

Technologia i badania warstw sensorowych dla czujników stężenia tlenu opartych na związkach rutenu

Streszczenie. Artykuł prezentuje zasadę działania luminescencyjnego czujnika tlenu. Czujnik taki wykonany jest w oparciu o zastosowanie warstw sensorowych domieszkowanych rutenem. W zależności od użytych składników oraz innych parametrów warstwy sensorowej obserwuje się inne działanie czujnika. Artykuł przedstawia także wyniki pomiarów stężenia tlenu dla różnych warstw sensorowych, które będą bazą do wytworzenia luminescencyjnego czujnika tlenu przeznaczonego do stosowania w różnych środowiskach.

Abstract. The paper presents the design and operation of the luminescence oxygen sensor. Such a sensor is made based on the sensor layers doped with ruthenium. Depending on the used matrix and other parameters of the sensor layer another parameters of sensor were observed. The article presents results of measurements of the oxygen concentration for the various layers of designed sensor. **Design and operation of the luminescence oxygen sensor based on the layers doped with ruthenium**

Słowa kluczowe: luminescencja, fluorescencja, czujnik tlenu, ruten

Keywords: luminescence, fluorescence, oxygen sensor, ruthenium

Wstęp

Najważniejszym gazem dla człowieka i innych żywych organizmów jest niewątpliwie tlen. Stąd wynika istotna konieczność pomiaru stężenia tlenu w każdym ze środowisk. W czujnikach tlenu jednym z najczęściej stosowanych pierwiastków mających spełniać rolę indykatora jest ruten (Ru) [1, 2]. Pierwiastek ten nie posiada własnych minerałów i na ogół występuje w rudzie platyny. Jest słabo reaktywny i charakteryzuje się dużą odpornością na działanie kwasów. Jest trudno topliwy, twardy i kruchy. Posiada właściwość pochłaniania gazów takich jak wodór i tlen, co zostało wykorzystane do budowy czujnika [3].

Właściwością, którą wykorzystuje opracowany czujnik tlenu jest gaszenie fluorescencji warstwy sensorowej zawierającej ruten przez cząsteczki tlenu. Najczęściej do badań wykorzystuje się związek o nazwie: tris (2, 2' – bipyridyl) dichloro – ruthenium (II) hexahydrate o wzorze chemicznym $C_{30}H_{24}Cl_2N_6Ru$ [3, 4, 5]. Związek ten pełni rolę indykatora (barwnika) czyli czynnika wykazującego zmianę natężenia fluorescencji w funkcji mierzonej wielkości.

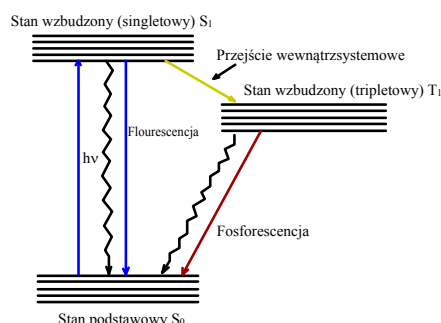
Zasada pomiaru stężenia tlenu

Fotoluminescencja jest to zjawisko fizyczne, które ma miejsce wtedy, gdy pewne molekuly są wzbudzone przez światło i przechodzą do stanów o wyższych energiach. Gdy wzbudzona molekula powraca do stanu podstawowego emituje światło o większej długości fali niż to, którym została wzbudzona (przesunięcie Stokesa) [6, 7]. Gdy przejście to zachodzi pomiędzy dwoma stanami singletowymi promieniowanie to jest krótkożyciowe i nazywa się fluorescencją, natomiast przejście ze stanu tripletowego do podstawowego wymaga zmiany wartości spinu elektronu stąd wynika mniejsze prawdopodobieństwo takiego przejścia. Promieniowanie to jest długożyciowe i jest to fosforescencja (rys. 1).

Zarówno fluorescencję jak i fosforescencję opisuje się za pomocą równania Sterna – Volmera [1], które po przekształceniu przyjmuje postać podawaną w literaturze [7, 8]:

$$(1) \quad \frac{I_0}{I} = 1 + \tau_0 k [O_2]$$

gdzie: I_0 – natężenie fluorescencji w nieobecności wygaszacza, I – natężenie fluorescencji przy obecnym wygaszaczu, τ_0 – czas życia fluorescencji cząsteczki, k – stała szybkości wygaszania, $[O_2]$ – stężenie wygaszacza (w tym wypadku tlenu) [5].



