

УДК 53.087:543.27:544:621.37:681.2:541.49

ОПТИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. Ю. ШАЧНЕВА¹⁾

¹⁾Независимый исследователь, г. Астрахань, Россия

Систематизирован материал, описывающий различные виды оптических химических сенсоров (датчиков, анализаторов) на основе комплексных соединений. Дана характеристика химических сенсоров. Представлена классификация и изложены основные принципы работы датчиков, перечислены области их применения. Рассмотрены примеры комплексных соединений, которые используются в качестве термочувствительных пигментов, выпускаемых в разных странах, с указанием температуры изменения окраски. Приведены структуры эффективных излучающих комплексов лантаноидов с органическими лигандами, работающих в качестве эмиттеров. Подчеркнуты возможности применения анализаторов в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: сенсоры; оптические химические сенсоры; комплексные соединения; термочувствительные пигменты.

OPTICAL CHEMICAL SENSORS BASED ON COMPLEX COMPOUNDS

E. Yu. SHACHNEVA^a

^aIndependent researcher, Astrakhan, Russia

The material describing various types of optical chemical sensors (detectors, analysers) based on complex compounds is systematised. The characteristics of chemical sensors are given. The classification is presented, the basic principles of operation of the sensors in question and their applications are described. Examples of complex compounds used as thermosensitive pigments produced in different countries with indication of the temperature of colour change are considered. The structures of effective radiating complexes of lanthanides with organic ligands working as emitters are given. The possibilities of using analysers in various industries are emphasised.

Keywords: sensors; optical chemical sensors; complex compounds; thermosensitive pigments.

Введение

В связи с постоянным загрязнением водных систем и атмосферного воздуха промышленными стоками и газообразными продуктами возникла необходимость отслеживания и совершенствования чувствительных методов контроля состояния окружающей среды. Это обусловлено влиянием токсикантов на здоровье и безопасность человека и других живых организмов. Важное значение имеет возможность определения

Образец цитирования:

Шачнева ЕЮ. Оптические химические сенсоры на основе комплексных соединений. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2023;3:10–21.
EDN: EITFPP

For citation:

Shachneva EYu. Optical chemical sensors based on complex compounds. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2023;3:10–21. Russian.
EDN: EITFPP

Автор:

Евгения Юрьевна Шачнева – кандидат химических наук, профессор РАЕ; независимый исследователь.

Author:

Evgeniya Yu. Shachneva, PhD (chemistry), professor of the Russian Academy of Natural History; independent researcher.
evgshachneva@yandex.ru

содержания основных компонентов (токсикантов) и примесей в разных средах. Развитие различных отраслей промышленности, переработка ресурсов (нефть, газ, уголь и др.) требуют совершенствования методов анализа сырья и готовых продуктов. Для управления технологическими процессами необходимы методы анализа, позволяющие контролировать ход процессов. Следствием такой потребности в мониторинге является разработка достаточно интеллектуальных и портативных сенсоров широкого спектра действия. Создание новых и усовершенствование существующих анализаторов – это сложный междисциплинарный процесс, в который вовлечены различные специалисты [1; 2].

Основная часть

Сенсоры (датчики, анализаторы) представляют собой чувствительные элементы достаточно небольших размеров, позволяющие генерировать аналитический сигнал, интенсивность которого зависит от концентрации определяемого вещества в объекте. Они дают возможность собрать, зафиксировать, обработать и представить информацию о состоянии определяемой системы (химический состав, форма, строение и т. д.).

Можно выделить разнообразные виды датчиков. Принцип их действия основан на определенных явлениях (физических или химических) и свойствах [3–12]. Существуют три типа сенсоров – химические сенсоры, физические сенсоры и биосенсоры.

Основным отличием химических сенсоров и биосенсоров является наличие рецептора, который принимает участие в химических, биохимических или биологических процессах, протекающих при контакте сенсора с определяемым компонентом объекта. Кроме того, они позволяют преобразовать энергию анализируемых процессов в сигнал, который обрабатывается и подается на дисплей.

Рецептором химических сенсоров может быть реагент, изменяющий свои параметры (характеристики) при химическом взаимодействии, изменении кислотности среды и др. Химические сенсоры позволяют получить информацию о составе рассматриваемой среды без отбора пробы и предварительной подготовки.

В качестве основных рецепторов биосенсоров применяются биологические мембраны, ферменты, микроорганизмы и т. д. Содержание определяемого компонента (вещества) устанавливают по концентрации продуктов биохимической реакции. Основным преимуществом биосенсоров перед другими типами анализаторов является высокая чувствительность определений. Однако у них имеются и недостатки, такие как низкая стабильность, трудность получения материала постоянного состава.

В физических сенсорах, в отличие от вышеописанных типов анализаторов, не происходят химические реакции. Однако под воздействием определяемого компонента наблюдается изменение тепловых, магнитных, электрических и спектральных характеристик.

Исходя из способа регистрации аналитического сигнала, сенсоры можно классифицировать на электрические, электрохимические, оптические, чувствительные к изменению массы и т. д.

