromo-1-naphthoyl) heptadecane; [Os(Ph₂phen)₃]²⁺ — tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) osmium(II); [Os(Ph₂phen)(phen)₂]²⁺ — [(1,10-diphenanthroline) (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)] osmium(II); [Os(Me₂phen)(phen)₂]²⁺ — [(1,10-diphenanthroline) (4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline)] osmium(II); [Os(phen)₃]²⁺ — tris(1,10-phenanthroline) osmium(II); Ru(5-odap)₃²⁺ — tris(5-octadecanamide-1,10-phenanthroline) ruthenium(II); Os(bpy)₃²⁺ — tris(2,2'-bipyridyl) osmium(II).

Они отмечают, что эффективность тушения при хранении ЧЭ в герметичной пластиковой упаковке в течение года падает на 20–30%, фотостабильность ЧЭ не изменяется после годовой выдержки при дневном свете, а интенсивность флуоресценции уменьшается менее чем на 1% при непрерывном облучении галогеновой лампой (200 Вт, 450 нм) в течение 5 час. В водных растворах наблюдается изменение константы тушения на 10% после 2 месяцев хранения. Для ЧЭ, приготовленных по золь-гельной технологии с использованием комплексов Ru(bpy)₃²⁺ и Ru(Ph₂phen)₃²⁺, исследователи [9] наблюдали незначительное уменьшение интенсивности люминесценции (меньше 4%) за 2 месяца эксплуатации. В других ЧЭ, полученных по золь-гельной технологии с комплексами Ru(Ph₂phen)₃²⁺, падение чувствительности составило около 3% за 240 дней при температуре 20°C [61]. В матрицах из цеолита и силикагеля для комплексов Ru²⁺ получено падение чувствительности на 20% за 52 недели наблюдений при температуре 20°C, хотя выцветания индикатора не обнаружено [13]. В работе [29] для ЧЭ с применением порфириновых комплексов PtOEPK, PdOEPK в полистироле, имеющих высокий квантовый выход и большое время жизни возбужденного состояния (до 480 мкс) получена хорошая стабильность и превосходные параметры при хранении в темноте при нормальных условиях: после 2 лет хранения не наблюдалось изменений в спектральных характеристиках поглощения и люминесценции. При эксплуатации сенсора в режиме непрерывных измерений за три недели обнаружена фотодegradация ЧЭ на ~10%, что практически не сказалось на калибровочных и точностных характеристиках. Это, по мнению авторов, обусловлено использованием фазового метода измерения тушения люминесценции.

Многие исследователи также упоминают о том, что ЧЭ необходимо выдерживать в течение некото-

рого времени после его изготовления, с тем чтобы наступило некоторое равновесное состояние, гарантирующее получение воспроизводимых характеристик длительное время [78–80].

Таким образом, резюмируя вышеизложенное, важными задачами являются решение проблем длительного хранения полученных ЧЭ сенсоров с сохранением их свойств и обеспечение устойчивых метрологических характеристик сенсоров в процессе эксплуатации.

4.2. Селективность ЧЭ

Как уже упоминалось ранее, существуют вещества, которые при взаимодействии с ЧЭ могут создавать помехи, вызывая тушение или усиление люминесценции. Предпринимаются определенные технологические приемы с целью уменьшения влияния этих веществ на отклик сенсора: вводятся дополнительные компоненты в матрицу, модифицируется поверхность ЧЭ, меняется проницаемость элементов и пленок. Но, тем не менее, для сенсоров кислорода с матрицей из силиконовой пористой резины отмечено влияние следующих веществ: SO₂, H₂S, N₂O, Cl₂, галогана и анестезионных газов [33]. В работе [39] показано влияние CO₂, а также ионов меди, железа и некоторых солей на тушение флуоресценции ЧЭ. Исследователи отмечают влияние pH поверхности ЧЭ на величину его отклика. ЧЭ с комплексами (Bu₄N)₄[Pt(pop)₄]⁴⁺ по данным [75] обладает чувствительностью к хлороформу и SO₂.

5. МОДЕЛИ ТУШЕНИЯ

При интерпретации результатов измерений применяется классическая зависимость Штерна-Фольмера для динамического тушения люминесценции в гомогенной среде [18]. Недостаток такого подхода явно проявляется для гетерогенных

систем и в системах где наблюдается смешанное тушение. Так, при концентрации кислорода ~100 об.% для ряда ЧЭ (с матрицами из прессованного порошка, пористого стекла и др.) тушение может быть, в основном, динамическим, при 4–7 % уровне статического тушения. В области высоких уровней парциального давления тушение люминесценции становится преимущественно статическим. В работе [54] обсуждаются модели процессов тушения люминесценции:

а) два независимых связанных процесса, с одной стороны — тушение, с другой — отсутствие тушения;

б) два независимых связанных процесса, в обоих случаях присутствует тушение, но с разными константами тушения (таким образом, предыдущая модель является частным случаем этой модели);

в) предыдущая модель со статическим тушением;

г) процессы с гауссовским распределением времени жизни состояния (тушения) с независимыми константами Штерна-Фольмера для двух компонентов тушения;

д) поверхностное диффузное тушение адсорбированным кислородом (адсорбция кислорода подчиняется ленгмюровской изотерме);

е) ленгмюровское поверхностное диффузионное тушение модели д) в сочетании с газовым диффузионным тушением каждого отдельного тушителя со своей бимолекулярной константой;

ж) то же, что в модели д), но в предположении гауссовского распределения времени жизни состояний, каждое из которых обладает тушением с некоторой независимой бимолекулярной константой;

з) диффузионное тушение с адсорбированным кислородом в соответствии с френдлиховской изотермой.