Rys. 1. Diagram Jabłońskiego

Pomiar stężenia tlenu czy też każdego dowolnego gazu czujnikiem wykorzystującym zjawisko fluorescencji barwnika pod wpływem stężenia badanej substancji można wykonać stosując różne techniki pomiarowe bazujące na prawie Sterna – Volmera. Mierzyć można natężenie promieniowania lub czas jego zaniku. Na tych zasadach opiera się szereg metod natężeniowych, metod fazowych i częstotliwościowych. Badanie natężenia promieniowania zostało dobrze opisane w wielu pracach [2, 7, 9, 10, 11, 12, 13]. Pomiar jest także obarczony dryfem pochodzącym z degradacji użytego barwnika. Czynniki te mogą być zminimalizowane przez pomiar różnicy faz [13].

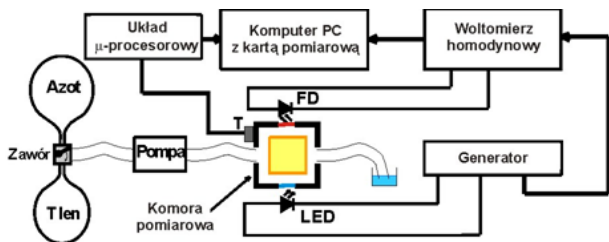
Budowa czujnika i komory pomiarowej

Indykatory wykazujące zmiany natężenia fluorescencji w funkcji mierzonej wielkości stanowią największą grupę związków chemicznych intensywnie wykorzystywanych do budowy czujników chemicznych. Prowadzone są prace nad modyfikacją lub syntezą nowych związków w celu uzyskania korzystniejszych właściwości metrologicznych, w tym przesunięcia widma fluorescencji w kierunku fal dłuższych [7].

Lumifory (warstwy sensorowe) optycznych czujników stężenia tlenu wytwarzane są przy użyciu organicznych związków takich jak: wielopierścieniowe aromatyczne wodorowęglany (pyren i jego pochodne), metale przejściowe (Ru^{2+} , Os^{2+} , Ir^{3+} itp.), metaloporfiryry (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} itd.) i fulereny (C_{60} i C_{70}) immobilizowanych w przepuszczających tlen błonach polimerowych [5, 8, 14, 15, 16, 17].

W trakcie prowadzonych prac technologicznych umieszczano indykator w matrycy polimerowej używając do tego celu różnych rozpuszczalników. Wykonano warstwy o różnej grubości na powierzchni płytek szklanych ściętych

pod kątami 90° i 45°. Pobudzenie luminoforu światłem niebieskim (ok. 460 nm) powoduje emisję promieniowania z czujnika o długości około 580 nm. Cząsteczki tlenu przebywające w otaczającym czujnik środowisku dyfundują przez warstwę polimeru i gaszą promieniowanie luminescencyjne, czyli zmniejszają jego natężenie [1, 2, 7, 18, 19, 20].



Rys. 2. Układ pomiarowy

Podstawowym elementem układu pomiarowego (rys. 2) jest niewielkich rozmiarów komora pomiarowa, do której naprzemiennie pompuje się azot lub tlen. Wewnątrz komory znajduje się płytka szklana z naniesionym luminoforem. Pompowany do komory gaz znajduje ujście po przeciwnej stronie komory i tym samym opływa badaną próbkę. W trakcie pomiarów w komorze jest utrzymywane stałe ciśnienie zbliżone do ciśnienia atmosferycznego. W dwóch pozostałych ścianach bocznych komory znajdują się filtry optyczne niebieski i czerwony. Pierwszy z nich służy do filtrowania światła z diody LED pobudzającego fluorescencję próbki, a drugi filtruje światło pochodzące z fluorescencji, którego natężenie mierzone jest fotodiody FD znajdującą się na zewnątrz komory pomiarowej. Napięcie mierzone przez woltmierz homodynowy jest proporcjonalne do natężenia promieniowania. Naprzemiennie podawanie tlenu i azotu miało na celu sprawdzenie poprawności działania czujnika, stabilności długoterminowej, podatności na zatrucie oraz sprawdzenia powtarzalności wyników pomiaru. Zauważono, że czas stabilizacji sygnału z fotodiody zależy od grubości próbki [1]. Sygnał z woltmierz jest rejestrowany przez kartę pomiarową w komputerze PC i przetwarzany przez dedykowane oprogramowanie.

W celu wytworzenia odpowiedniej warstwy sensorowej należało opracować taki jej skład, aby związek końcowy był jednorodną mieszaniną rozpuszczonej matrycy oraz indykatora. W badaniach wzięto pod uwagę polistyren (PS) oraz polimetakrylan metylu (PMMA) [1, 2, 3].