Электрические сенсоры представляют собой полупроводниковые устройства с электронной проводимостью на основе оксидов цинка, олова, кадмия, хрома, титана и других металлов, а также органических полупроводников и полевых транзисторов. Они позволяют определить такие величины, как проводимость, заряд, емкость, разность потенциалов и т. д.

В электрохимических сенсорах процесс химического превращения и генерации сигнала происходит в электрохимической ячейке, которая играет роль ионоселективного электрода с жидкой или твердой мембраной. Наиболее распространены потенциметрические и амперометрические сенсоры, мембраны которых могут содержать как химические, так и биохимические компоненты. С их помощью можно определить ионные и нейтральные соединения органической и неорганической природы, газы и биологически активные вещества в широком диапазоне концентраций.

Оптические сенсоры дают возможность установить степень поглощения и отражения падающего светового потока, а также степень люминесценции или теплового эффекта, сопровождающих поглощение света рецептором. Диапазон оптических анализаторов довольно широк. Они позволяют определять ионы металлов, кислотность среды, некоторые органические соединения в различных объектах окружающей среды.

Практически все рассматриваемые сенсоры достаточно активно применяются в различных областях промышленности, медицине, энергетике, сельском хозяйстве, экологии, а также транспортных средствах. Успешное использование описываемых анализаторов в таких областях, как лазерная физика, физика твердого тела, микроэлектроника, микропроцессорная техника, материаловедение, квантовая электроника, интегральная оптика, приводит к постоянному усовершенствованию существующих и созданию новых устройств [7].

Необходимо отметить, что в литературе представлены и другие классификации детекторов [3–12]. Например, исходя из энергетических свойств входных величин, сенсоры подразделяют на активные

и пассивные. В первом случае входные величины имеют энергетическую природу, во втором случае они носят неэнергетический характер.

В зависимости от числа воспринимаемых и преобразуемых величин выделяют одномерные (оперируют одной величиной) и многомерные (воспринимают несколько входных величин) датчики, а в зависимости от числа измерительных функций – однофункциональные и многофункциональные датчики.

По числу преобразований энергии и вещества анализаторы классифицируют как одноступенчатые и многоступенчатые.

В зависимости от технологии изготовления различают сенсоры элементного типа, изготавливаемые из набора отдельных элементов, и сенсоры интегрального типа, в которых составные элементы изготовлены по интегральной технологии.

С учетом процесса взаимодействия с источниками информации сенсоры подразделяют на бесконтактные (дистанционные) и контактные. По виду измерительных сигналов выделяют аналоговые и цифровые анализаторы.

В конечном итоге сенсоры должны соответствовать ряду критериев, основными из которых являются:

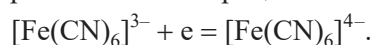
- получение точной информации о происхождении объектов контроля;
- разнообразный дизайн и отсутствие существенных ограничений по функциональным возможностям;
- анализ большого числа компонентов;
- достаточно легкая интерпретация полученных результатов.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что исследования в области создания наиболее совершенных термочувствительных сенсоров весьма актуальны. Преимуществом данного вида сенсоров является комбинация оптического эффекта с внешним температурным фактором. К числу наиболее перспективных видов химических сенсоров можно отнести оптические химические сенсоры [7], описываемые в данном материале. Особенно интересны для исследования анализаторы на основе комплексных соединений.

Следует отметить, что процессы комплексообразования весьма широко распространены в промышленности. В частности, они используются в металло- и гальванопроизводстве (получение материалов, обладающих электрическими, магнитными и оптическими свойствами), при изготовлении полупроводниковых и сверхпроводящих материалов, красителей, стабилизаторов полимеров. Комплексные соединения нашли применение в лазерной технике, а также в качестве химических сенсоров. Особые свойства таких соединений, связанные со спецификой электронного строения, позволяют использовать их для изготовления различных датчиков.

Процессом комплексообразования сопровождаются электрохимические реакции, происходящие на межфазной границе электрод – раствор, что оказывает влияние на массо- и теплообмен [13–22]. На основе этого с использованием макрогетероциклических комплексных соединений меди созданы термоэлементы, удельные энергетические показатели которых зависят от типа комплексообразующего лиганда и достигают высоких значений при увеличении числа кратных связей в молекуле лиганда и степени окисления центрального координирующего иона металла. Достижению высоких значений удельных энергетических показателей также способствует отсутствие алифатических заместителей в боковых цепях.

При достаточно прочной координационной связи в подобных инертных электродах возможно использование недорогих цветных металлов. Термоэлектрические свойства редокс-пар в достаточной мере изучены для тетрааэмакроциклических, фенантролиновых и дипиридилных комплексов меди. Для таких гальванических термоэлементов рабочий диапазон температур составляет 280–370 К. В публикации [13] были оценены тепловые эффекты для термоэлемента на основе водного раствора ферроцианида калия при прохождении тока через платиновый электрод. Предполагалось, что при этом возникает эффект Пельтье и имеет место теплота электрохимического процесса:



Для техники особое значение приобретают термочувствительные пигменты, изменяющие окраску при определенной температуре. Такие пигменты, нанесенные на различные части технологического оборудования, сигнализируют о перегреве технических поверхностей. Изменение окраски может быть связано с потерей молекул воды или перестройкой кристаллической структуры.