Замещение, подобное сделанному в случае ленгмюровской изотермы, приводит к двухпараметрическому уравнению тушения Штерна-Фольмера. Наиболее удачной является модель диффузионного тушения с адсорбированным кислородом в соответствии с френдлиховской изотермой (модель з), дающая хорошее соответствие с экспериментальными результатами и более полно описывающая динамическое тушение.

В работе [78] обсуждаются причины, вызывающие нелинейность зависимости Штерна-Фольмера, и приводится сравнение двух моделей тушения: мультисайтовой (МС) и модели нелинейной растворимости (НР). Анализируются два варианта объяснения нелинейности тушения: при взаимодействии либо проявляется связь между сайтами, либо же этот эффект обусловлен нелинейностью растворения аналита в ЧЭ. В каждой

из моделей использованы три независимых параметра. Хотя подоплекой моделей являются различные физические основы и различные химические процессы, модели дают одинаковые математические результаты при аппроксимации получаемых данных. Модель НР легче использовать для вычислений, но двухсайтовая модель лучше соответствует пониманию физико-химических процессов в ЧЭ сенсора. Существенным недостатком при использовании твердотельных полимерных матриц является наличие определенной гетерогенности, влияющей на неоднородность при пространственном распределении индикаторов и определяющей неоднородность физико-химических свойств (в том числе и диффузионных) матрицы. В конечном итоге такая неоднородность матрицы с индикатором является причиной нелинейности зависимости Штерна-Фольмера и неэкспоненциальной зависимости тушения. В мультисайтовой (двухсайтовой) модели предполагается, что молекула люминофора, адсорбированная на поверхности матрицы ЧЭ может существовать в двух или более состояниях, со своими характеристиками тушения [32, 35]. Если существуют данные о наличии нескольких комплексов с разными временами жизни, то следует использовать более сложную модель, включать зависимости распределения, увеличивать число сайтов. Для простых полимерных систем двухсайтовая модель дает несколько завышенные значения величин, чем имеющиеся в реальном случае. В модели нелинейной растворимости (НР) допускается гипотеза о том, что нелинейность зависимости Штерна-Фольмера обусловлена нелинейной зависимостью растворимости кислорода в полимере [41], а нелинейность растворимости свойственна ленгмюровской адсорбции газа в микропустотах в предположении нормального закона растворимости Генри.

Сравнение моделей показывает, что они дают одинаковую точность при аппроксимации одинаковых данных и являются математически эквивалентными функциями. Нельзя привести достаточно веских причин для предпочтения той или иной модели, хотя J.N. Demas, B.A. DeGraff и др. [32–35, 41, 78] предпочитают использовать двухсайтовую модель, мотивируя это тем, что такая модель позволяет получить наглядное представление о протекающих процессах, дает широкую возможность для физической интерпретации результатов и обеспечивает фундаментальной информацией о природе сайтов, ответственных за тушение. Многие исследователи допускают возможность применения гибрида моделей НР и МС, что значительно усложняет результирующую модель. Тем не менее, наиболее простыми, эффек-

тивными и часто используемыми являются двух-сайтовая модель и модель нелинейной растворимости кислорода в матрице сенсора.

6. АНАЛИЗ ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Наиболее распространенными объектами патентования являются люминесцирующие комплексы, методы получения ЧЭ и материалов, а также способы определения концентрации кислорода на основе заявленных комплексов. Гораздо меньшее количество патентов посвящено конструкциям и устройствам сенсоров, что в какой-то степени отражает факт отсутствия разнообразия промышленных образцов сенсоров. В данном обзоре представляется уместным привести и обсудить ряд наиболее характерных патентов.

6.1. Способы и устройства для определения концентрации кислорода в газах

В патенте [81] заявлен датчик с люминесцирующим лантанидным комплексом, в котором регистрируется тушение люминесценции комплекса кислородом. При возбуждении до определенного уровня энергии лантанидный ион комплекса генерирует узкую линию люминесценции, которая обусловлена передачей энергии от лиганда к иону, причем энергия возбужденного лиганда равна энергии лантанидного иона, вследствие чего лиганд и лантанидный ион образуют резонансную пару, внутри которой происходит быстрый обмен энергией в прямом и обратном направлениях. Кислород влияет на перенос энергии между элементами резонансной пары, что приводит к тушению люминесценции.

