

07;12
©1994

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ДАТЧИК КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

*В.И.Земский, А.В.Вересов,
А.Ю.Ершов, Ю.Л.Колесников*

Люминесцентные методы концентрации различных веществ, как известно, широко используются на практике благодаря их высокой чувствительности и избирательности.

Хорошо разработан качественный и количественный люминесцентный анализ [1], который применяется для определения химического состава люминесцирующих веществ и установления процентного состава их компонентов.

Другое направление, которое интенсивно развивается в последние годы, — это использование люминофоров как молекулярных информаторов о составе или состоянии окружающей среды. В частности, предложены люминесцентные датчики для измерения концентрации кислорода, углекислого газа, температуры и т.д. [2–4]. Отклик датчика фиксируется по изменениям в интенсивности люминесценции (эффект тушения), времени жизни возбужденного состояния или спектрального состава излучения.

Перспективными молекулярными информаторами являются комплексы рутения со специальным классом лигандов, относящихся к α -дииминам. Эти материалы имеют длительные времена жизни возбужденного состояния (от десятков наносекунд до микросекунд в зависимости от типа лигандов), а следовательно, более высокую чувствительность к тушителям, чем большинство органических люминофоров, для которых характерно наносекундное время жизни. Комплексы рутения имеют интенсивную и широкую полосу поглощения в синей части спектра и обнаруживают большой стоксовский сдвиг полосы люминесценции. Это упрощает конструкцию сенсора, так как расширяет набор возможных источников возбуждения и облегчает оптическую фильтрацию информационного сигнала люминесценции.

В чувствительных элементах люминофор закрепляется на твердых подложках, в качестве которых опробованы полимеры [5], гели [6], силикаты [7], вискоза [8] и другие материалы. Следует отметить, что спектрально-люминесцентные характеристики комплексов металлов зависят от вида используемой подложки. И, вообще говоря, заранее невозможно предсказать подходящий материал для

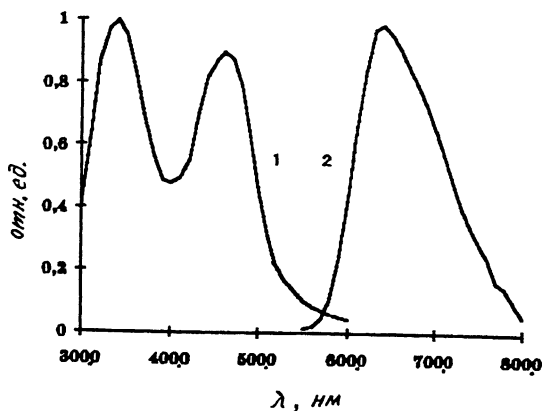


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (1) и люминесценции (2) $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ в пористом стекле.

закрепления люминофора, чтобы получить сенсор с оптимальными характеристиками.

В настоящей работе для закрепления люминесцирующих комплексов рутения в качестве твердой подложки использовано мелкопористое силикатное стекло (МПС) со средними размерами пор около 80Å . Развитая поверхность (около $150\text{ м}^2/\text{см}^3$) и большой объем порового пространства (около 30%) позволяют простыми методами вводить комплексы в МПС из растворов, а затем удалять растворитель испарением. Отметим, что низкотемпературная процедура активации пористой матрицы позволяет им мобилизовать на поверхности МПС широкий класс молекул, даже с относительно низкой термической стабильностью.

В работе приводятся результаты исследования датчиков кислорода, в которых люминофорами являются комплексы RuL_3^{2+} , где L обозначает бидентатные лиганды, относящиеся к α -дииминам ($\text{bpy} = 2.2'$ -бипиридил, $\text{phen} = 1.10$ -фенантролин, $\text{Ph}_2\text{bpy} = 4.4'$ -дифенил, 2.2-бипиридил).