W celu przygotowania pierwszego związku do rutenu dodano chloroform i mieszało w temperaturze 20°C, po czym dodano rozpuszczalnik i ponownie naczynie włożono do płuczki ultradźwiękowej. Do tak przygotowanego indykatora dodano proporcjonalnie matrycę, którą był nierozpuszczony polistyren. Po rozmieszaniu uzyskano jednorodną, przejrzystą mieszaninę. Przygotowany związek rozprowadzono na płytkach szklanych susząc każdą warstwę w temperaturze 40°C a następnie nałożono kolejną warstwę. Tak wykonano płytki zawierające 2, 4 i 7 warstw.

W drugim przypadku do rutenu dodano acetonitryl (ACN), po czym mieszało w płuczce ultradźwiękowej przez 10 minut. Po otrzymaniu jednolitej cieczy do roztworu wsypało matrycę PMMA a następnie mieszało zawartość 90 minut. Końcowy roztwór ma jednorodną i przejrzystą konsystencję, gdy jego temperatura wynosi około 40°C. Przy ochładzaniu związku zmienia on swoje właściwości: staje się nieprzezroczysty i gęstnieje. Następnie rozprowadzono 3 warstwy na podłożu. Wytworzone powłoki są nieprzezroczyste o szorstkiej, niejednorodnej strukturze.

Pomimo tego w trakcie badania widma danej warstwy sensorowej zaobserwowano, że natężenie fluorescencji jest dużo większe od natężenia uzyskiwanego z innych płytek czujnikowych.

Wyniki pomiarów

Porównania wykonanych i przebadanych warstw sensorowych dokonano na podstawie wyliczenia pewnych parametrów istotnych dla każdego czujnika [1, 2]:

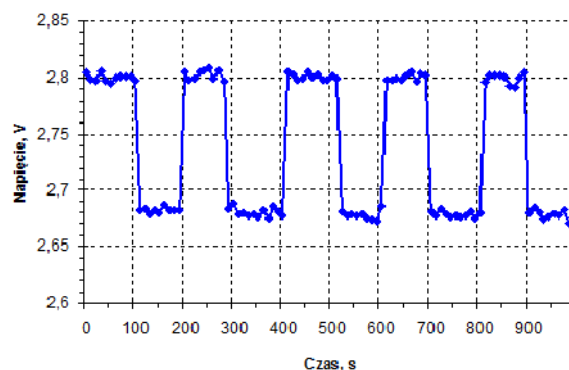
- względnej zmiany ΔU sygnału z wyjścia sensora, przy zmianie podawanego gazu (z azotu na tlen) wyliczonej jako:

$$(2) \quad \Delta U = \frac{U_{azot} - U_{tlen}}{U_{azot}} \cdot 100\%,$$

gdzie: U_{azot} – napięcie rejestrowane przez fotodiody (odpowiadające natężeniu fluorescencji) przy podawaniu czystego azotu, U_{tlen} – napięcie rejestrowane przez fotodiody (odpowiadające natężeniu fluorescencji) przy podawaniu czystego tlenu.

- czasu reakcji warstwy sensorowej na tlen. Przyjęto, że będzie to standardowy czas t_{90} , czyli czas, po którym na wyjściu czujnika osiąga się 90% stanu ustalonego.

Wyniki pomiarów uzyskanych z warstwy sensorowej pokrytej dwiema warstwami przygotowanego związku przedstawia rysunek 3. Zmiana sygnału przy skokowej zmianie gazów docierających do czujnika wynosi 3,2%, natomiast czas reakcji czujnika wynosi około 6 s.



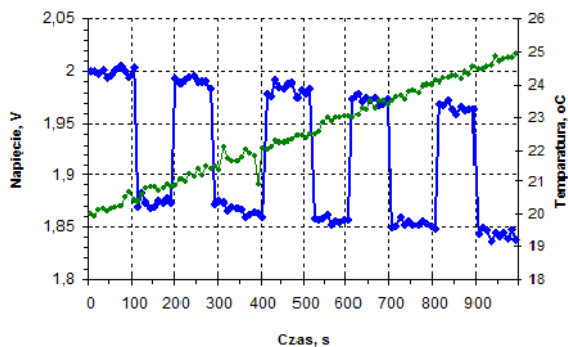
Rys. 3. Napięcie rejestrowane przez fotodiody proporcjonalne do natężenia fluorescencji dla próbki Ru + PS + CHCl₃ o 2 warstwach

Dla próbki pokrytej 7 polistyrenowymi warstwami stwierdzono ok. 3 % zmiany sygnału na podanie tlenu oraz wydłużenie czasu odpowiedzi o 3 sekundy. Można zauważyć, że im grubsza warstwa tym czas reakcji czujnika jest dłuższy. Fakt ten spowodowany jest czasem, w jakim cząsteczki tlenu muszą wdyfundować w warstwę, aby spowodować gaszenie fluorescencji. Zależność ta będzie się powtarzać przy każdym typie warstwy [1].