Авторы патентов [82, 83] заявляют датчики, выполненные на основе полипиридиновых металлосодержащих комплексных соединений, лигандами которых являются бипиридин, фенантролин, терпиридин или их производные, и способы иммобилизации этих комплексов. Патентуемый зонд содержит иммобилизованный полипиридиновый комплекс металла, люминесценция которого в видимой области спектра используется для непосредственного определения концентрации. В патентах заявлены способы иммобилизации люминесцентных полипиридиновых комплексов металлов в различные матрицы, в качестве которых могут использоваться как неорганические материалы (например, силикагель, стекла и т.д.), так и органические (пористые полимеры, различные ионнообменные смолы, полисахариды и протеины). Предпочтительными для использования являются комплексы металлов: Ru, Os, Ch, Ir, Fe, Co, Eu. Для синтеза полипиридиновых комплексов лиганды выбираются из группы бипиридинов, фенантролинов, терпири-

динов и их производных с упомянутыми металлами. Высокая чувствительность к кислороду получена для индикатора $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ с максимумом возбуждения на 450 нм и люминесценции на 605 нм.

К патентам, описывающим технологию изготовления кислородочувствительных зондов, относится патент [84], где изложен способ в котором осуществляется смешивание флуоресцирующего индикатора с силиконовым маслом, имеющим молекулярный вес 6 700–80 000 (предпочтительно 15 000–30 000), с последующим нагреванием смеси до температуры 150–300°C и нанесением кислородочувствительного слоя на твердотельную подложку. В одном из вариантов изготовления зонда между индикатором и изоляционным слоем вводится слой из рассеивающего свет материала.

В авторском свидетельстве [85] предложен активный элемент для люминесцентного сенсора и технология его изготовления, состоящая в том, что на твердую подложку наносится мономолекулярное люминесцирующее покрытие на основе амфифильных индикаторов металлопорфириновой природы (например, Pt- и Pd-порфиринов). Процесс нанесения (однократный-монослойное, многократный-мульти-слоевое покрытие) осуществляется по модифицированной Ленгмюровской технологии. Особенностью такой технологии является использование индикаторов, растворимых в водной фазе и активно участвующих в образовании поверхностных мономолекулярных структур (пленок Ленгмюр-Блоджет). Люминесценция таких пленок зависит от ряда факторов: концентрации кислорода, влажности воздуха, температуры исследуемой среды и может использоваться для контроля одного из них.

Сущность заявки [86] "Способ изготовления индикаторного покрытия для определения парциального давления газов, тушащих люминесценцию" заключается в нанесении на подложку оксидной пленки путем анодного оксидирования, обработке полученной пленки в растворе аммонийной соли металла (выбранного из группы W, Mo, Cr) при пропускании электрического тока с последующей адсорбцией люминесцирующего индикатора. В качестве последнего применяют комплексы металлов платиновой группы с органическими лигандами с поверхностной концентрацией 0,1–0,5 монослоя (например, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3\text{Cl}_2$). Тушение люминесценции $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$, иммобилизованного в кремниевую подложку, кислородом используется как точный метод для измерения концентрации кислорода в растворах и в газовых смесях.

Патент [87] содержит описание устройства с малым временем отклика (до 0,2 с) для мониторинга дыхания, в котором заявлены: ЧЭ из люми-

несцирующего материала, полимерная пленка, покрывающая ЧЭ, способ модулированного облучения ЧЭ для возбуждения люминесценции, способ измерения сдвига фазы люминесценции при определении времени затухания, а в [88, 89] заявлены полимерные люминофоры, содержащие комплексы Ru, Os, Rh, ковалентно связанные с полимерными матрицами и в которых наблюдается явление тушения люминесценции молекулярным кислородом. Такие индикаторы могут быть нанесены на оптические волокна или выполнены в виде чувствительных оптических элементов для обнаружения кислорода в газах и жидкостях.

Патенты [90, 91] посвящены описанию конструкции датчиков, имеющих опорные элементы, состоящие из матриц с люминофором, нечувствительным к кислороду, и люминесцирующими под воздействием излучений с определенными диапазонами длин волн. На рабочие элементы датчиков нанесены люминесцирующие индикаторы, чувствительные к кислороду и меняющие свои характеристики в зависимости от концентрации кислорода. В датчиках имеется источник света, обеспечивающий световые потоки в рабочем и опорном диапазонах длин волн.

В [92] заявлен зонд с двумя люминесцентными ЧЭ, имеющими разную чувствительность к исследуемому веществу, источниками первого и второго возбуждающего излучения, приемником люминесценции и блоком обработки сигналов. Первый ЧЭ поглощает свет внутри первой полосы поглощения, совпадающей с первым возбуждающим излучением, но лежащей за пределами поглощения второго ЧЭ, который поглощает во второй полосе и также излучает свет, причем часть второй полосы поглощения выходит за границы первой полосы поглощения. Первое и второе возбуждающее излучение падает на люминесцентные ЧЭ попеременно и с некоторыми интервалами. Соотношение уровней сигналов люминесценции ЧЭ пропорционально искомой концентрации кислорода.