На рис. 1 приведены нормированные спектры поглощения и люминесценции $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ в пористом стекле. Наиболее длинноволновая полоса поглощения около 465 нм приписывается переходу с переносом заряда металл-лиганд [9]. Соответствующий коэффициент экстинкции достигает значения $30\,000\text{ л/моль}\cdot\text{см}$. Спектр люминесценции представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом на 620 нм. Квантовый выход люминесценции в отсут-

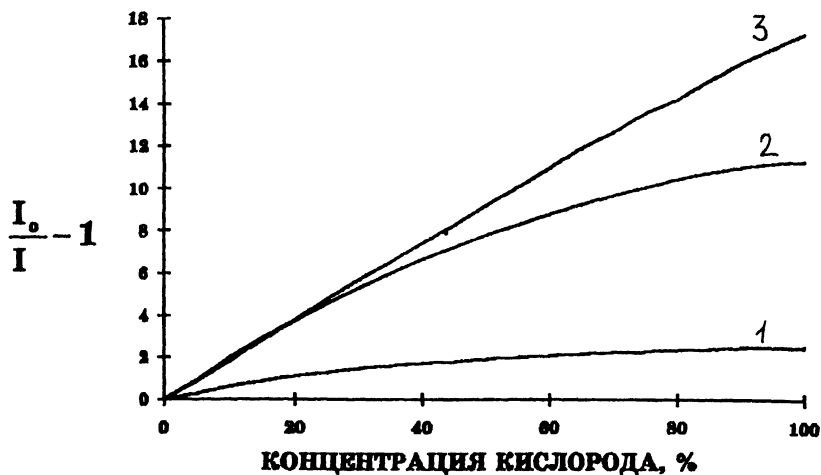


Рис. 2. Графики тушения интенсивности люминесценции $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1), $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (2) и $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (3) в пористом стекле кислородом.

ствие тушителей составляет около 0.4. Положение и форма полосы люминесценции практически не зависят от длины волны возбуждения и наличия тушащих агентов. Спектры двух других комплексов в пористом стекле имеют подобный вид, хотя и отличаются в деталях.

Люминесценция исследованных комплексов, как и многих других люминофоров, тушится молекулярным кислородом. Для тушения необходим контакт между молекулами кислорода и люминофора. Этому основному требованию очень хорошо удовлетворяет датчик на основе люминофора, внедренного в пористое стекло. Молекулы кислорода быстро диффундируют сквозь пористую матрицу и легко достигают контакта с люминофором.

Как известно из ^[10], при диффузном тушении интенсивность люминесценции связана с концентрацией тушителя уравнением Штерна-Фольмера

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k[Q],$$

где I_0 и I — интенсивность люминесценции в отсутствие и при наличии тушителя соответственно, $[Q]$ — концентрация тушителя (в нашем случае кислорода), k — константа Штерна-Фольмера.

На рис. 2 представлены графики тушения интенсивности люминесценции комплексов в пористом стекле в координатах Штерна-Фольмера, т.е. зависимости I_0/I от $[Q]$. Если существует один тип люминофоров, одинаково доступных для тушителя, то указанные зависимости должны

быть линейными. Если присутствуют два или более типа люминофоров с различными константами тушения, то штерн-фольмеровский график отклоняется от линейности в сторону оси абсцисс. Наблюдаемая на опыте кривизна графиков вероятнее всего связана с гетерогенностью поверхности пористой матрицы. Это приводит к неоднородному уширению спектров адсорбированных молекул [11], а следовательно, и к вариации константы тушения адсорбированных комплексов. Однако графики хорошо воспроизводятся и не имеют гистерезиса, что является определяющим для применений в аналитическом анализе.