К термочувствительным пигментам относятся многочисленные комплексные соединения. Известны комплексные соединения, изменяющие цвет при двух температурах. Например, комплексное соединение хрома(III) с лигандами $\text{C}_1\Gamma$ и этилендиамином при температуре 119 °С меняет окраску с желтой на красную, а при температуре 270 °С – с красной на черную [14]. Некоторые комплексные соединения изменяют цвет в интервале температур.

В табл. 1 приведены примеры комплексных соединений, которые используются в качестве термочувствительных пигментов, выпускаемых в разных странах, с указанием температуры изменения окраски.

Таблица 1

Наиболее распространенные термочувствительные пигменты
и их основные характеристики

Table 1

The most common thermosensitive pigment and their main characteristics

Пигмент	Начальный цвет	Конечный цвет	Температура перехода, °С
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	Синий	35
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	Синий	40
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	Зеленый	50
$\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	Синий	60
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Розовый	Фиолетовый	60
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Зеленый	Синий	60
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Зеленый	Желтый	60
	Желтый	Фиолетовый	100
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	Пурпурный	75
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Желтый	Белый	80
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	Серый	120
$\text{Cu}(\text{пиридин})_2(\text{CNS})_4$	Зеленый	Желтый	135
	Желтый	Черный	220
$\text{Ni}(\text{пиридин})_4(\text{CNS})_2$	Синий	Зеленый	135
	Зеленый	Желтый	210
	Желтый	Коричневый	340
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Co}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Пурпурный	Коричневый	140
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Желтый	Фиолетовый	140–150
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3\text{12MoO}_3$	Желтый	Черный	140–150
$[\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6]_{12}(\text{NH}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Серый	Синий	180
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	Пурпурный	Серый	200
$\text{PO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Желтый	Фиолетовый	220
	Фиолетовый	Коричневый	270
	Коричневый	Черный	350
$[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Черный	Желтый	220
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Фиолетовый	Синий	230
	Синий	Коричневый	280
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	Синий	Коричневый	250
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$	Синий	Коричневый	260
$\text{P}_2\text{O}_7\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Желтый	Серо-синий	280
	Серо-синий	Фиолетовый	400
$[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6](\text{NH}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Желтый	Белый	80
$\text{Cr}[\text{Co}(\text{NH}_2)_2]_6 \cdot \text{Cr}(\text{CN})_6$	Зеленый	Желто-коричневатый	140
$[\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Серый	Белый	180–210
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Пурпурный	Голубой	190
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	Черно-красный	Желто-коричневый	250

Окончание табл. 1
Ending of the table 1

Пигмент	Начальный цвет	Конечный цвет	Температура перехода, °С
$P_2O_7[Co(NH_3)_6]$	Серый	Серо-голубой	280
$[Cr(NH_3)_6]_4(P_2O_7)_3$	Желтый	Фиолетовый	140–150
$PO_4[Co(NH_3)_6]$	Желтый	Фиолетовый	210–220
		Светло-голубой	220–230
		Коричневый	250–270
		Черный	320–350
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Розовый	Бледно-голубой	35
$Ag_2[HgI_4]$	Желтый	Оранжево-красный	50
$Cu[HgI_4]$	Темно-красный	Темно-желтый	70
$CoCl_2 \cdot 2[(CH_2)_6N_4] \cdot 10H_2O$	Розовый	Бледно-коричневый	105
$Co(NO_3)_2 \cdot 2[(CH_2)_6N_4] \cdot 10H_2O$	Розовый	Темно-голубой	90–95
$CoSO_4 \cdot 2[(CH_2)_6N_4] \cdot 9H_2O$	Темно-розовый	Синий	110
		Фиолетовый	140
$Co(CNS)_2 \cdot 2[(CH_2)_6N_4] \cdot 10H_2O$	Красный	Голубой	130
$HgI_2 \cdot 10H_2O$	Оранжево-красный	Желтый	150
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Светло-зеленый	Желтый	155
$NiCl_2 \cdot 2[(CH_2)_6N_4] \cdot 10H_2O$	Светло-зеленый	Фиолетовый	160
$NiBr_2 \cdot 2[(CH_2)_6N_4] \cdot 10H_2O$	Светло-зеленый	Бледно-коричневый	175
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Белый	Желтый	200
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Светло-голубой	Черный	250
$CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$	Зеленый	Черный	265
$CoCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	Розовый	Синий	45
$CoI_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	Розовый	Зеленый	60
$Co(NO_3)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	Розовый	Голубой	100
$CoSO_4 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	Розовый	Синий	120
$[Ni(MoO_4)_6H_6]_{12}(NH_4)_3 \cdot 8H_2O$	Серый	Синий	190
$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$	Розовый	Черный	220
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Пурпурный	Черный	235
$[Fe(MoO_4)_6]H_6(NH_4)_3 \cdot 7H_2O$	Черный	Желтый	285

Примечание. Составлено по [14].