Авторское свидетельство [93] основано на использовании эффекта динамического тушения люминесценции органических красителей кислородом и включает измерение интенсивности люминесценции ЧЭ, находящегося в измерительной кювете в присутствии эталонного газа и анализируемой смеси. Сквозь измерительную кювету пропускается свет, длина волны которого превышает длину волны, соответствующую максимуму в спектре испускания индикатора, и регистрируется прошедший сигнал. Свет, возбуждающий люминесценцию и световой поток с длиной волны превышающей длину волны, соответствующую максимуму в спектре испускания индикатора, чередуют с определенной частотой. Концентрацию кислорода определяют по отношению опорного

сигнала к сигналу, вызванному люминесценцией, предварительно измерив эталонный образец с известной концентрацией кислорода.

Заявляемый в патенте [94] датчик содержит ЧЭ, состоящий из индикатора и матрицы, характеризующийся определенной константой скорости тушения флуоресценции под воздействием кислорода. На вход датчика подаются АМ-сигналы возбуждения, в соответствии с которыми детектор, соединенный с ЧЭ, формирует выходные сигналы, указывающие на концентрацию анализируемого кислорода.

В патенте [95] осуществляется определение концентрации молекулярного кислорода в основном состоянии. Молекулы кислорода в образце возбуждают из электронного основного состояния в возбужденное синглетное состояние. На длине волны 1270 нм определяют параметр люминесценции возбужденных молекул кислорода, который коррелирует со стандартной определенной величиной. Данную корреляцию проводят между люминесцентными сигналами с этой длиной волны возбужденных молекул кислорода в эталонных образцах и концентрациями молекулярного кислорода в основном состоянии в этих же эталонных образцах с известными концентрациями молекулярного кислорода в основном состоянии. Полученная зависимость позволяет определить содержание кислорода в исследуемом образце.

В [96] заявлена конструкция газоанализатора парамагнитных газов, содержащая источник возбуждающего излучения, проточную кювету с анализируемым газом, рабочий и установленный в герметичной кювете сравнительный люминесцентные ЧЭ, светофильтры на выходах кювет и перед фотоприемником, блок обработки сигналов, вход которого связан с выходом фотоприемника. Рабочий люминесцентный ЧЭ и герметичная кювета укреплены на обтураторе, помещенном в проточной кювете, источник возбуждающего излучения выполнен в виде электролюминесцентного конденсатора, между выходом фотоприемника и входом блока обработки сигналов подключен узкополосный усилитель с максимумом полосы пропускания на частоте напряжения питания электролюминесцентного конденсатора.

При проведении точных измерений влияние температурных и других внешних воздействий на люминесценцию приводит к необходимости учитывать эти влияния или каким-то способом их компенсировать. В патенте [97] осуществлена компенсация изменения температуры и интенсивности источника света в кислородочувствительном устройстве, содержащем преобразовательный элемент с люминесцирующим индикатором, связанный со световодами, и эталонный преобразователь с таким же индикатором, помещенный в кап-

сулу с воздухом. Концентрацию газа определяют на основе выходных сигналов фотодетекторов при использовании калибровочных данных для люминесцирующего индикатора. Важно отметить, что индикатор в преобразователе иммобилизован посредством клея (например, силиконового).

В [98] для “самокомпенсации” датчика с учетом изменений внешних факторов при измерении кислорода используют датчик, содержащий индикаторный комплекс биацетил, который флуоресцирует на длинах волн 450 и 490 нм и фосфоресцирует на длинах волн 518 и 570 нм, причем кислород влияет только на фосфоресцентное излучение. Поэтому ЧЭ возбуждают на длине волны 420 нм и получают сигналы фосфоресценции на указанных длинах волн. По отношению интенсивностей сигнала флуоресценции при 450 или 490 нм к интенсивности фосфоресцентного сигнала при 518 или 570 нм определяют концентрацию кислорода.

6.2. Способы и устройства измерения концентрации кислорода в жидких средах

При анализе патентных материалов, касающихся вопросов определения концентрации кислорода в жидких средах, также наибольшее количество патентов относится к способам изготовления ЧЭ и зондов, а также используемым индикаторным элементам.

