

Оптични кислородни сензори

М. М. Миланова*, Й. Цв. Захаријева, С. Й. Анастасова, Д. Ст. Тодоровски

Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, Химически факултет, катедра „Неорганична химия“,
бул. „Дж. Баучър“ 1, 1164 София

Факс: (02) 9625438, ел. поща: nhmm@wmail.chem.uni-sofia.bg

Доклад, представен на Шеста международна конференция на химическите дружества на страните
от Югоизточна Европа, София, 10–14.09.2008 г.

Постъпила на 17.12.2008 г.

Увод

Химичните сензори са средство за бързо получаване на аналитична информация, особено полезни за продължително непрекъснато проследяване на протичането на определени процеси, за техния контрол и управление. Това са устройства, на чийто изход се получава електричен сигнал, пропорционален на съдържанието на определен химичен компонент в изследваната среда.

Определянето на съдържанието на кислород в газова среда или разтворен в различни течности е от съществено значение за редица системи и процеси. Съдържанието на кислород в природни и отпадъчни води е един от най-важните параметри, характеризиращи тяхното състояние. Концентрацията на разтворен кислород във вода при равновесие с въздух при температура 20°C и атмосферно налягане 101 kPa е 9.2 ppm и намалява с повишаване на температурата и понижаване на налягането. Недостигът на кислород, например в сладки речни води, може да промени поведението на рибата, когато съдържанието му във водата падне под 0.1 mM, докато концентрации по-ниски от 0.035 mM обикновено причиняват смърт [1]. Нормалното развитие на повечето видове риби изисква концентрацията на кислорода да не е по-ниска от 5 ppm. Намаляването на концентрацията на кислород в природни води най-често се дължи на органични замърсявания и се подлага на контрол. Поддържането на необходимата кислородна концентрация е от съществено значение при пречистване на отпадъчни води, за да се осигури преобладаване на аеробните разпадни процеси и подтискане на активността на анаеробните, примерно сулфат-редуциращи бактерии, произвеждащи сероводород.

Контролирането на кислородното съдържание е от първостепенно значение за нормалното развитие на редица ферментационни процеси в хранителната промишленост. Направен е опит за установяване на приложимостта на получени кислород чувствителни материали за определяне на концентрацията на кислорода в бира [2–4]. Присъствието му е от съществено значение за фер-

ментационния процес. Окислението след ферментация е пагубно за вкусовите качества и колоидната стабилност на бирата. Чрез верига от реакции излишният кислород причинява много бързо разрушаване на пяната. Прекалено ниско съдържание на кислород води до ниски степени на ферментация и ниски концентрации на алкохол, докато прекалено много кислород причинява бърза ферментация, водеща до излишък на бирена мая и загуба на бира, както и до високи концентрации на естери, причиняващи плодов вкус на бирата.

Много съществено за медицината е определянето на кислород в кръвта [5].

Основните параметри, характеризиращи сензорите, в т.ч. и тези за кислород са: граници на определяне; чувствителност (способност за количествено измерване на измервания газ при дадени условия) – контролира се от присъщи физични и химични свойства на материалите, които се използват; избирателност (способност да се установи точно анализирувания компонент); време на отклик (скоростта на промяна на максималния сигнал с промяна на концентрацията на анализа); възпроизводимост на аналитичните резултати; обратимост; консумация на анализирувания компонент; необходима честота на калибриране; дълготрайност (експлоатационен живот); технологичност на производството; производствена възпроизводимост; размер; цена на прибора и на анализа [6–16].

Качествата на сензорите, получени на основата на силициев диоксид, се определят от състава и морфологията на получените филми. От своя страна те се определят от състава на изходния гел и по-специално от присъствието на органично-модифицирани силани, използвани за неговия синтез, от условията на получаването и стареенето на гела, както и от методите за нанасяне на филма и условията на тяхното прилагане (скорост на изтегляне или въртене и време на въртене). Целта на изследванията, проведени от авторите и обобщени в настоящата работа е разширяване, задълбочаване и прецизиране на познанията върху влиянието на тези фактори върху аналитич-

ните характеристики на този тип сензори и по-специално върху чувствителността, линейността на зависимостта сигнал/концентрация на анализа, влиянието на различни среди (вода, разреждени киселини и основи, бира) върху тези параметри, производствената възпроизводимост и възпроизводимост на аналитичните резултати.

В настоящия обзор са разгледани възможностите и направен опит за обобщение на някои последни резултати за измерване на кислород с оптични сензори *in situ* при обикновена температура в газова фаза и разтворен в течна среда. Измерването на кислород при високи температури не е предмет на този преглед, но може да бъде намерено в някои публикации, например [17].

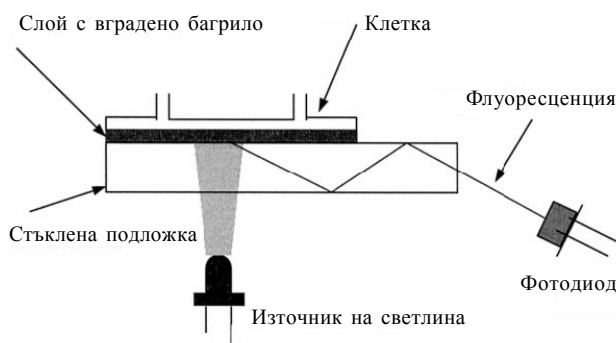
1. Класически методи за измерване на кислород

Най-старият познат метод за измерване на кислород е йодометричното титруване, което все още се прилага с малки промени в оригиналната методика. Методите за измерване на кислород при обикновена температура могат да се разделят на две основни групи в зависимост от принципа на мерене, а именно волтаметрични (измерва се електрохимичен потенциал) и амперометрични. Последните основно са използвани при *in situ* измервания, като принципът им е основан на измерване на ток, пропорционален на скоростта, с която кислородът се редуцира върху метална повърхност, поддържана при зададен отрицателен потенциал. Такъв е електрохимичният метод, използващ т. нар. електрод на Кларк. Основан е на редукция на кислород върху платинов електрод, на който е установен потенциал от -800 mV спрямо стандартен Ag/AgCl анод. Газово-проницаема мембрана отделя електродите от изследвания разтвор. Преминалият през нея кислород се разтваря във „вътрешната“ течност и дифундира до катода, където се редуцира по реакцията $0.5\text{O}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$. В същото време на анода протича реакцията $2\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow 2\text{AgCl} + 2\text{e}^-$. Силата на катодния ток се определя директно от кислородната концентрация, която се отчита по калибрационна крива. Електродът има много висока селективност и сравнително кратко време на отклик. Негови недостатъци са консумацията на кислород, водеща до повишаване на алкалността на електродита (неприемливо особено при някои биохимични и медицински изследвания); формирането на покритие от AgCl върху сребърния електрод, което с времето намалява реакционната повърхност и води до прекратяване на реакцията, както и необходимост от често калибриране и относително краткия живот на мембраната [17].