Как следует из табл. 1, температура изменения окраски комплексных соединений варьируется в широких пределах, что важно с практической точки зрения.

Описывая применение комплексных соединений в качестве химических сенсоров, нельзя не отметить роль органических электролюминесцентных диодов (*organic light emitting diodes*, OLED). В настоящее время им уделяется огромное внимание. На базе органических электролюминесцентных диодов могут быть созданы плоские и гибкие цветные информационные экраны, дисплеи и экономичные источники света. Основу таких диодов составляют сэндвичевые структуры толщиной ~100 нм, преобразующие электрическую энергию в световую. Излучающая способность органических электролюминесцентных диодов значительно превосходит излучающую способность ламп накаливания, а их срок службы в 50 раз превышает срок службы ламп накаливания [15]. Для изготовления подобных диодов используются комплексные соединения лантаноидов с органическими лигандами. На рис. 1 приведены формулы основных комплексных соединений, используемых в органических электролюминесцентных диодах.

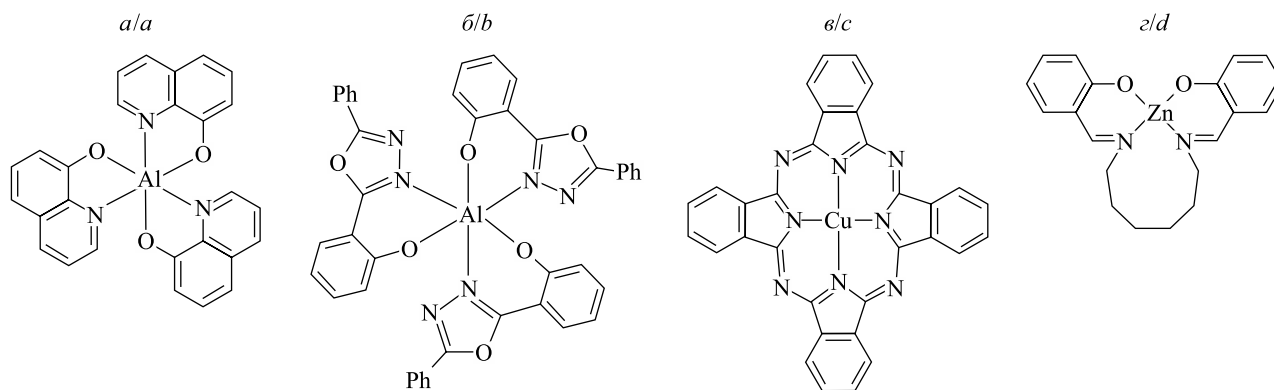


Рис. 1. Формулы комплексов, используемых в органических электролюминесцентных диодах:

a – Alq₃; *б* – Al(pop)₃; *в* – CuPc; *г* – AZM-Hex.

Источник: [15]

Fig. 1. Formulas of complexes used in organic light emitting diodes:

a – Alq₃; *b* – Al(pop)₃; *c* – CuPc; *d* – AZM-Hex.

Source: [15]

В табл. 2 представлены формулы и структуры наиболее эффективных излучающих комплексов лантаноидов с органическими лигандами, работающих в качестве эмиттеров.

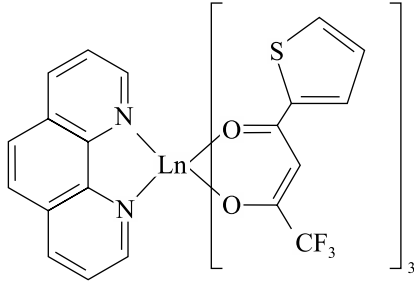
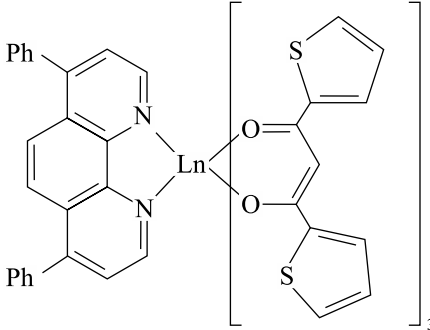
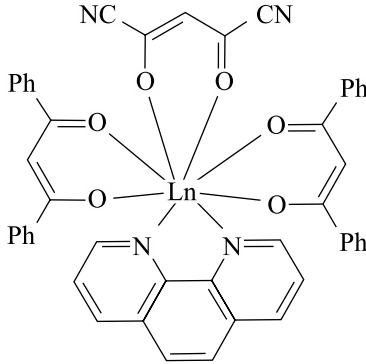
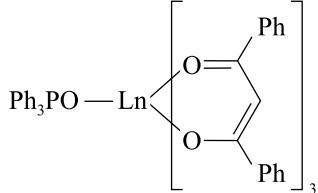
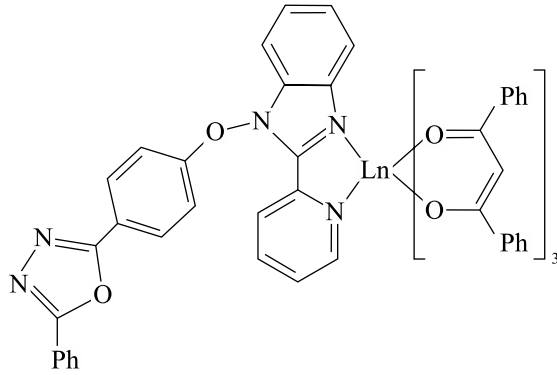
Таблица 2