В патенте [99] концентрация кислорода в образце жидкости определяется с помощью оптического датчика с волноводом, первый конец которого контактирует с образцом, а второй связан с приемником сигналов. Первый конец представляет собой ЧЭ, содержащий структурированную, проницаемую для кислорода мембрану из отвержденного перфторуретанового полимера. Заявлен широкий состав люминесцентных индикаторов: комплексы Ru^{2+} , Os^{2+} , Ir^{3+} , Rh^{2+} и Cr^{3+} с 2,2'-билипиридином, 1,10-фенантролином, 4,7-дифенил-1,10-фенантролином, 4,7-диметил-1,10-фенантролином, 4,7-дисульфонируемым-дефинил-1,10-фенантролином, 2,2-би-2-тиазолином, 2,2'-битиазолом, 5-бром-1,10-фенантролином и 5-хлор-1,10-фенантролином или комплексы Cu^{2+} , Pt^{2+} , и Zn^{2+} с порфирином, этиопорфирином, тетрафенилпорфирином, мезапорфирином, диметилэфиром и октаэтилпорфирином. Датчик включает в себя также эталонный элемент, формирующий нечувствительный к кислороду флуоресцентный сигнал и представляющий собой флуоресцентное органическое соединение типа флуоресцеина, карбоксифлуоресцеина, гидроксипирентрисульфоновой кислоты, дихлорфлуоресцеина, N,N'-бис(2,5-дитерт-бутилфенил)-4,4,9,10-периленкарбоксомида и N,N'-бис(2,6-ксилидил)-3,4,9,10-перилен-

карбоксомида. Чувствительный и эталонный элементы возбуждают излучением с первой длиной волны, получая чувствительный к кислороду сигнал на второй длине волны, а с эталонного элемента — на третьей длине волны. По сигналам с чувствительного и эталонного элементов рассчитывают количество кислорода в образце жидкости.

В патенте [100] той же фирмы заявлен датчик, состоящий из кислородопроницаемой мембраны, изготовленной из отвержденного перфторированного уретана и, включенного в нее, кислородочувствительного индикаторного и эталонного компонентов. Спектр люминесценции индикаторного компонента калибруют путем его сравнения со спектром эталонного компонента, который менее чувствителен к тушению кислородом и имеет скорость фоторазложения, подобную индикаторному компоненту.

Для целей измерения артериального давления крови предназначен “Волоконно-оптический наконечник катетера для сенсора давления на эффекте тушения флуоресценции” [101], изготовленный из материала в котором наблюдается явление тушения люминесценции при столкновении с молекулой тушителя или ферстеровского переноса энергии тушения флуоресценции в среде, где размещен сенсор. Сенсоры, основанные на ферстеровском тушении, позволяют регистрировать изменение дистанции между тушителем и флуорофором, которое меняется при изменении давления окружающей сенсор среды. Флуоресцентные хромофоры сенсора вводятся в полимерную матрицу или покрываются полимерной матрицей, содержат $Ru(Ph_2phen)_3Cl_2$, а молекулами тушителя является кислород.

Патент [102] содержит описание катетера для измерения концентрации кислорода в жидких средах и/или температуры сред, состоящего из флуорометрического сенсора и источника излучения. В зависимости от концентрации вещества (кислорода) или температуры среды меняется интенсивность и время затухания флуоресценции. Катетер имеет одно волокно для возбуждающего излучения и второе для сравнительного сигнала для калибровки сенсора (в варианте устройства содержатся два разных ЧЭ для получения одновременной информации о температуре и концентрации кислорода в среде). ЧЭ содержит кремниевую сополимерную матрицу и индикатор, сформированный при растворении в кремниевом сополимере от 0,1 до 3 % (весовых) флуорофора из группы, включающей $Ru(Ph_2phen)_3^{2+}$, $Ru(phen)_3^{2+}$, $Ru(bpy)_3^{2+}$ и т.п. Кремниевые сополимеры выбираются из группы кремниевых поликарбонатных сополимеров и кремниевых полистереновых сополимеров.

Среди патентов, касающихся непосредственно конструкций сенсоров отметим следующее. Для

малых объемов исследуемых проб или тонких слоев жидкости предназначен патент [103] на оптоволоконный датчик, в котором оптические волокна расположены под углом друг к другу и помещены в пластиковый блок, имеющий полированную торцевую грань. Концы волокон лежат в одной плоскости с торцевой гранью и за счет этого увеличена область перекрытия падающего и отраженного света, что повышает чувствительность датчика. На грань может быть нанесено хромогенное или люминесцентное покрытие, чувствительное к концентрации растворенного кислорода.

Запатентованное устройство [104] состоит из оптического волокна, измерительного и эталонного элементов, двух фотоприемников и источника излучения. Оптическое волокно имеет пять терминальных жгутов, один конец волокна разделен на первый, второй и третий выводы, другой конец — на четвертый и пятый выводы. Первый вывод соединен с источником света. Измерительный элемент имеет флуоресцентный индикатор, соединен с четвертым выводом и подвержен воздействию исследуемой среды. Эталонный элемент содержит такой же флуоресцентный индикатор, соединен с пятым выводом и изолирован от этой среды. Первый фотоприемник принимает свет от измерительного элемента, проходящий через второй и пятый выводы оптического волокна. Второй фотоприемник принимает свет от эталонного элемента, проходящий через третий и пятый выводы. Пропуская свет через оптическое волокно к измерительному и эталонному элементам, регистрируют свет, излучаемый этими элементами, и вычисляют концентрацию кислорода в газообразной или жидкой среде.