2. Принцип на действие на оптичните сензори

2.1. Активни компоненти

В последните две десетилетия изследванията са насочени към оптичните сензори, основани на действието на кислорода като гасител на фотолуминесценцията на



Фиг. 1. Схема на оптичен кислороден сензор [21].

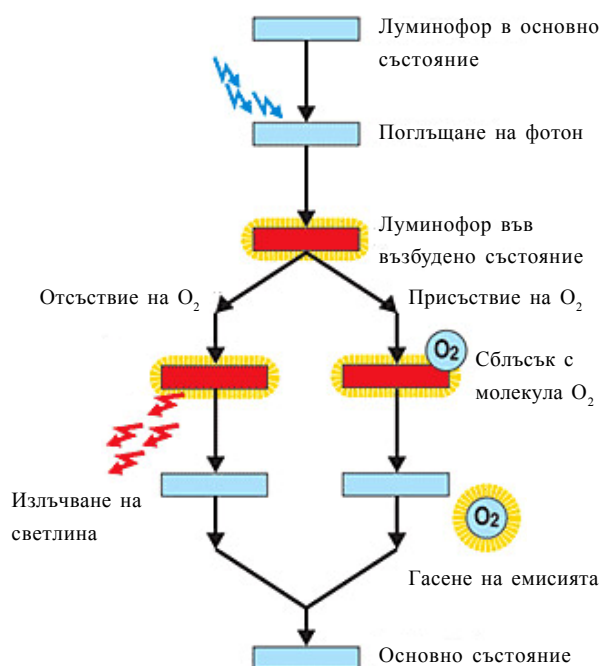
подходящо багрило – флуорофор, вграден в подходяща матрица. Активните компоненти на устройството са светлинен източник (светлинен емисионен диод или лазер) за възбуждане на флуорофора, фотодиод за установяване на флуоресцентното излъчване и оптично влакно за трансмисия на светлината (фиг. 1).

2.2. Уравнение на Щерн-Фолмер

Оптичните сензори не изразходват кислород, не изискват често калибриране и са компактни и удобни за работа. Анализът се основава на измерване на интензитета на излъчената светлина или времето на живот на възбуденото състояние на флуорофора. В отсъствие на кислород флуорофорът абсорбира светлина при дадена дължина на вълната и освобождава абсорбирана енергия ($L^* \rightarrow L + h\nu$) чрез излъчване на светлина с определен интензитет и време на живот. В присъствие на кислород, при взаимодействие на молекулите на флуорофора с тези на кислорода, може да се наблюдава намаление на интензитета на флуоресценцията, както и времето на живот: $L^* + \text{O}_2 \rightarrow L + \text{O}_2^*$ (фиг. 2). Интензитетът на флуоресцентното излъчване, пропорционален на кислородната концентрация в средата, следва уравнението на Щерн-Фолмер, $I_0/I = 1 + KsvP_{\text{O}_2}$, където I_0 и I са съответно интензитет на луминесценцията в отсъствие и в присъствие на кислород, а P_{O_2} е парциалното налягане на кислорода. Константата на гасене, Ksv , определя чувствителността на оптичния кислороден сензор и е пряко пропорционална на естественото време на живот τ_0 на възбуденото състояние (в отсъствие на кислород), на кислородната разтворимост на гасящата среда, дадена чрез константата на Хенри, K_H , и на скоростната константа на гасене k_Q . Може да се представи чрез уравнението $Ksv = \tau_0 K_H k_Q$ [18].

2.3. Кислород в газова фаза

Флуорофор, вграден в подходяща матрица, нанесена като тънък филм може да се приложи за определяне на кислород в газова фаза. Гасящият отклик на филма може да се характеризира с отношението $Q_G = (I_{\text{N}_2} - I_{\text{O}_2})/I_{\text{N}_2}$, където I са съответно интензитетите в 100% азот (или друг инертен газ) и 100% кислород. Достъпът на кислоро-



Фиг. 2. Гасене на луминесценция от кислород.

да до флуоресцентния комплекс е необходимо условие за постигане на висока степен на гасене на чувствителния филм [19].

2.4. Кислород в течна среда

Гасящият отклик на филм към разтворен кислород, Q_{DO} , е намален във водна фаза в сравнение с този в газова фаза [19] и се дефинира с израза: $Q_{DO} = (I_{deoxy} - I_{oxy}) / I_{deoxy}$, където I_{oxy} и I_{deoxy} са флуоресцентните сигнали на филма съответно в наситена и в напълно обеднена на кислород вода.

2.5. Изисквания към флуорофорите

Към флуорофорите се предявяват редица изисквания: да са възбудими от светлинно-излъчващ диод, да бъдат водонерастворими, за да се намали излугването им, да са разтворими в хидрофобни полимери, които често се използват за вграждането им.

Най-често използвани флуорофори са полициклични ароматни въглеродороди (пирени, фенантрени), често вградени в кислород-проницаеми полимери като полистирол, както и дикетони, капсулирани в поливинил хлорид и силикагел, а също и комплексите на рутений, платина и палатий с органични лиганди, имобилизирани в слой от даден материал, нанесен върху подложка. За потенциално приложение в макро и микрооптоди са изпитани голям брой съчетания от флуорофори и материали за имобилизиране.

Комплексите на Ru(II) с различни органични лиганди притежават голяма избирателност спрямо кислорода, голямо Стоксово отместване и задоволителна фото-

термична стабилност [20]. В нашите изследвания [21–23] е използван един от най-често прилаганите за целта комплекси Ru(II)-трис (4,7-дифенил-1,10-фенантролин) (Rudpp).

3. Матрици за вграждане на флуорофори

3.1. Изисквания към вграждащата матрица

От много голямо значение за действието на сензорното устройство са качествата на вграждащата матрица. Тя трябва да осигури достатъчно здраво захващане на флуорофора, така че да намали възможността за неговото „изтичане“ под действието на работната среда на сензора. С това тя определя експлоатационния живот и областите на приложение. В същото време матрицата трябва да бъде проницаема за молекулите на кислорода, за да достигнат до флуорофора. Проницаемостта на матрицата е основен фактор за определяне на границата на детектиране и чувствителността на сензорното устройство. Вграждащият материал трябва да бъде механично устойчив при условията на измерване и с добра адхезия към оптичното влакно.

Вграждащите матрици представляват органични или неорганични полимери. Последните обикновено са на основата на силициев диоксид, особено подходящи за тяхното получаване са зол-гелните методи при използване на алкоксиди като изходни вещества. Този тип матрици успяват в значителна степен да съчетаят здравето захващане на багрилото със задоволителна проницаемост на кислорода. Тяхната морфология е от много съществено значение за техните сензорни свойства. Зол-гел технологията дава възможност за получаване на порьозни стъкла при обикновена температура. Силно микропорьозната им повърхност е формирана чрез последователна кондензация, полимеризация, образуване на зол, гелиране и сушене [24].