Наиболее эффективные излучающие комплексы лантаноидов с органическими лигандами

Table 2

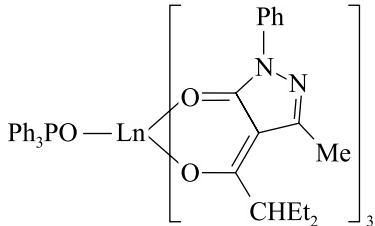
The most effective radiating complexes of lanthanides with organic ligands

Формула	Структура	Максимальная яркость, кд · м ⁻²
Ln(acac-OXD) ₃		550 (при 20 В)
Ln(dbm) ₃ (bath)		820 (при 18 В)
Ln(dbm) ₃ (phen)		460 (при 16 В)

Формула	Структура	Максимальная яркость, кд · м ⁻²
Ln(tta) ₃ (phen)		500 (при 100 мА · см ⁻²)
Ln(dtp) ₃ (bath)		450 (при 15 В)
Ln(dbm) ₂ (danac)(phen)		924 (при 380 мА · см ⁻²)
Ln(dbm) ₃ (TPPO)		320 (при 14,5 В)
Ln(dbm) ₃ (pybm-OXD)		322 (при 21 В)

Продолжение табл.2
Continuation of the table 2

Формула	Структура	Максимальная яркость, кд · м ⁻²
$\text{Ln}(\text{dbm})_3(\text{tpip})$		1305 (при 16 В)
$\text{Ln}(\text{dbm})_3(\text{cpip})$		1460 (при 14 В)
$\text{Ln}(\text{pmip})_3(\text{TPPO})_2$		920 (при 18 В)
$\text{Ln}(\text{tbmpm})_3(\text{TPPO})$		2200 (при 14 В)
$\text{Ln}(\text{pmip})_3(\text{phen})$		779 (при 17 В)
$\text{Ln}(\text{pmip})_3(\text{bipy})$		1010 (при 16 В)

Формула	Структура	Максимальная яркость, кд · м ⁻²
$\text{Ln}(\text{ebpmp})_3(\text{TPPO})$		20 000 (при 20 В)

Примечание. Составлено по [15].

Хорошие результаты работы органических электролюминесцентных диодов были получены для комплексов редкоземельных элементов с пиразолоновыми лигандами и лигандами на основе производных хинолина [15]. На рис. 2 приведены структуры таких комплексов. Первый комплекс (см. рис. 2, а) содержит 8-гидроксихинолиновые лиганды и катион аммония. Во втором комплексе (см. рис. 2, б) металл связан с двумя молекулами воды.

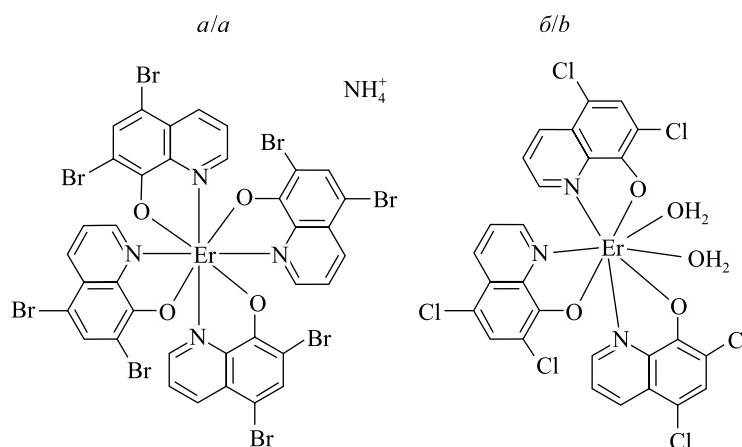


Рис. 2. Формулы комплексов на основе производных хинолина.

Источник: [15]

Fig. 2. Formulas of complexes based on quinoline derivatives.

Source: [15]

Повышенный интерес исследователей вызывают координационные соединения лантаноидов с карбоновыми кислотами, которые характеризуются высокой интенсивностью люминесценции, фото- и термостабильностью [16]. В качестве новых эмиссионных материалов для светодиодов белого свечения предложены координационные соединения редкоземельных металлов [17].