Итак, из анализа патентной литературы следует, что предметом заявленных патентов являются люминесцентные комплексы и вещества, материалы матриц, методы получения ЧЭ и материалов, а также способы определения концентрации кислорода на основе заявленных ЧЭ. В небольшой части патентов содержится описание конструкций и устройств сенсоров. Владельцами таких патентов, как правило, являются крупные фирмы ("Optical Sensors Incorporated" (США), "Minnesota mining and manufacturing" (США), "Boc Health Care Inc." (США), "Siemens AG" (Германия) и др.), что косвенно свидетельствует о ведущихся в этих фирмах исследованиях по созданию люминесцентных сенсоров кислорода.

Большинство люминесцирующих комплексов и красителей являются запатентованными и в последнее время прослеживается тенденция патентования непосредственно технологий приготовления ЧЭ с заданными свойствами, способов получения элементов со стабильными характеристиками или методов, улучшающих характеристики

этих элементов, а также процессов синтеза новых люминесцирующих ЧЭ.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большое разнообразие типов индикаторов, матриц, а также технологий изготовления ЧЭ свидетельствует об активной работе исследователей по получению сенсоров с прогнозируемыми характеристиками. Однако практическое отсутствие их на рынке говорит о сложностях, возникающих при серийном производстве.

Исследование оптических люминесцентных сенсоров для той или иной области применения определяет специфику требований к метрологическим и эксплуатационным характеристикам, но, тем не менее, в настоящее время можно выделить следующие основные направления разработок и исследований сенсоров:

1. Синтез новых стабильных индикаторов, имеющих высокие квантовые выходы. Например, такого типа индикаторы на модифицированных комплексах рутения $\text{Ru}(5\text{-acrylamido-phen})_2$ и $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}(\text{Ph}_4\text{B}^-)_2$ — описаны в работах [48, 51].

2. Создание индикаторов с независимыми от температуры параметрами. Так в работе [25] получен индикатор на координатных комплексах Au^+ (пленки JM6277 и JM6280), чувствительность которого не зависит от температуры в диапазоне 15–50 °С, а авторами [50] исследован сенсор на индикаторе $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}(\text{Ph}_4\text{B}^-)_2$ чувствительность которого не меняется при температурах 24–53 °С.

3. Получение материалов матриц, обладающих заданными свойствами. В работах [43, 61] получены сенсоры, обладающие высокой гидрофобностью, что достигнуто введением в золь-гельный процесс приготовления ЧЭ различного рода модификаторов.

4. Создание материалов со стабильными характеристиками люминесценции, которые могут быть использованы для получения опорных элементов [8].

5. Разработка методик фиксации индикаторов в матрице для повышения стабильности сенсора. Такие работы описаны в [26, 44, 48, 50, 51, 61], где достигнута высокая стабильность ЧЭ за счет использования ковалентной адсорбции или сополимеризации индикаторов с матрицей, а также получена хорошая гидрофобность и чувствительность.

6. Введение пластификаторов, повышающих чувствительность и время отклика сенсора в рабочем диапазоне концентраций кислорода. В работах [26, 50] показано, что чувствительность в отдельных рабочих диапазонах и быстродействие сенсора сильно зависят от концентрации, а в [51] — состава пластификатора.

Из приведенного анализа следует, что создание

оптических сенсоров для определения концентрации кислорода на основе люминесцирующих комплексов, обладающих высокой чувствительностью и быстродействием, а также низкой стоимостью является актуальной задачей аналитического приборостроения, которая позволит успешно решить ряд проблем в различных областях деятельности человека.