Чувствительность датчика определяется отношением $\Delta I/\Delta[Q]$, где ΔI — изменение интенсивности люминесценции при изменении концентрации тушителя на величину $\Delta[Q]$. Легко показать, что если тушение люминесценции подчиняется уравнению Штерна-Фольмера, то

$$\frac{\Delta I}{\Delta[Q]} = \frac{I_0 k}{(1 + k[Q])}$$

Отсюда следует, что максимальной чувствительностью датчик обладает при концентрациях тушителя $[Q] = 1/k$. При наличии кривизны в штерн-фольмеровских зависимостях можно ввести понятие средней константы тушения. Для первого, второго и третьего комплексов (см. рис. 2) они составляют 0.03^{-1} , 0.11^{-1} и $0.18^{-1}\%$ соответственно. Это означает, что первый люминофор лучше использовать для измерений при концентрациях кислорода около 30, второй — в районе 10, а третий около 5%. Подчеркнем однако, что датчик будет работать и при других концентрациях тушителя, но с более низкой чувствительностью. Интенсивность I_0 пропорциональна квантовому выходу люминесценции в поглощаемой доле возбуждающего излучения. Последнее условие предполагает использование высоких концентраций люминофора (порядка 10^{-3} моль/л). Связано это с тем, что для обеспечения быстрого действия датчика следует уменьшить его толщину, но при этом сохранять высокую оптическую плотность. Большой стоксовский сдвиг полосы люминесценции относительно полосы поглощения, характерный для комплексов рутения (см. рис. 1), позволяет использовать высокие концентрации люминофора. При этом отсутствуют характерные для органических красителей эффекты самопоглощения и концентрационного тушения люминесценции [12].

Одной из важных характеристик газочувствительного элемента является время установления стационарного сигнала после резкого (ступенчатого) изменения концентрации тушителя. Для измерения переходной характеристики

чувствительного элемента последний помещался в кювету объемом 1 см^3 . Толщина газочувствительного элемента 60 мкм, расход газа составлял $\sim 200 \text{ мл/мин}$. Время срабатывания датчика при увеличении концентрации кислорода было менее 0.5 с, при уменьшении концентрации кислорода — около 2 с. Затягивание отклика в последнем случае связано, вероятнее всего, с более затянутым характером десорбции молекулярного кислорода с поверхности пористого стекла по сравнению с адсорбцией.

В заключение отметим еще одно преимущество комплексов рутения перед органическими красителями для применений их в качестве датчиков концентрации кислорода. Это их высокая фотохимическая стабильность, которая определяет ресурс газочувствительного элемента.

Список литературы

- [1] А.А. Бабушкин, П.А. Башулин, Ф.А. Королев и др. Методы спектрального анализа. М.: МГУ, 1962. 509 с.
- [2] Wolfbels O.S., Carlini F.M. // *Anal. Chem. Acta.* 1984. V. 160. P. 301-304.
- [3] Guthrie A.J., Narayanaswamy R., Russel D.A. // *Trans. of Ins. of Meas. and Contr.* 1987. V. 9. N 2. P. 71-80.
- [4] *Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors* / Ed. by R.A. Lieberman, M.T. Wlodarczyk. The International Society for Optical Engineering. Bellingham, WA, 1989. V. 1172.
- [5] Carraway E.R., Demas J.N., DeGraff B.A., Bacon J.R. // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. N 4. P. 337-342.
- [6] McKiernan J., Pouzviel J.C., Dunn B., Zink J.I. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 2129-2134.
- [7] Carraway E.R., Demas J.N., DeGraff B.A. // *Langmuir.* 1991. V. 7. N 12. P. 2991-2998.
- [8] Kanako M., Iwahata S., Asakura T. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1991. V. 61. N 3. P. 373-380.
- [9] Falix F., Ferguson J., Gudel H.U., Ludi A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. N 12. P. 4096-4102.
- [10] Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
- [11] Земский В.И., Сечкарев А.В., Стуклов И.Г. // *Оптика и спектроскопия.* 1990. Т. 68. В. 3. С. 549-552.
- [12] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Сечкарев А.В. // *Оптика и спектроскопия.* 1988. Т. 65. В. 5. С. 1078-1081.

Санкт-Петербургский
институт точной механики
и оптики

Поступило в Редакцию
12 марта 1994 г.