Систематизируя имеющуюся информацию о функциональных материалах электроники, в качестве примера можно привести материалы на основе комплексных соединений германия, позволяющие при комнатной температуре получать из водных растворов прозрачные пленки толщиной 0,5–20,0 мкм с интересными физико-химическими и электрофизическими характеристиками [18]. Пленки толщиной до 1 мкм имеют мелкозернистую структуру с оптически гладкой поверхностью. Их физико-химические и оптические свойства могут претерпеть изменения за счет образования солей с ионами других металлов и органическими катионами. Диэлектрическая проницаемость пленок лежит в пределах 3–8. Это обстоятельство позволяет использовать их в приборах СВЧ-диапазона.

Известен также датчик газообразного аммиака [19], в котором используется диэлектрическая ситалловая подложка с хромовыми электродами. На электроды нанесен слой газочувствительного вещества, в качестве которого выступают металлокомплексы порфиринов различного строения. Металлокомплексы тетрафенилпорфирина содержат поливалентные ионы VIII группы. Для повышения чувствительности датчика в 1,5–3,0 раза в состав молекул порфирина введены электроотрицательные заместители. Металлокомплексы порфиринов не растворимы в воде. Это обстоятельство улучшает эксплуатационные свойства датчика и делает возможным проведение измерений в условиях повышенной влажности.

Выделяют также электрохимические сенсоры угарного газа и окислов азота. Описываемые системы основаны на процессе термолитического разложения комплексных соединений $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и изготовлены на керамике из диоксида циркония. Подобные покрытия были использованы для создания электродов электрохимического сенсора $\text{Ru}/\text{ZrO}_2/\text{Ru}$, позволяющего определять NO_x и CO [20]. Это особенно важно, если учесть, что угарный газ не имеет запаха и представляет серьезную опасность для человека и животных.

На рис. 3 приводится схема взаимодействия комплекса кобальта(II) с оксидом азота. В составе лиганда имеются две дансильные группы, содержащие нафталиновое ядро. По этой причине проявляются свойства люминофора.

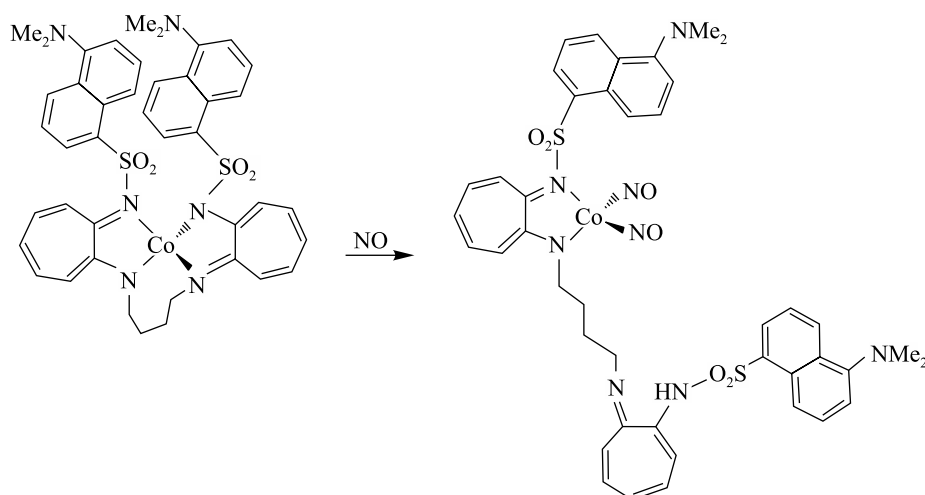


Рис. 3. Схема взаимодействия комплекса кобальта(II) с оксидом азота.
Источник: [21]

Fig. 3. Scheme of interaction of the cobalt(II) complex with nitrogen oxide.
Source: [21]

При образовании связей кобальта с атомами азота происходит тушение люминесценции. После присоединения двух молекул NO к комплексу люминесценция вновь появляется. В работе [21] приводятся и другие примеры, представляющие интерес для технологии изготовления сенсорных приборов.

Заключение

Электронная спектроскопия занимает особое место среди методов анализа, базирующихся на физических свойствах вещества. Полученные данные позволяют охарактеризовать применение комплексных соединений в качестве сенсоров, поэтому описание представленных процессов и явлений, несомненно, актуально и важно для промышленного производства и обеспечения экологической безопасности.

Библиографические ссылки

1. Алов НВ, Барбалат ЮА, Гармаш АВ, Дорохова ЕН, Долманова ИФ, Золотов ЮА и др. *Основы аналитической химии. Книга 2, Методы химического анализа*. 2-е издание. Золотов ЮА, редактор. Москва: Высшая школа; 1999. 494 с.
2. Юрьева АВ. *Физико-химические методы анализа*. Омск: Омский государственный технический университет; 2005. 44 с.
3. Серов АВ, Тимченко ВП, Арефьева ЛП, Ясная МА. *Химические сенсоры*. Ставрополь: Северо-Кавказский федеральный университет; 2017. 17 с.
4. Егоров АА, Егоров МА, Царева ЮИ. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* [Интернет]. 2008 [процитировано 21 марта 2023 г.]; 6. Доступно по: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-01-14-001.pdf>.
5. Каттралл РВ. *Химические сенсоры*. Максименко ОО, переводчик; Петрухина ОМ, редактор. Москва: Научный мир; 2000. 144 с.
6. Janata J. Centennial retrospective on chemical sensors. *Analytical Chemistry*. 2001;73(5):151A–153A. DOI: 10.1021/ac012402a.
7. Шмидт Д, Шварц В. *Оптоэлектронные сенсорные системы*. Гельман ММ, переводчик. Москва: Мир; 1991. 95 с.
8. Эггинс Б. *Химические и биологические сенсоры*. Слинкин МА, Зимина ТМ, Лучинин ВВ, переводчики. Москва: Техносфера; 2005. 336 с. (Мир электроники).
9. Seeboth A, Löttsch D, editors. *Thermochromic and thermotropic materials*. [S. l.]: Pan Stanford Publishing; 2013. 228 p.