Работа поддерживалась ФЦП "Интеграция" в рамках Проекта № А0141 "Оптика и научное приборостроение", раздел "Поддержка УНЦ "Приборы и средства автоматизации для научных исследований" на базе СПГУАП и ИАНП РАН".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аманназаров А., Шарнопольский А. Методы и приборы для определения кислорода (газовый анализ). М.: Химия, 1988. 144 с.
2. Данилов А.Д. // Космические исследования. 1966. Т. 4, № 1. С. 47–65.
3. Бесшапошников А.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 1978. Т. 29, № 2. С. 369–370.
4. Li X.M., Wong K.Y. // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 262. P. 27–32.
5. Li X.M., Ruan F.C., Wong K.Y. // Analyst. 1993. V. 118. P. 289–292.
6. Xu W., McDonough R.C., Langsdorf B., et al // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 4133–4141.
7. Hartmann P., Leiner M.J.P., Lippitsch M.E. // Anal. Chem. 1995. V. 67. P.88.
8. Mingoarranz F.J., Moreno-Bondi M.C., Fresnadillo D.G. et al. // Microchimica Acta. 1995. V. 121. P. 107–118.
9. Shahriari M.R., Ding J.Y., Tong J., Sigel G.H. // SPIE. 1994. V. 2068. P. 224–240.
10. McEvoy A.K., McDonagh C.M., MacGraith B.D. // SPIE. 1995. V. 2508. P. 190–198.
11. MacGraith B.D., O'Keefe G., McEvoy A.K., McDonagh C.M. // Electronics Letters. 1994. V. 30. P. 888–889.
12. MacGraith B.D., McDonagh C.M., O'Keefe G, et al. // Analyst. 1993. V. 118. P. 385–388.
13. Meier B., Werner T., Klimant I., Wolfbeis O. // Sensors and Actuators. 1995. V 29. P. 240–245.
14. MacGraith B., O'Keefe G., McEvoy A., McDonagh C. // SPIE. 1994. V. 2293. P. 110–120.
15. O'Keefe G., MacGraith B.D., McEvoy A.K. et al. // Sensors and Actuators. 1995. V. 29. P. 226–230.
16. Murtagh M.T., Ackley D.E., Shahriary M.R // Electronics Letters 1996. V. 32, № 5. P. 477–479.
17. Hartmann P., Ziegler W. // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 4512–4514.
18. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
19. Diaz-Carcia M., Pereiro-Garcia R., Velasco-Garcia N. // Analyst. 1995. V. 120. P. 457.
20. Tarasankav P., Nikhil R., Pradip K. // Analyst. 1991. V. 116. P. 156.
21. Optiz N., Graf H., Lubbers D. // Sens. Actuators. 1988. V. 13. P. 159.
22. Kroneis H., Marsoner H. // Sens. Actuators. 1983. V. 4. P. 587.
23. Xu W., Schmidt R., Whaley M. et al. // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 3172–3180.
24. Lee E.D., Werner T.C., Seitz W.R. // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 279–283.
25. Mills A., Lepre A., Theobald B. et al. // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 2842–2847.
26. Mills A., Lepre A. // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 4653–4659.
27. Lee W., Wong K., Li X. // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 255–258.
28. Hartmann P., Trettnak W. // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 2615–2620.
29. Papkovsky D., Ponomarev G., Trettnak W., O'Leary P. // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 4112–4117.
30. Pal T., Jana N., Das P. // Analyst 1991. V. 116. P. 321–322.
31. Liu Y., Pereiro-Garcia R., Valencia-Gonzalez M. et al. // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 836–840.
32. Carraway E., Demas J., DeGraff B., Bacon J. // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 337–342.
33. Bacon J.R., Demas J.N. // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2780–2785.
34. Carraway E.R., Demas J.N., DeGraff B.A. // Anal. Chem. 1991. V 63. P. 332–336.
35. Sacksteder L.A., Demas J.N., DeGraff B.A. // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 3480–3483.
36. Moreno-Bondi M.C., Wolfbeis O.S., Leiner M.J.P., Schaffar B.P.H. // Anal. Chem. 1990. V. 62. P. 2377–2380.
37. Wolfbeis O.S., Weis L.J., Leiner M.J.P., Ziegler W.E. // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 2028–2030.
38. Hauser P.C., Tan S.S. // Analyst. 1993. V. 118. P. 991–995.
39. Klimat, Wolfbeis O.S. // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 3160–3166.
40. Thompson R.B., Lakowicz J.R. // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 853–856.
41. Xu W., Kneas K., Demas J., DeGraff B. // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 2605–2609.
42. Juris A., Balzani V., Barigelletti F., et al. // Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry and chemiluminescence. Elsevier Science Publishers. Amsterdam. 1988. P. 86–281.
43. McEvoy A.K., McDonagh C.M., MacGraith B.D. // Analyst. 1996. V. 121. P. 785–788.
44. Havier M.P., Garcia-Fresnadillo D., Moreno-Bondi M.C., Orellana G. // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 5184–5189.
45. Патент США № 5142155, 25.08.92.
46. Патент США № 5030420, 9.07.91.
47. Патент США № 5196347, 23.03.93.
48. McNamara K.P., Li X., Stull A.D., Rosenzweig Z.