При силиций-съдържащите филми протича хидролиза и кондензация на силициевия алкоксид до получаване на порьозна силициево-кислородна мрежа, която може да се уплътни чрез последващо нагриване.

3.2. Синтез на матриците на основата на силициев диоксид

pH на изходния разтвор

Един от най-важните параметри на зол-гел процеса е стойността на pH на изходния разтвор [25–29]. Тази стойност влияе върху микроструктурните характеристики на крайния материал. Изоелектричната точка за силициев диоксид, при която електронната подвижност и повърхностният заряд са нула, е приблизително при pH=2. Тази pH стойност формира границата между така наречените киселинна катализа (pH<2) и алкална катализа (pH>2) на полимеризационния процес. Взаимодействието между ксерогелната матрица и вградените ком-

плекс е много специфично. Счита се, че отрицателно заредената повърхност на зол-гел пробата, приготвена при $\text{pH}=5$ променя възбудените състояния на вградения комплекс в по-голяма степен, отколкото при положително заредена повърхност ($\text{pH}=1$). Хидролизата и поликондензацията могат да се ускорят или забавят чрез използване на подходящ киселинен или алкален катализатор [25,26]. Използването на киселинен катализатор се свързва с редица особености като висока степен на хидролиза, слабо разклонена микропореста структура и относително дълго време на гелиране.

При катализатор основа, хидролизата е слаба и скоростта на кондензация е висока, което води до силно разклонена структура с по-големи средни размери на порите и по-кратки времена за гелиране. В границата на ниски стойности на pH ($\text{pH}=2$) и ниски стойности на съотношението вода/алкоксид ($R=2$), гелът се развива като слабо разклонена микропореста структура с размер на порите $<2 \text{ nm}$ [24]. При стойности на $\text{pH}>2$ и $R>2$, гелът се формира с по-широки пори. Увеличаването на R стойността увеличава скоростта на хидролиза за съответната pH стойност. Въпреки, че кондензацията на силанолите може да протече термично без внасянето на катализатори, тяхното използване се налага често, особено при органосиланите. Като катализатори са използвани и редица вещества: минерални киселини, амоняк, алкални метални хидроксида и флуоридни аниони.

Поведението на филмите, получени при $\text{pH}=1$ и $R=2$ или 4 [19,30–32], 5, 7 [31], 6 [32] е изследвано, като е установено [31], че високата R стойност води до по-стабилни филми, което се дължи на по-пълна хидролиза. Дебелината на филма нараства приблизително с коефициент 2 при увеличаване на R от 2 до 6. Времето за достигане на стабилност на филма намалява при по-високо съотношение вода/алкоксид.

Природа на използвания изходен силан и качествата на матрицата

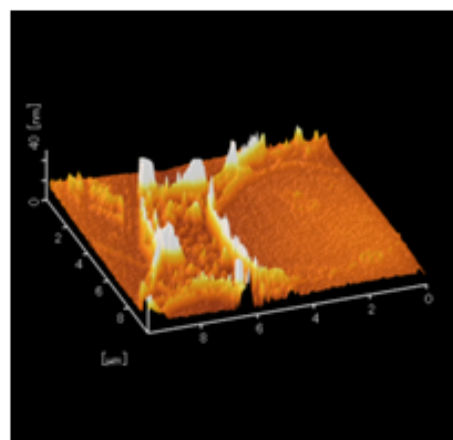
Сред най-използваните силани за производство на зол-гел материали са тетраалкоксисиланите. Широко използваният TEOS [19,25,30,33–35] дава матрици с по-добре контролирана порьозност, отколкото например тетраметоксисилана. Това поведение е свързано с ниската скорост на хидролиза на TEOS, дължаща се на стерични влияния от голямата етоксигрупа [24]. По отношение на изтичане на багрило и време на отклик предимство показват зол-гелни филми, приготвени при използване на TEOS като алкоксид, киселинен катализатор и съотношение вода/TEOS най-малко 4 [31]. Изтичането е по-характерно за филми, използвани веднага след приготвяне и варира за различна pH среда.

При типичните процедури за синтез на матрицата смес, съдържаща TEOS/ H_2O (HCl , $\text{pH}=2.5$)/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в молни отношения 1:10:6 се разбърква в продължение на 24 h. Алкохолът частично се изпарява до получаване на разтвор с 5 M силикатна концентрация. Освен TEOS

[19,25,30,33,34,36–38], се използват някои от органично-модифицираните силани (ормосили) като TMOS (тетраметоксисилан) [32,39,40], OTEOS (октилтриетоксисилан) [34], ETEOS (етилтриетоксисилан) [30,33], MTEOS (метилтриетоксисилан) [19,30,37], MTMS (метилтриметоксисилан) [38]. Поради ограничената взаимна разтворимост на TEOS и вода, за да се подобри хомогеността на системата на молекулно ниво се прилага като разтворител смес от вода и алкохол (най-често етанол) [19,30–34,38,41,42] при киселинно катализирани [19,30–33,38,39] или основно катализирани [41] процеси. Химичните реакции (хидролиза, кондензация, полимеризация) водят до формиране на вискозни гелове, които са аморфни порьозни материали, съдържащи течен разтворител в порите. „Старенето“ на гела при ниски температури ($<100^\circ\text{C}$) води до отделяне на повечето от течността [31,43,44].

Разтвори, съдържащи смеси от ормосили и силан в съотношения MTEOS/TEOS=3 и OTEOS/TEOS=1 също са прилагани успешно [22]. Гладки филми с еднородна, стъкловидна повърхност са получени при нанасяне както чрез потапяне, така и чрез въртене при използване на TEOS. Добавянето на ормосил води до структуриране на повърхността на филма, което силно зависи от дължината на въглеродородната верига. При нанасяне чрез въртене, структурирането нараства с нарастване на времето на въртене от 30 до 60 s. Области с вериги от остри „върхове“ и „долини“ са резултат от приложението на OTEOS (фиг. 3). Пори с диаметър 35–65 nm са наблюдавани върху повърхността на OTEOS/TEOS филми, като тяхната дълбочина е двойно по-голяма от тази на филмите, получени от TEOS. Влиянието на дебелината на филма върху размера и повърхностната концентрация на дефектите не е еднозначно. Изглежда, че не само дебелината, но и специфични параметри на отлагането са отговорни за неравномерността на филмите.

TEOS-съдържащите филми показват добри характеристики при определяне на кислород в газова фаза, но не е



Фиг. 3. Образування върху повърхността на филм, получен чрез потапяне от OTEOS-Rudpp зол, установени чрез атомно-силова микроскопия.

такъв случая за определяне на разтворен в течност кислород [33].

При използване на TEOS откликът при гасене в газова фаза, Q_G , е 80%, а Q_{DO} е 20%. Порестите TEOS филми имат силно изразено повърхностно покритие от хидроксилни групи, които придават на филма хидрофилност, водеща до значително проникване на водата във филма. Причината за голямото несъответствие между стойностите на Q_G и Q_{DO} е съчетанието от високата степен на омреждане и хидрофилната природа на получените матрици TEOS. Евентуална хидрофобна повърхност на филма би увеличила гасенето от разтворен кислород чрез намаляване на проникването на водата в матрицата и преминаването на кислорода от разтвора в газова фаза към детектиращия филм.

