

В. С. ЕРМОЛАЕВ, М. В. ИНОЧКИН, И. П. ПУЗЫК, Л. В. ХЛОПОНИН, М. В. ПУЗЫК

СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО КИСЛОРОДНОГО ДАТЧИКА

Предложен люминесцирующий сенсорный элемент для регистрации молекулярного кислорода в водном растворе или атмосфере на основе иммобилизованного комплекса в катионообменной мембране.

Ключевые слова: циклометаллированный комплекс Pt(II), сенсорный элемент, молекулярный кислород, катионообменная мембрана.

В настоящее время для контроля содержания кислорода в воздухе используются кислородные газовые анализаторы, основанные на магнитном методе анализа. Возможности их применения в пожаро- и взрывоопасных условиях ограничены большими габаритами и инерционностью [1]. Устранение перечисленных недостатков возможно за счет применения люминесцентного метода.

Люминесценция ряда координационных соединений Ru(II), Ir(III) и Pt(II) с дииминовыми, циклометаллированными или порфириновыми лигандами эффективно тушится кислородом. Кинетика этих процессов описывается законом Штерна—Фольмера [2—6]. Спектры поглощения и люминесценции указанных комплексов находятся в видимом диапазоне, поэтому использование светодиодов и волоконно-оптических систем для создания газоанализаторов нового поколения представляется весьма перспективным.

Наряду с ранее описанными соединениями [1—3] в настоящей работе предлагается новая основа для сенсорного элемента — катион циклометаллированного комплекса Pt(II): $[PtEnTpy]^+$ (где En — этилендиамин, Tpy- 2-(2'-тиенил)пиридин), который иммобилизован в прозрачную катионообменную мембрану МФ-4СК (ОАО „Пластполимер“) (рис. 1, здесь $6 < x < 8$, $100 < n < 1000$).

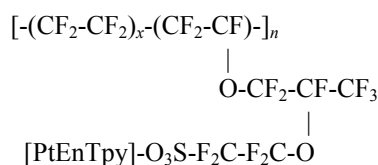
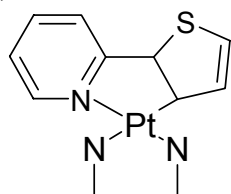


Рис. 1

Процесс синтеза комплекса и методика его иммобилизации в катионообменную мембрану рассмотрены ранее [7, 8]. Для эксперимента использовались мембраны размером $10 \times 20 \times 0,125$ мм, которые фиксировались в кварцевой кювете. При иммобилизации в мембране образуется монослойный ряд комплекса платины и, согласно нашим расчетам, максимальный расход комплекса для каждой мембраны не превышает 0,1 мг. Через стеклянный капилляр из газометра в кювету подавался воздух, смесь воздуха с аргоном в известном соотношении или аргон (высокой чистоты, ОАО „Лентехгаз“). Выбранный комплекс эффективно поглощает свет ближнего УФ и видимого диапазона (до 410 нм), поэтому для фотовозбуждения использовали стандартный светодиод HPL-H77AV1BA, излучающий в диапазоне 365—400 нм. Малогабаритным оптоволоконным спектрометром Ocean Optics USB4000-VIS-NIR (США) при комнатной температуре регистрировалась интенсивная люминесценция комплекса в видимом диапазоне.

Ранее было установлено, что интенсивность люминесценции раствора комплекса зависит от концентрации молекулярного кислорода [5, 6]. По аналогии с другими комплексами [2, 4] предположим, что эффективное тушение люминесценции обусловлено образованием синглетного кислорода в соответствии с уравнениями:

1) $[\text{PtEnTpy}]^+ + h\nu = {}^*[\text{PtEnTpy}]^+$ — образование электронно-возбужденного состояния комплекса,

2) ${}^*[\text{PtEnTpy}]^+ + {}^3\text{O}_2 = [\text{PtEnTpy}]^+ + {}^1\text{O}_2$ — образование синглетного кислорода.

Однако исследование влияния молекулярного кислорода на интенсивность люминесценции иммобилизованного в катионообменной мембране комплекса не проводилось. Нами установлено, что изменение концентрации (N) молекулярного кислорода в диапазоне ~ 21 % (воздух) – 0 (аргон) не влияет на интенсивность люминесценции (I) сухой мембраны. Это обусловлено тем, что макромолекулы полимера мембраны препятствуют диффузии молекулярного кислорода к комплексу. Однако проведение эксперимента, когда мембрана находится в воде, кардинально изменяет картину (рис. 2, 1 — $N = 21$ %, 2 — 10,5, 3 — 5, 4 — 0).