Związek wykonany według drugiego składu na bazie PMMA i ACN charakteryzuje się silną zależnością temperaturową. Roztwór ogrzewany do temperatury ok. 50°C jest przejrzysty i płynny natomiast, gdy roztwór ochładza się traci swoje właściwości. Z tego względu warstwy nakładano po uprzednim rozgrzaniu mieszaniny. Pomimo tego powłoka nie jest jednorodna ze względu na szybkie zastyganie roztworu do gęstej i nieprzejrzystej postaci. Reakcja czujnika na tlen nie jest znaczna ponadto pomiar jest obciążony silnym dryfem temperaturowym przy wymuszonych zmianach temperatury otoczenia komory, co przedstawiono na rysunku 4.

Zaletą tego rozwiązania jest duże natężenie fluorescencji (jedynie przy trzech nałożonych warstwach), co pozwala na ograniczenie ilości urządzeń elektronicznych (głównie wzmacniaczy) koniecznych do prawidłowej

detekcji sygnału. Ma to znaczenie praktyczne, ponieważ pozwala na zminiaturyzowanie systemu pomiarowego.



Rys. 4. Napięcie rejestrowane przez fotodiode proporcjonalne do natężenia fluorescencji Ru + PMMA + ACN o 3 warstwach oraz wykres zmian temperatury otoczenia

Tabela 1. Wyniki pomiarów warstw sensorowych

Próbka	ΔU [%]	t_{90} [s]	Stężenie barwnika [%]
Ru+PS+CHCl ₃ - 2 warstwy	3,2	6,57	0,018
Ru+PS+CHCl ₃ - 4 warstwy	4,60	8,77	
Ru+PS+CHCl ₃ - 7 warstw	3,13	11,71	
Ru+PMMA+CHCl ₃ - 2 warstwy	3,38	35,87	0,026
Ru+PMMA+CHCl ₃ - 4 warstwy	1,98	41,54	
Ru+PMMA+CHCl ₃ - 6 warstw	1,70	45,93	

W tabeli 1 zebrano parametry wybranych warstw sensorowych wytworzonych przy użyciu chloroformu jako rozpuszczalnika. Badano także inne warstwy sensorowe wytworzone przy użyciu rozpuszczalników takich jak: acetonitryl, N-metylopirolidon. Cechowały się one jednak dłuższym czasem reakcji oraz stosunkowo małą zmianą sygnału wyjściowego.

Wnioski

W trakcie badań wykazano dobre właściwości opracowanego czujnika stężenia tlenu, którego warstwa sensorowa domieszkuje rutenem. Różne warstwy fotoczułe zawierające ruten różnią się reakcją na zmiany stężenia tlenu głównie w zależności od zastosowanej matrycy polimerowej. Warstwy oparte na polistyrenie pomimo złej przyczepności do podłoża (powłoki mają tendencję do odklejenia się od podłoża) posiadają najlepsze właściwości metrologiczne. Czujniki takie charakteryzują się niewielkim dryfem temperaturowym, krótkim czasem odpowiedzi i dużą powtarzalnością otrzymanych wyników. Ich zaletą jest też niewielkie zużycie roztworu indykatora. Opracowane warstwy sensorowe mogą zostać użyte jako czujniki pomiarowe stężenia tlenu po odpowiednim skalibrowaniu lub mogą pełnić rolę wskaźnika stężenia tlenu.