Модифицираните силани като MTEOS [22] и ETEOS [33], добавени към зола, увеличават хидрофобността на крайния филм чрез заместване на някои от повърхностните хидроксилни групи с алкилни, които имат по-малък афинитет към вода. Влиянието на MTEOS и ETEOS върху отклика на гасене за разтворен кислород е изучавано [33] като са варирани молните отношения TEOS/MTEOS и TEOS/ETEOS.

Наблюдава се намаление на Q_G като функция от съдържанието на MTEOS, докато Q_{DO} нараства съществено с увеличаване на неговото съдържание в резултат главно (но не единствено) на увеличената хидрофобност на филма (дължаща се на увеличения брой метилови групи на повърхността на филма) като достига до $Q_{DO} = 73\%$ [33] при 100% MTEOS на MTEOS. Стойността на Q_{DO} за 100% ETEOS е по-висока в сравнение с Q_{DO} за 100% MTEOS.

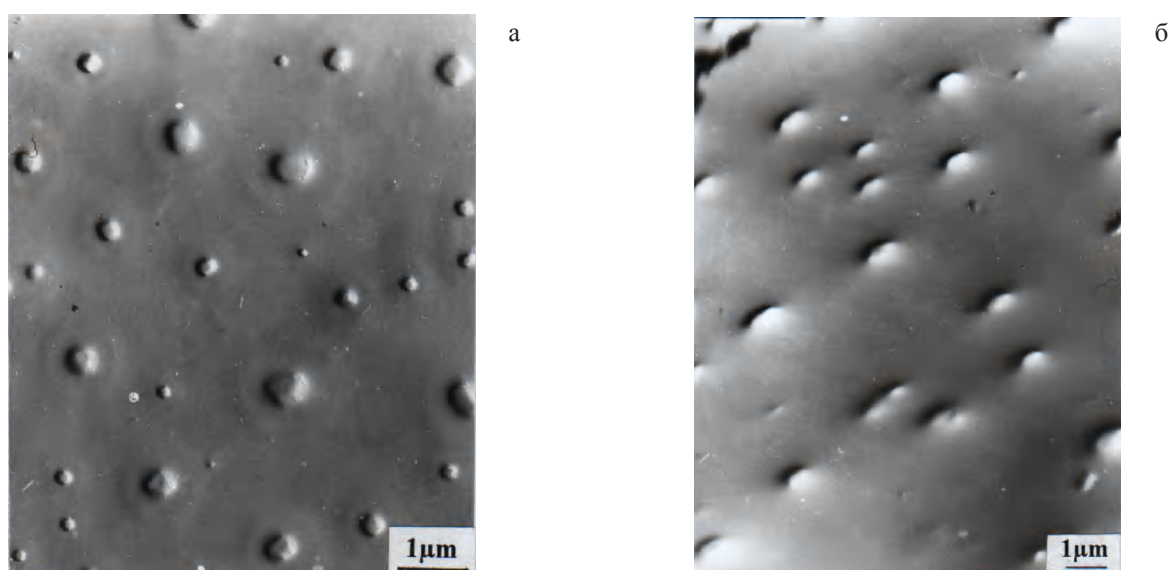
Добавянето на OTEOS към TEOS (20–50 mol.%) води до редица промени, свързани с подобряване на качеството на филмите като се получават равномерни и без пук-

натини филми. Стабилността на сензора във времето е подобрена значително. Чувствителността на получен от чист TEOS филм се понижава с 400% за период от 11 месеца, докато за съдържащия 50 mol.% OTEOS, тя остава непроменена. Средната чувствителност (I_{N_2}/I_{O_2}) нараства с увеличаване на молния процент на OTEOS [34].

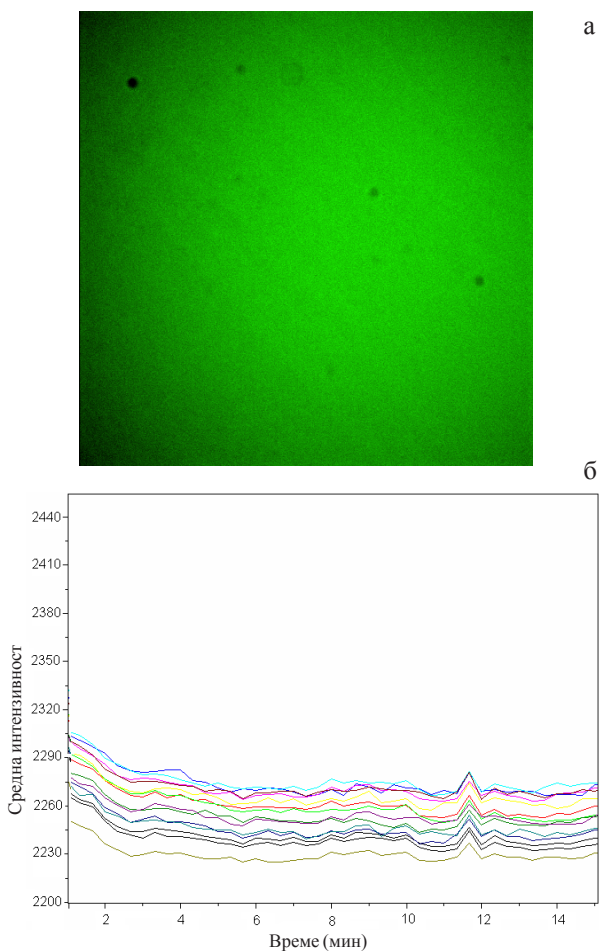
3.3. Влияние на флуоресцентния комплекс върху качествата на матрицата

Присъствието на фоточувствителния комплекс в изходния зол увеличава неравномерността на матрицата, като това се отразява дори върху иначе гладката повърхност на получени от TEOS филми. Заедно с дефектите на матрицата протича микрокристализация на Ru(II) комплекс и трансмисионната електронна микроскопия показва образуването на неравномерно разпределени в матрицата кристали с размери 0.1–0.5 μm със съдържание на рутений около 5 пъти по-високо, отколкото в останалия филм. Те се появяват над повърхността на филма, но могат да се видят и „потопени“ в обема на матрицата. (фиг. 4). Кристализацията се намалява, но не се подтиска изцяло при двукратно намаление на концентрацията на комплекса в матрицата [22]. Микрокристализацията и вероятно нанокристализацията на комплекса в матрицата могат да са резултат от несъвместимост на матрицата и комплекса, както и от високата степен на дотиране. Естествено е да се очаква влияние на микрокристализацията върху функционалните свойства на сензора.