10. Fernandes LC, Correia DM, García-Astrain C, Pereira N, Tariq M, Esperança JMSS, et al. Ionic-liquid-based printable materials for thermochromic and thermoresistive applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019;11(22):20316–20324. DOI: 10.1021/acsami.9b00645.
11. Zhu Dandan, Wang Hongyu. Hexafluorophosphate intercalation into graphite electrode from propylene carbonate/methyl acetate solutions. *Electrochimica Acta*. 2021;379:138108. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138108.
12. Yu Hongtao, Li Yunchao, Li Xiaohong, Fan Louzhen, Yang Shihe. Electrochemical preparation of N-doped cobalt oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity for the oxygen-reduction reaction. *Chemistry – A European Journal*. 2014;20(12):3457–3462. DOI: 10.1002/chem.201303814.
13. Ларин ВИ, Самойлов ЕА, Шаповалов СА. Исследование энергетико-кинетических процессов окисления-восстановления частиц в электрохимических системах. *Вестник Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина. Химия*. 2010;19:101–111.
14. Абрамович БГ. Термоиндикаторы и их применение. *Химия и химик* [Интернет]. 2008 [процитировано 21 марта 2023 г.]; 5:19–64. Доступно по: <http://chemistry-chemists.com/N5/19-64.pdf>.
15. Каткова МА, Витухновский АГ, Бочкарев МН. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов. *Успехи химии*. 2005;74(12):1193–1215.
16. Колечко ДВ. *Синтез и физико-химические свойства комплексных соединений лантаноидов с производными арилоксиуксусной кислоты* [диссертация]. Краснодар: [б. и.]; 2008. 129 с.
17. Ильичев ВА. *Комплексы редкоземельных металлов с гетероциклическими лигандами для органических светоизлучающих диодов* [диссертация]. Нижний Новгород: [б. и.]; 2011. 118 с.
18. Лепих Я, Смытына ВА. Функциональные материалы на основе комплексных соединений германия. *Письма в ЖТФ*. 2000;26(4):72–76.
19. Маслов ЛП, Румянцева ВД, Миронов АФ, авторы; Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова, патентообладатель. *Датчик газообразного аммиака и способ его изготовления с использованием металлокомплексов порфиринов*. Патент Российской Федерации RU 2172486С2. 20 августа 2001 г.
20. Гребнев ВВ, Мальчиков ГД, Голубев ОН, Фесик ЕВ, авторы; Гребнев ВВ, Мальчиков ГД, патентообладатели. *Способ изготовления рутениевых электродов электрохимического датчика с твердым электролитом*. Патент Российской Федерации RU 2342652С2. 27 декабря 2008 г.
21. Скопенко ВВ, Цивадзе АЮ, Савранский ЛИ, Гарновский АД. *Координационная химия*. Москва: Академкнига; 2007. 487 с.
22. Хентов ВЯ, Семченко ВВ, Шачнева ЕЮ. *Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения*. Москва: Русайнс; 2017. 266 с.