- // *Analytica Chimica Acta*. 1998. V. 361. P. 73–83.
49. *Brinker C.J., Scherer G.W.*. Sol-gel Science. New York: Academic Press. 1983.
50. *Mills A., Thomas M.* // *Analyst*. 1997. V. 122. P. 63–68.
51. *Mills A., Thomas M.* // *Analyst*. 1998. V. 123. P. 1135–1140.
52. *Shi W., S.Wolfgang, Strecas T.C., Gafney H.D.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 974.
53. *McKiernan J., Pouxviel J.-C., Dunn B., Zink J.I.* // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 2129.
54. *Carraway E.R., Demas J.N., DeGraff B.A* // *Langmuir*. 1991. V. 7. P. 2991–2998.
55. *Badin G.E., Grattan K.T.V., Palmer A.W., Tseung A.C.* // *Spinger proceeding in Physics*. 1989. V. 44. P. 436–442.
56. *Zasman R., Rottman C., Ottolenghi M., Anvir D.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 1990. V. 122. P. 107–109.
57. *MacCraith B.D., Ruddy V., Potter C.* // *Electronics Letters*. 1991. V. 27, № 14. P. 1247–1248.
58. *Ding J.Y., Shahriari M.R., G.H.Sigel Jr.* // *Electronics Letters*. 1991. V. 27, № 17. P. 1560–1561.
59. *MacCraith B., O'Keeffe G., McEvoy A.* // *Optical engineering*. 1994. V. 33, № 12. P. 3861–3866.
60. *MacCraith B., McDonagh C., O'Keeffe G. et al.* // *SPIE*. 1992. V. 1796. P. 167–175.
61. *McDonagh C., MacCraith B., McEvoy A.* // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 45–50.
62. *Li X., Ruan F., Wong K.* // *Analyst*. 1993. V. 118. P. 289–292.
63. *Demas J., DeGraff B.* // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 829A–837A.
64. *Shi W., Wolfgang S., Strecas T.C., Gafney H.D.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 974.
65. *Macedo P.B., Barkatt A., Feng X., et al.* // *SPIE*. 1988. V. 986. P. 200–205.
66. *Dakin J.P.* // *SPIE*. 1988. V. 1011. P. 173–178.
67. *Novikov A.F., Zemskii V.I.* // *SPIE*. 1995. V. 2550. P. 119–129.
68. *Земский В.И., Вересов А.В., Ершов А.Ю.* // *Оптика и спектроскопия*. 1996. Т. 81, № 2. С. 251–257.
69. *Rosenzweig Z., Kopelman R.* // *Anal. Chem.* 1995. V. 68. P. 1408–1413.
70. *Rosenzweig Z., Kopelman R.* // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 2605–2654.
71. *Rosenzweig Z., Kopelman R.* // *Sensors and Actuators*. 1996. V. 35–36. P. 475–483.
72. *Lei C., Deng T.* // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 3344–3349.
73. Патент США № 5012809, 7.05.91.
74. Патент США № 5580527, 3.12.96.
75. *Li X., Wong K.* // *Analytica Chimica Acta*. 1992. V. 262. P. 27–32.
76. *Chuang H., Arnold M.* // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. P. 1899–1903.
77. *Draxler S., Lippitsch M., Klimant I. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 3162–3167.
78. *Demas J.N., DeGraff B.A., Xu W.* // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 1377–1380.
79. *Sangani A.S.* // *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1986. V. 24. P. 263–275.
80. *Velasco-Garcia N., Valencia-Gonzalez M., Diaz-Garcia M.* // *Analyst*. 1997. V. 122. P. 1405–1409.
81. Патент США № 5190729, 21.03.89.
82. Патент Японии № 5060542В4, 03.07.86.
83. Патент США № 128102, 7.07.92.
84. Патент Швейцария № 684028, 22.04.92.
85. АС Россия № 92014499, 1995.
86. Заявка Россия № 94005922 А1, 1995.
87. Патент США № 5030420, 9.07.91.
88. Патент США № 5580527, 3.12.96.
89. Патент США № 5498549А, 18.01.95.
90. Патент США № 5094959А, 26.04.89.
91. Патент США № 0529247, РЖ ИСМ 64–12–94.
92. Патент США № 5102625, 16.02.90.
93. Патент СССР № 1603259А1, 27.12.88.
94. Патент США № 9510766А1, 20.04.95.
95. Патент США № 5242835, 21.07.92.
96. Патент СССР № 1548721 А1, 9.07.90.
97. Патент Швейцария № 0684809 А, 30.12.94.
98. Патент США № 5094958, 30.08.90.
99. Патент США № 5461880, 13.09.93.
100. Патент США № 9508107А1, 23.03.95.
101. Патент США № 5142155, 25.08.92.
102. Патент США № 5012809, 7.05.91.
103. Патент ФРГ № 9206948, 31.03.92.
104. Патент США № 5272090, 31.03.92.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (А.А. Евстапов, Д.О. Муравьев, В.Е. Курочкин)
Санкт-Петербургский Государственный Университет аэрокосмического приборостроения (В.П. Котов)

Материал поступил в редакцию 29.07.99.

OPTICAL SENSORS FOR DETERMINATION OF OXYGEN CONCENTRATION ON THE BASE OF LUMINESCENCE COMPLEXES

A. A. Evstrapov*, V. P. Kotov, D. O. Muravyov*, V. E. Kurochkin***

** Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

*** St. Petersburg State University of Aerospace Instrumentation*

The physical chemistry features synthesis of optical oxygen sensors on luminescence complexes are discussed. The versions classification of sensors based on process engineering of obtaining a matrix, on types used of luminescence indicators and procedure of their introduction in a matrix, and also it their interaction with quenchers are suggested. The most famous models of quenching of luminescence are given and the limits of their applicability are discussed. Main optical, metrological, and operating characteristics of sensors are considered. Some general design features of their construction are outlined.