Ултразвуковата обработка на зола подобрява значително структурата на получения филм. След подобна обработка микрокристализация не се наблюдава. Сканиращата и трансмисионна електронна и флуоресцентната (фиг. 5) микроскопии доказват получаването на хомогенни филми независимо от начина на нанасяне, природата



Фиг. 4. Снимки от ТЕМ на филми (9000x), получени от системите TEOS-Rudpp и TEOS/OTEOS-Rudpp. Виждат се кристалите от рутениевия комплекс под (а) или над (б) повърхността на филма.



Фиг. 5. Хомогенност на филми, получени от обработен с ултразвук изходен зол, съдържащ TEOS/OTEOS-Rudfr: (а) снимка от повърхност, наблюдавана с флуоресцентен микроскоп; (б) промяна на интензитета на флуоресценция с времето. Обърнете внимание на изключително разтеглената ординатна ос.

на силана, както и концентрацията на комплекса (0.625–12.5 g комплекс/dm³ ол).

3.4. Отлагане на филмите

Не се наблюдават радикални различия в качествата на филмите, получени по двата основни метода за отлагането им: чрез потапяне и изтегляне (dip-coating) и чрез въртене (spin-coating). Основните параметри, определящи качествата на получените покрития по съответните методи са: скорост на изтегляне, скорост и време на въртене, брой на отлаганията. Обемът на внесения гел при отлагане чрез въртене (в границите 0.5–1.5 cm³) практически не се отразява на дебелината на получения слой. Изследвано е влиянието на параметрите на процесите върху морфологията на слоевете и константите на Щерн-Фолмер [22,23]. Въпреки известни различия, и двата метода позволяват получаването на плътни еднородни филми. Методът чрез потапяне дава най-добри резултати (за зол съставен от TEOS и OTEOS с молно съотношение 1) при скорост на изтегляне 0.4 mm/s и ползване на конструи-

раната от Душкин и сътр. [45] апаратура за целта. Оптимални резултати при нанасяне чрез въртене са постигнати при скорост 3000 min⁻¹ и време 30 s. Въпреки, че спин-технологията е принципно по-усъвършенствана (и по нея са получени най-високи стойности на константата на Щерн-Фолмер [23]), нанасянето чрез потапяне е по-удобно за получаване на покрития върху подложки със специфична форма, които биха се използвали в реалните сензорни устройства.

Доста обстойно изследване [23] показва, че технологията на получаване е възпроизводима и относителната неопределеност на резултатите за концентрацията на кислород измерен за TEOS филмите от различни партии е в границите на 0.2–4% от измерената стойност и остава стабилна във времето.

3.5. Термична и химична устойчивост на филмите

Данните от термохимичните изследвания позволяват да се направи хипотеза за състава на гелове, получени от TEOS и TEOS+OTEOS, използвани като изходно за силиций вещество и на процесите, протичащи по време на тяхното термично разлагане. Получените данни могат да бъдат полезни за оценяване на температурния интервал, в който изучаваните материали най-вероятно могат да работят като кислородни сензори [46].

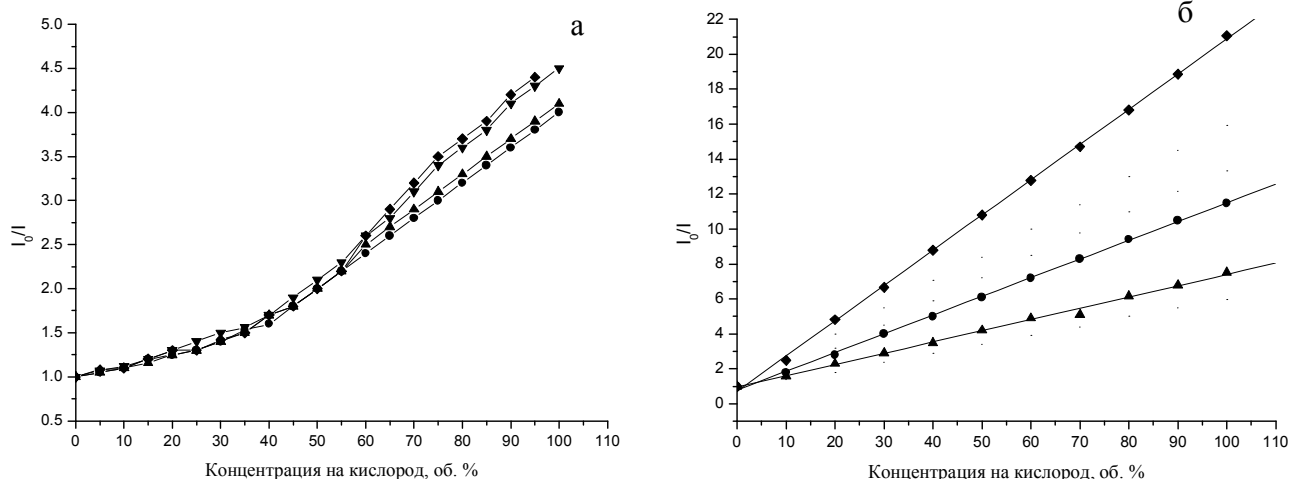
Всички получени филми са стабилни към вода при стайна температура. Относителното намаление на флуоресцентния сигнал след 10-месечно съхранение във вода при стайна температура е по-малко от 1%. Филмите получени от TEOS+OTEOS имат ограничена стабилност в слабо кисели разтвори. Киселинното обработване (HCl или HNO₃ с pH 2 или 4) води до намаление с 9 до 20%, а алкалното третиране – до 25% за 10 дневно съхранение в съответните течности при обикновена температура. Както може да се очаква, филмите са много по-чувствителни към силно алкални разтвори. Обработването им с разредени кисели и алкални разтвори при 60°C води до бързо влошаване на техните чувствителни свойства.

Данните потвърждават, че сензорните филми, основани на матрица от силициев диоксид ще работят устойчиво във водна среда поне в продължение на 18 месеца и могат да се използват за непрекъснато наблюдение на съдържанието на кислород в неутрални води. Тези филми не са подходящи за анализ дори на разредени кисели или алкални разтвори, но могат да бъдат изложени за кратко време на киселинно въздействие (pH не по-ниско от 4) с приемливо влошаване на сензорните им качества [47].

4. Приложение на сензорните филми за измерване на кислород

4.1. Измерване на кислород в газова фаза

Получените филми са използвани за определяне на съдържанието на кислород в газова фаза. Стойностите



Фиг. 6. Зависимост на Щерн-Фолмер (газова фаза) за филми, получени от необработени (а) и обработени с ултразвук (б) золи, нанесени чрез изтегляне.

на Щерн-Фолмеровата константа дават представа за влиянието на различни фактори върху кислородната чувствителност на филмите. Заместването на TEOS с OTEOS води до трикратно намаление на константата. Очевидна е подобрената линейност и чувствителност на филмите, получени от ултразвуково обработени золове (фиг. 6).