Autorzy: dr inż. Beata Krupanek, Politechnika Śląska, Instytut Metrologii, Elektroniki i Automatyki, ul. Akademicka 10, 44-100 Gliwice, E-mail: beata.krupanek@polsl.pl; dr inż. Ryszard Bogacz, Politechnika Śląska, Instytut Metrologii, Elektroniki i Automatyki, ul. Akademicka 10, 44-100 Gliwice, E-mail: ryszard.bogacz@polsl.pl

LITERATURA

- [1] Krupanek B., Bogacz R., Badania warstw sensorowych czujnika tlenu opartych na związkach rutenu, *Materiały XLVII Międzyuczelnianej Konferencji Metrologów*, Łągow – Zielona Góra 2015, 35-38.
- [2] Krupanek B.: Badanie wpływu ośrodka gazowego na propagację fali w strukturze światłowodowej. Luminescencyjny czujnik tlenu oparty na związkach rutenu. *Praca dypl.*, Politechnika Śląska, 2006.
- [3] Opilski Z., Maciak ., Krupanek B.: Badania nad technologią luminescencyjnych warstw sensorowych do pomiaru stężenia tlenu, *Konferencja COE*, 2006.
- [4] Chang-Yen D., Lvov Y., McShane M., Gale B.: Electrostatic self-assembly of a ruthenium-based oxygen sensitive dye using polyion-dye interpolyelectrolyte formation, *Sensors and Actuators B*, Vol.87, 2002.
- [5] Jackson C., Craig E., Measurement of dissolved oxygen with a luminescence-based oxygen quenching sensor, *Lange*, 2004.
- [6] Grist S., Chrostowski L., Cheung K.: Optical Oxygen Sensors for Applications in Microfluidic Cell Culture, *Sensors*, Vol. 10, 2010, 9286-9316.
- [7] Pustelny T., Zjawisko luminescencji i jego zastosowanie w sensorach światłowodowych, *Elektronizacja*, 4, 1996, 27-30.
- [8] Gillanders R.N., Tedford M.C., Crilly P.J., Bailey R.T., A composite thin film optical sensor for dissolved oxygen in contaminated aqueous environments, *Anal. Chim. Acta*, Vol.545, 2005, 189-194.
- [9] Choi M.M.F., Xiao D., Single standard calibration for an optical oxygen sensor based on luminescence quenching of a ruthenium complex, *Anal. Chim. Acta*, Vol.403, 2000, 57-65.
- [10] Hartmann P., Trettnak W., Effects of polymer matrices on calibration functions of luminescent oxygen sensors based on porphyrin – ketone complexes, *Anal. Chem.*, Vol.68, 1996, 2615-2620.
- [11] Trettnak W., Kolle C., Dolezal C., Leary P.O., Binot R.A., Optical oxygen sensor instrumentation based on the detection of luminescence lifetime, *Pergamon*, Vol.22, No.10, 1998, 1465-1474.
- [12] Amao Y., Probes and Polymers for Optical Sensing of Oxygen, *Mikrochim. Acta*, Vol.143, 2003, 1-12.
- [13] McDonagh C., Kolle C., McEvoy A.K., Dowling D.L., Cafolla A.A., Cullen S.J., Mac Craith B.D., Phase fluorometric dissolved oxygen sensor, *Sensors and Actuators B*, Vol.74, 2001, 124-130.
- [14] Hartmann P., Leiner M.J.P., Lippitsch M.E., Response characteristics of luminescent oxygen sensors, *Sensors and Actuators B*, Vol.29 (1995), 251.
- [15] Andrzejewski D., Klimant I., Podbielska H., Method for lifetime-based chemical sensing using the demodulation of the luminescence signal, *Sensors and Actuators B*, Vol.84, 2002, 160-166.
- [16] Topal S.Z., Ertekin K., Topkaya D., Alp S., Yenigul B., Emission based oxygen sensing approach with tris(2,20-bipyridyl)-ruthenium(II)chloride in green chemistry reagents: room temperature ionic liquids, *Microchim Acta*, Vol. 161, 2008, 209-216.
- [17] Quaranta M., Borisov S., Klimant I., Indicators for optical oxygen sensors, *Bioanal Rev*, Vol.4, 2012, 115-157.
- [18] O'Neal D.P., Meledeo M. A., Davis J. R., Ibey B. L., Gant V. A., Pishko M. V., Coté G. L., Oxygen Sensor Based on the Fluorescence Quenching of a Ruthenium Complex Immobilized in a Biocompatible Poly(Ethylene Glycol) Hydrogel, *IEEE Sensors Journal*, Vol. 4, No. 6, 2004, 728-734.
- [19] Xiong X., Xiao D., Choi M., Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complex immobilized on silica-Ni-P composite coating, *Sensors and Actuators B*, Vol.117, 2006, 172-176.
- [20] Colvin A. E., Phillips T.E., Miragliotta J.A., Givens R. B., and Barger C. B., A Novel Solid-State Oxygen Sensor, *Johns Hopkins apl technical digest*, Vol.17, 1996, 377-385.