References

1. Alov NV, Barbalat YuA, Garmash AV, Dorokhova EN, Dolmanova IF, Zolotov YuA, et al. *Osnovy analiticheskoi khimii. Kniga 2, Metody khimicheskogo analiza* [Fundamentals of analytical chemistry. Book 2, Methods of chemical analysis]. 2nd edition. Zolotov YuA, editor. Moscow: Vysshaya shkola; 1999. 494 p. Russian.
2. Yur'eva AV. *Fiziko-khimicheskie metody analiza* [Physico-chemical methods of analysis]. Omsk: Omsk State Technical University; 2005. 44 p. Russian.
3. Serov AV, Timchenko VP, Aref'eva LP, Yasnaya MA. *Khimicheskie sensory* [Chemical sensors]. Stavropol: North-Caucasus Federal University; 2017. 17 p. Russian.
4. Egorov AA, Egorov MA, Tsareva YuI. Chemical sensors: classification, principles of work, area of application. *Physical-chemical Kinetics in Gas Dynamics* [Internet]. 2008 [cited 2023 March 21];6. Available from: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-01-14-001.pdf>. Russian.
5. Cattrall RW. *Chemical sensors*. Oxford: Oxford University Press; 1997. 74 p.
Russian edition: Cattrall RW. *Khimicheskie sensory*. Maksimenko OO, translator; Petrukhina OM, editor. Moscow: Nauchnyi mir; 2000. 144 p.
6. Janata J. Centennial retrospective on chemical sensors. *Analytical Chemistry*. 2001;73(5):151A–153A. DOI: 10.1021/ac012402a.
7. Schmidt D, Schwarz W. *Optoelektronische Sensorsysteme*. Berlin: Verlag Technik; 1988. 80 S. (Reihe Automatisierungstechnik; Band 231).
Russian edition: Schmidt D, Schwarz W. *Optoelektronnye sensorye sistemy*. Gel'man MM, translator. Moscow: Mir; 1991. 95 p.
8. Eggins BR. *Chemical sensors and biosensors*. Chichester: John Wiley & Sons; 2002. 300 p. (Analytical techniques in the sciences).
Russian edition: Eggins B. *Khimicheskie i biologicheskie sensory*. Slinkin MA, Zimina TM, Luchinin VV, translators. Moscow: Tekhnosfera; 2005. 336 p. (Mir elektroniki).
9. Seeboth A, Löttsch D, editors. *Thermochromic and thermotropic materials*. [S. l.]: Pan Stanford Publishing; 2013. 228 p.
10. Fernandes LC, Correia DM, García-Astrain C, Pereira N, Tariq M, Esperança JMSS, et al. Ionic-liquid-based printable materials for thermochromic and thermoresistive applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019;11(22):20316–20324. DOI: 10.1021/acsami.9b00645.
11. Zhu Dandan, Wang Hongyu. Hexafluorophosphate intercalation into graphite electrode from propylene carbonate/methyl acetate solutions. *Electrochimica Acta*. 2021;379:138108. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138108.
12. Yu Hongtao, Li Yunchao, Li Xiaohong, Fan Louzhen, Yang Shihe. Electrochemical preparation of N-doped cobalt oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity for the oxygen-reduction reaction. *Chemistry – A European Journal*. 2014;20(12):3457–3462. DOI: 10.1002/chem.201303814.
13. Ларин ВИ, Самойлов ЕА, Шаповалов СА. Investigation of energetics of redox particles processes in electrochemical systems. *Kharkov University Bulletin. Chemical Series*. 2010;19:101–111. Russian.
14. Абрамович БГ. [Thermal indicators and their application]. *Khimiya i khimiki* [Internet]. 2008 [cited 2023 March 21];5:19–64. Available from: <http://chemistry-chemists.com/N5/19-64.pdf>. Russian.
15. Каткова МА, Витухновский АГ, Бочкарев МН. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electro-luminescent diodes. *Uspekhi khimii*. 2005;74(12):1193–1215. Russian.

16. Kolechko DV. *Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva kompleksnykh soedinenii lantanoidov s proizvodnymi ariloksiuksusnoi kisloty* [Synthesis and physico-chemical properties of complex compounds of lanthanides with derivatives of aryloxyacetic acid] [dissertation]. Krasnodar: [s. n.]; 2008. 129 p. Russian.
17. Il'ichev VA. *Kompleksy redkozemel'nykh metallov s geterotsiklicheskimi ligandami dlya organicheskikh svetoizluchayushchikh diodov* [Complexes of rare-earth metals with heterocyclic ligands for organic light-emitting diodes] [dissertation]. Nizhny Novgorod: [s. n.]; 2011. 118 p. Russian.
18. Lepikh Ya, Smytyna VA. [Functional materials based on complex compounds of germanium]. *Pis'ma v ZhTF*. 2000;26(4): 72–76. Russian.
19. Maslov LP, Rumyantseva VD, Mironov AF, inventors; Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, assignee. *Datchik gazoobraznogo ammiaka i sposob ego izgotovleniya s ispol'zovaniem metallokompleksov porfirinov* [The sensor of gaseous ammonia and the method of its manufacture using porphyrin metal complexes]. Russian Federation patent RU 2172486C2. 2001 August 20. Russian.
20. Grebnev VV, Mal'chikov GD, Golubev ON, Fesik EV, inventors; Grebnev VV, Mal'chikov GD, assignee. *Sposob izgotovleniya rutenievyykh elektrodov elektrokhimicheskogo datchika s tverdyim elektrolitom* [Method of manufacturing ruthenium electrodes of an electrochemical sensor with a solid electrolyte]. Russian Federation patent RU 2342652C2. 2008 December 27. Russian.
21. Skopenko VV, Tsivadze AYu, Savranskii LI, Garnovskii AD. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry]. Moscow: Akademkniga; 2007. 487 p. Russian.
22. Khentov VYa, Semchenko VV, Shachneva EYu. *Protsessy kompleksoobrazovaniya prirodno i tekhnogennogo proiskhozhdeniya* [Processes of complex formation of natural and technogenic origin]. Moscow: Rusains; 2017. 266 p. Russian.

Получена 27.07.2023 / принята 28.08.2023.
Received 27.07.2023 / accepted 28.08.2023.