4.2. Измерване на кислород, разтворен в течна среда

Приложението на сензорните филми за определяне на кислород, разтворен в течности, показва някои особености:

- Присъствието на ормосили (MTEOS, ETEOS, OTEOS) в изходния зол подобрява значимо свойствата на филмите поради увеличената хидрофобност на композита. Независимо, че филмите, получени от чист OTEOS имат най-силно изразена хидрофобност, техният отклик спрямо разтворения кислород е по-малък от този на филми, получени от TEOS/OTEOS (молно отношение 1) [22,48]. Този ефект би могъл да се обясни с особености в морфологията на филмите.

- Наблюдава се намаление на константата на Щерн-Фолмер с нарастване на дебелината на филма поради намаление на неговата порьозност.

- Филмите, получени от необработени с ултразвук гелове показват (както и при приложението им в газова

фаза) значителни отклонения от линейността на Щерн-Фолмеровата зависимост. Подобни отклонения са съобщени в литературата [49–51]. Както вече бе споменато, нашите електронно-микроскопски изследвания категорично доказват изказаната по-рано хипотеза за възможна микрокристализация на багрилото. Приложената от нас за първи път ултразвукова (УЗ) обработка на зола даде еднозначно доказателство за ролята на еднородността на филма за неговата чувствителност (рязко нарастване на стойността на Щерн-Фолмеровата константа) и линейността на отклика към кислородната концентрация.

Данните в таблица 1 убедително доказват ефекта на обработката с ултразвук. Както се вижда, получената от нас чувствителност на филма превъзхожда от 4 (за газова фаза) до 10 (за течна фаза) пъти най-добрите съобщени до сега стойности.

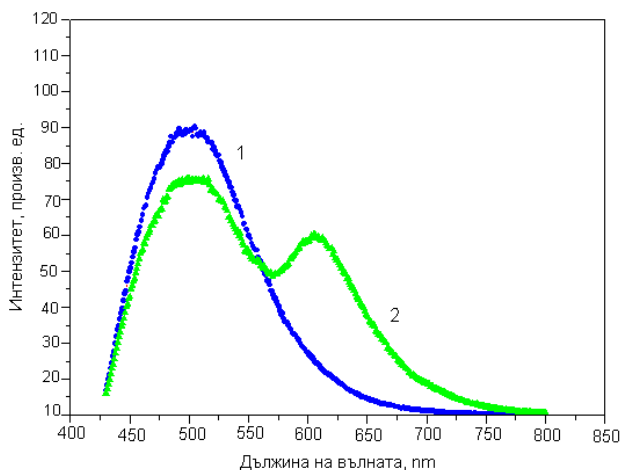
4.3. Измерване на кислород, разтворен в бира

Изследванията върху приложимостта на сензорния композит за определяне на кислород разтворен в бира потвърдиха някои закономерности, наблюдавани при приложението им във водна среда.

Опитите, проведени с 6 различни марки бира показаха, че микрокомпозитите „комплекс на Ru (II) – матрица на основата на силициев диоксид“, получени при концентрация 2.5 g комплекс/dm³ изходен зол, са приложими за

Таблица 1. Влияние на ултразвуковата обработка върху константите на Щерн-Фолмер ($n \times 10^{-3} \%^{-1}$) – сравнение с литературни данни

Измерване на кислород	Изходен органосилан	Данни на авторите		Литературни данни/цитат							
		без ултразвук	с ултразвук	[19]	[34]	[36]	[38]	[37]	[54]	[55]	[56]
Газова фаза	TEOS	42	200					50	27	5	5
	TEOS+OTEOS	37	150						23		
	TEOS+MTEOS	23	160						25		
Вода	TEOS	113	328			23	29	35	49	22	8
	TEOS+OTEOS	517	1559		138						
	TEOS+MTEOS	397	842	190							



Фиг. 7. Фотолуминесцентни спектри на бира (1) и на изследвания филм, потопен във бира (2).

определяне (вкл. в непрекъснат режим) на разтворен в бира кислород. Линейността на зависимостта на Щерн-Фолмер се следва задоволително в целия изследван концентрационен интервал (1–6 ppm O₂). Стойността на константата на Щерн-Фолмер е по-малка в сравнение с тази във вода.

Като обект за анализ, бирата има две съществени особености: присъствие на значително количество разтворен въглероден диоксид и собствена фотолуминесценция. Опитите върху моделни системи (вода, наситена с CO₂) показаха, че обичайното съдържание на въглероден диоксид във вода при обикновени условия няма ефект върху гасенето от кислород. Насищането на водата със CO₂ води до намаление на Ksv с около 0.6%. Собственият емисионен спектър на бирата (с максимум при 506 nm) се различава значително от този на флуорофора (фиг. 7) и влиянието му е пренебрежимо. Независимо от това, препоръчително е калибрирането на сензора да се извършва в същата среда.

Споменатите по-рано изследвания върху термичната и химична устойчивост на филмите показват, че получените сензорни филми трудно биха издържали действието на киселини при почистване на технологичното оборудване.

4.4. Измерване на кислород, разтворен в природни води

Синтезираните композити показаха добри качества при определяне на кислород в природни води [52]. Независимо че проведеното изследване целеше преди всичко проверка на качествата на сензорния материал, получените данни допълват хидрохимичната характеристика на Смолянските езера и най-общо са в съответствие със съобщеното в литературата [53].

Стойностите на рН на изследваните проби са в границите 6.5–8.5, допустими съгласно българските норми за повърхностни води, годни за получаване на питейни води от категория А или доста близко до тях. Електропроводимостта на водата от повечето от езерата е значително под тези норми (1 ms/cm). Съдържанието на разтворен кислород е много високо, доста над изискваните 70% от стойността на насищане. То варира в границите от 7.28 до 9.28 ppm (82.6–99.5% от стойността на насищане) и за някои от езерата е доста близко до стойността на насищане. Очевидно фито- и зоопланктонът в тях не са много обилни. Изглежда, че разликата в температурата в различните езера в момента на вземане на пробата е един от главните фактори за намерената разлика в кислородното съдържание. Кислородното съдържание в питейната вода на гр. Смолян е значително под това на езерата, но все още остава доста високо, задоволяващо нормите за води от А категория.

4.5. Измерване на кислород, разтворен във вино

Обещаващите резултати за измерване на кислород в течности бяха основание да се изпита възможността за приложението на тези филми, получени от гелове обработени с ултразвук, за измерване на кислород във вино. Абсорбцията на виното е в областта 280 nm. Не се наблюдава емисия в областта над 600 nm, където е емисията на рутениевия комплекс (612 nm). Припокриването на емисиите около 480 nm не пречи на измерването на кислород (фиг. 8). Измерени проби вино показват стойности около 2 ppm кислород. Методът позволява измерване на кислородни концентрации между 1 и 6 ppm.