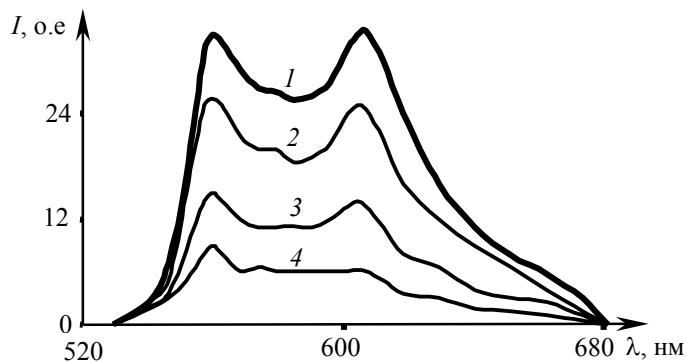


Рис. 2

При уменьшении доли воздуха (а точнее — молекулярного кислорода) и соответственно увеличении доли аргона наблюдается возрастание интенсивности люминесценции с сохранением колебательной структуры спектра.

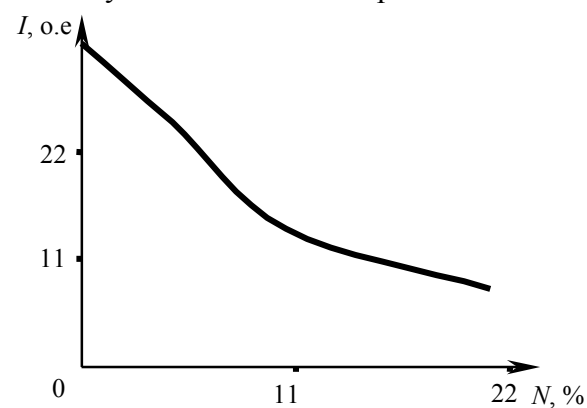


Рис. 3

На рис. 3 приведена нелинейная зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 560 нм от концентрации молекулярного кислорода.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность создания сенсорного элемента кислородного датчика на основе катионного циклометаллированного комплекса $[\text{PtEnTpy}]^+$, исследована зависимость интенсивности люминесценции катионообменной мембраны, модифицированной $[\text{PtEnTpy}]^+$, от концентрации кислорода. В дальнейшем авторы планируют более детально изучать зависимости интенсивности люминесценции от различных физико-технических параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плавинский Е. Б., Копытчук Н. Б. Оптоэлектронный люминесцентный газоанализатор // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2001. № 1. С. 37—38.
2. Gao R., Ho D. G., Hernandez B., Selke M., Murphy D., Djurovich P. I., Thompson M. E. Bis-cyclometalated Ir(III) Complexes as Efficient Singlet Oxygen Sensitizers // J. of Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 9, N 50. P. 14 828—14 829.
3. Vasil'ev V. V., Borisov S. M. Optical oxygen sensors based on phosphorescent water-soluble platinum metals porphyrins immobilized in perfluorinated ion-exchange membrane // Sensors and Actuators B. 2002. Vol. 82, N 2—3. P. 272—276.
4. Борисов С. М., Васильев В. В. Образование синглетного кислорода, фотосенсибилизированное водорастворимыми металлопорфиринами // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 11. С. 2057—2062.
5. Андреева Д. А., Пузык М. В. Тушение люминесценции циклометаллированных комплексов Pt(II) молекулярным кислородом // Опт. и спектр. 2003. Т. 95, № 5. С. 764—765.
6. Хахалина М. С., Родионова О. А., Пузык М. В. Тушение люминесценции циклометаллированных комплексов Pt(II) молекулярным кислородом в ацетонитриле и метаноле // Опт. и спектр. 2009. Т. 106, № 4. С. 598—600.
7. Kvam P.-I., Puzyk M. V., Kotlyr V. S., Balashev K. P., Songstad J. // Properties of Mixed-Ligand Cyclometalated Platinum (II) Complexes from 2-Phenylpyridine and 2-(2'-Thienyl)pyridine. Voltapptic, Absorption and Emission Studies // Acta Chem. Scand. 1995. Vol. 49. P. 645—652.
8. Хахалина М. С., Тихомирова И. Ю., Пузык М. В. Влияние паров воды и органических растворителей на люминесценцию катионообменных мембран, иммобилизированных циклометаллированными комплексами Pt(II) // Опт. и спектр. 2010. Т. 108, № 5. С. 745—751.

Сведения об авторах

- Владимир Сергеевич Ермолаев** — Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерной техники и биомедицинской оптики, старший научный сотрудник;
E-mail: vermolaev@yahoo.com
- Михаил Владимирович Иночкин** — канд. физ.-мат. наук; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерной техники и биомедицинской оптики;
E-mail: m_inochkin@mail.ru
- Ирина Петровна Пузык** — канд. хим. наук; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерной техники и биомедицинской оптики
- Леонид Викторович Хлопонин** — канд. физ.-мат. наук; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерной техники и биомедицинской оптики
- Михаил Владимирович Пузык** — канд. хим. наук, доцент; РГПУ им. А. И. Герцена, кафедра неорганической химии, Санкт-Петербург; E-mail: puzyk@mail.ru

Рекомендована кафедрой
лазерной техники и биомедицинской оптики

Поступила в редакцию
04.06.10 г.