4.5. Измерване на кислород, разтворен във вино

Обещаващите резултати за измерване на кислород в течности бяха основание да се изпита възможността за приложението на тези филми, получени от гелове обработени с ултразвук, за измерване на кислород във вино. Абсорбцията на виното е в областта 280 nm. Не се наблюдава емисия в областта над 600 nm, където е емисията на рутениевия комплекс (612 nm). Припокриването на емисиите около 480 nm не пречи на измерването на кислород (фиг. 8). Измерени проби вино показват стойности около 2 ppm кислород. Методът позволява измерване на кислородни концентрации между 1 и 6 ppm.

5. Заключение

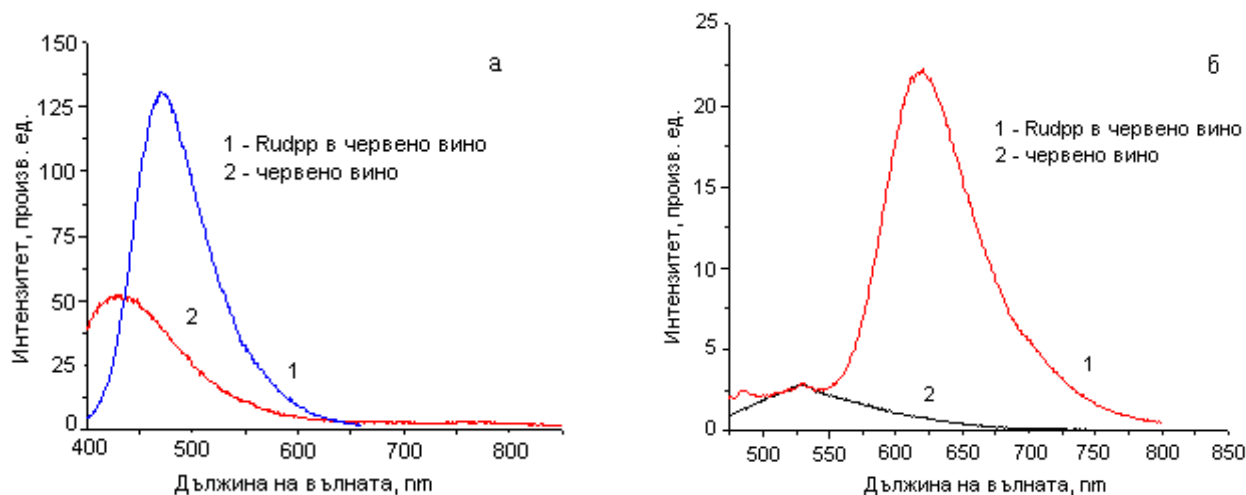
Свойствата на оптичните кислородни сензори се определят от: химичната природа на флуорофора, състава и метода на получаване на имобилизиращата матрица, начина на отлагане на чувствителния филм и въздействието на работната среда върху него.

Понастоящем флуорофорът Ru(dpp)₃ се е утвърдил като високоэффективен чувствителен на кислород компонент. В същото време интензивни проучвания се провеждат върху комплекси на лантаноиди. Вграждането на флуоресциращите комплекси се осъществява в матрици от органични или неорганични полимери. Филмите, получени само от TEOS, проявяват по-добри качества по отношение на определянето на кислород в газова фаза, а тези от смес TEOS и органично-модифициран силикан са значително по-ефективни при анализ на течни среди. Предимството на последните се дължи на по-добрата им хидрофобност.

Морфологията на филмите е един от критичните фактори, определящи функционалните им свойства. Тя се определя от химичната природа на предшественика и условията на нанасяне.

Изследвания на авторите на настоящия обзор:

– Довеждат до по-добро познаване на факторите, определящи морфологията. Показано е, че използването на TEOS като източник на силиций обуславя получаване-



Фиг. 8. Емисионни спектри на (1) Ru(II), вграден в матрица от силициев диоксид (а) и в матрица от органично-неорганичен хибрид (б) и на (2) вино.

то на стъкловидна повърхност. Присъствието в зола на въглеродородните вериги на органично модифицираните силани води до „структуриране“ на повърхността с формиране на микроскопични пори.

– Показват, че използването на смес TEOS/OTEOS в молно отношение 1 като източник на силиций е подходящо за направата на сензори за разтворен кислород.

– Потвърждават, че предложеното от други автори съдържание на рутениевия комплекс 2.5 g/dm^3 в изходния зол може да се приеме като оптимален компромис между цена и качество.

– Доказват протичането на микрокристализация на рутениевия комплекс и позволяват количествено да се оценят отрицателното й отражение върху качествата на сензора. Предложената от авторите ултразвукова обработка на зола осигурява радикално подобряване на линейността и повишаване на наклона на зависимостта на Щерн-Фолмер, т.е. повишаване на чувствителността на сензора.

– Показват, че и двата прилагани метода за отлагане на филмите дават възпроизводим резултати. Получените филми са напълно устойчиви спрямо вода и могат да бъдат подлагани на краткотрайни въздействия на слабо-кисели разтвори при обикновени температури. Досегашните изпитания показват пригодността им за определяне на кислород в сладки природни води и бира.

Бъдещите изследвания в тази област могат да бъдат насочени както към търсене на нови високоефективни флуорофори чрез комбинация от подходящи комплексообразуватели (вкл. лантаноидни йони) и високоефективни „антени“- лиганди, както и на нови органично-неорганични хибриди, използвани като имобилизационни матрици.

Благодарност. Изследванията, обобщени в настоящата работа, са проведени с финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“ (договор ВУХ-05/05).

Литература

1. M. R. Shahriari, J. Y. Ding, J. Tong, G. H. Sigel, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 2068 (1993) 224.
2. The Brewer International, The Role of Oxygen in Brewing, 2002, www.igb.org.uk.
3. J. F. Selles, Tech. Q-Master Brew. Assoc. Am. 34 (1997) 290.
4. S. M. Engelhard, U. Kumke, Anal. Bioanal. Chem. 384 (2006) 1107.
5. Y. Wu, A. P. Rojas, G. W. Griffith, A. M. Skrzypchak, N. Lafayette, R. H. Bartlett, M. E. Meyerhoff, Sensor. Actuator. B-Chem. 121 (2007) 36.
6. O. S. Wolfbeis, M. J. P. Leiner, H. E. Posch, Microchim. Acta 3 (1986) 359.
7. J. R. Bacon, J. N. Demas, Anal. Chem. 59 (1987) 2780.
8. O. S. Wolfbeis, M. J. P. Leiner, M. E. Lippitsch, Anal. Chim. Acta 205 (1988) 1.
9. M. Kaneko, S. J. Hayakawa, Macromol. Sci. Chem. A 25 (1988) 1255.
10. M. J. P. Leiner, Anal. Chim. Acta 225 (1991) 209.
11. E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, Anal. Chem. 63 (1991) 332.
12. E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, J. R. Bacon, Anal. Chem. 63 (1991) 337.
13. F. Navarro-Villoslada, G. Orellana, M. C. Moreno-Bondi, T. Vick, M. Driver, G. Hildebrand, K. Liefieith, Anal. Chem. 73 (2001) 5150.
14. L. A. Sacksteder, J. N. Demas, B. A. DeGraff, Anal. Chem. 65 (1993) 3480.
15. X. M. Li, F. C. Ruan, K. Y. Wong, Analyst 118 (1993) 289.
16. P. Hartmann, M. L. P. Leiner, Anal. Chem. 67 (1995) 88.
17. R. Ramamoorthy, P. K. Duta, S. A. Akbar, J. Mater. Sci. 38 (2003) 4271.
18. J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescent Spectroscopy, Kluwer Academic Plenum, New York, 1999.
19. A. K. McEvoy, C. M. McDonagh, B. D. MacCraith, Analyst 121 (1996) 785.
20. K. Kalyanasundaram, Coord. Chem. Rev. 46 (1983) 149.
21. S. Anastasova, M. Milanova, D. Todorovsky, in Balkan Conference of Young Scientists, Series C, Technics and Technologies, 5 (2005) 196.
22. S. Anastasova, M. Milanova, E. Kashchieva, H. Funakubo, T. Kamo, N. Grozev, P. Stefanov, D. Todorovsky, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 1545.
23. S. Anastasova, M. Milanova, S. Rangelov, D. Todorovsky, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4909.

24. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York, 1990.
25. B. D. MacCraith, C. McDonagh, J. Fluoresc. 12 (2002) 333.
26. B. D. MacCraith, C. M. McDonagh, G. O Keefe, A. K. McEvoy, T. Butler, F. R. Sheridan, Sensor. Actuator. B-Chem. 29 (1995) 51.
27. C. M. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, B. D. MacCraith, J. Non-Cryst. Solids 194 (1996) 72.
28. A. Lobnik, O. Wolfbeis, J. Sol-Gel Sci. Technol. 20 (2001) 303.
29. A. Mills, F. Williams, Thin Solid Films 306 (1997) 163.
30. C. McDonagh, A. M. Shields, A. K. McEvoy, B. D. MacCraith, J. F. Gouin, J. Sol-Gel Sci. Technol. 13 (1998) 207.
31. C. M. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, B. D. MacCraith, J. Non-Crystal. Solids 194 (1996) 72.
32. T. M. Butler, B. D. MacCraith, C. M. McDonagh, J. Non-Cryst. Solids 224 (1998) 249.
33. C. McDonagh, B. D. MacCraith, A. K. McEvoy, Anal. Chem. 70 (1998) 45.
34. Y. Tang, E. C. Tehan, Z. Tao, F. V. Bright, Anal. Chem. 75 (2003) 2407.
35. A. N. Murashkevich, V. G. Vashina, I. M. Zharskii, J. Sol-Gel Sci. Technol. 20 (2001) 7.
36. G. A. Baker, B. R. Wenner, A. N. Watkins, F. V. Bright, J. Sol-Gel Sci. Technol. 17 (2000) 71.
37. C. McDonagh, P. Bowe, K. Mongey, B. D. MacCraith, J. Non-Cryst. Solids 306 (2002) 138.
38. M. T. Murtagh, R. Shahriari, Chem. Mater. 10 (1998) 3862.
39. M. M. Collinson, B. Novak, J. S. Taussig, Anal. Chem. 72 (2000) 2914.
40. A. N. Khramov, M. M. Collinson, Anal. Chem. 72 (2000) 2943.
41. R. Popescu, M. Zaharescu, A. Vasilescu, G. Gatana, R. Manaila, J. Non-Cryst. Solids 192-193 (1995) 137.
42. H. Kaji, K. Nakanishi, N. Soga, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1 (1993) 35.
43. B. D. MacCraith, Sensor. Actuator. B-Chem. 11 (1993) 29.
44. J. Lin, C. W. Brown, Trends Anal. Chem. 16 (1997) 200.
45. C. Dushkin, S. Stoianov, A. Bojinova, S. Russev, Ann. Univ. Sofia Fac. Chim. 98&99 (2006) 73.
46. S. Anastasova, M. Milanova, I. Manolov, T. Czeppe, D. Todorovsky, Bull. Mater. Sci. 30 (5), (2007) 1.
47. S. Anastasova, M. Milanova, D. Todorovsky, Bull. Mater. Sci., submitted.
48. S. Anastasova, M. Milanova, D. Todorovsky. J. Biochim. Biophys. Methods 70 (2008) 1292.
49. K. A. Kneas, J. N. Demas, B. A. De Graff, A. Periasamy, Proc. SPIE 4262 (2001) 89.
50. K. A. Kneas, J. N. Demas, B. A. DeGraff, A. Periasamy, Microsci. Microanal. 6 (2000) 551.
51. J. N. Demas, B. A. DeGraff, W. Xu. Proceedings Book. 4th AACD Congress, 29.9-3.10.2004, Turkey; 2004.
52. S. Anastasova, M. Milanova, D. Todorovsky, in National Scientific Conference with International Participation, Chemistry, Physics and Astronomy, 2006, p. 792, ISBN 978-954-8329-87-3.
53. K. Ivanov, A. Sotirov, A. Rozhdestvenski, D. Vodenicharov, in Lakes in Bulgaria, Proc. Inst. Hydrol. Meteorol., Sofia, 1964, 242.
54. H. Chuang, M. A. Arnold, Anal. 368 (1998) 83.
55. M. F. Choi, D. Xiao, Anal. Chim. Acta 403 (2000) 57.
56. C. Mallins, S. Fanni, Anal. Commun. 36 (1999) 3.

Optical oxygen sensors

M. Milanova*, J. Zaharieva, S. Anastasova,
D. Todorovsky

St. K. Ohridski University of Sofia, Faculty of Chemistry, Chair of Inorganic Chemistry, 1 J. Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria
Fax: +359-2-9625438, e-mail: nhmm@wmail.chem.uni-sofia.bg

Abstract

The basic principles of oxygen optical sensors are briefly described. A general overview of the influence of the fluorophore and, mainly, of the immobilizing matrix on sensor performance is made. The sol-gel preparation and the properties of the sensor based on Ru(II) tris(4,7-diphenyl)-1,10-phenanthroline entrapped in silica matrix are discussed. The influence of Si-precursor nature (and especially the effect of the organically modified silanes) and films deposition mode (dip- or spin-coating) on the morphology, sensitivity and linearity of the Stern-Volmer dependence are outlined. Negative consequences of the Ru-complex microcrystallization in the matrix on sensor performance are confirmed. By avoiding such crystallization through sonication of the sol, proposed by the authors, the sensor properties are significantly improved and Stern-Volmer constant values are increased by 5–10 times compared with reported literature data.

The films produced in different batches show good reproducibility of the analytical results and are successfully tested for oxygen determination in the gaseous phase, natural waters (lakes of Smolyan), beer, and wine. Self-photoluminescence of the latter and carbon dioxide present do not interfere significantly with the results from analysis.

Keywords: Optical sensors; Photoluminescence; Sol-gel method; Ormosils, Stern-Volmer constant.