

## НОВЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КОМПОЗИЦИИ [EuBr<sub>2</sub>-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>AlH-ТГФ]

© К. С. Василюк<sup>1</sup>, С. М. Якупова<sup>1</sup>, Д. Р. Газеева<sup>1</sup>,  
Д. И. Галимов<sup>1\*</sup>, Р. Г. Булгаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

\*Email: galimovdi@mail.ru

На основе хемилюминесцентной реакции окисления алюминийорганических соединений кислородом в присутствии усилителя свечения – двухвалентного иона европия – разработан новый количественный метод определения кислорода в газовой фазе, превосходящий по чувствительности все известные сенсоры кислорода. В результате изучения влияния на спектрально-яркостные характеристики хемилюминесценции (ХЛ) природы аниона при катионе европия(II), алюминийорганического соединения, растворителя и температуры определена оптимальная хемилюминесцентная композиция [EuBr<sub>2</sub>-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>AlH-ТГФ]. Используя эту систему и оригинальную установку, проведены поверочные измерения концентрации кислорода в искусственных смесях кислород-аргон. Установлено, что линейная зависимость ХЛ от концентрации кислорода наблюдается в диапазоне от 44.68 ppm до 0.18 ppm, а нижний предел обнаружения равен 0.18 ppm.

**Ключевые слова:** двухвалентный ион европия, алюминийорганические соединения, кислород, хемилюминесценция, определение кислорода.

Контроль содержания кислорода в разных средах – чрезвычайно важная задача, в решении которой заинтересованы разные отрасли промышленности. Многие физические и химические явления, а также технологии создания особо чистых соединений сильно зависят от присутствия даже следовых количеств кислорода. На сегодняшний день разработаны большое количество способов определения кислорода в газах и растворах, основанных на химическом, электрохимическом, полярографическом и оптическом принципах действия [1–2]. Среди них наибольшую чувствительность имеют оптические сенсоры кислорода с пределом обнаружения кислорода в газовой фазе до 0.25 ppm [3–4]. Также известны способы количественного определения кислорода с применением метода ХЛ, которые однако не получили практического применения из-за невысокой чувствительности к кислороду (нижний предел обнаружения более 1 ppm) [5–6].

Относительно недавно нами обнаружена яркая ХЛ, наблюдаемая при автоокислении <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>AlH в ТГФ в присутствии диалогенидов европия EuL<sub>2</sub> (L = Cl, Br, I) [7]. Квантовый выход ХЛ в зависимости от экспериментальных условий варьируется в диапазоне от 0.015 до 0.48%. Важно, что эта ХЛ чрезвычайно чувствительна даже к следовым количествам кислорода. Благодаря этой особенности ХЛ перспективна для создания нового хемилюминесцентного метода определения ультрамалых количеств кислорода в газах и растворах. В данной работе определены оптимальные условия возбуж-

дения этой ХЛ и проведены поверочные опыты по определению содержания молекулярного кислорода в референсных смесях аргон-кислород с применением оригинальной установки.

Блок-схема установки для количественного определения концентрации кислорода методом ХЛ представлена на рис. 1. Установка состоит из замкнутой газовой линии, последовательно соединяющей герметичный циркуляционный насос (1), кран-дозатор для ввода газообразной пробы (2), обратный клапан мембранного типа (3), фильтр очистки от органических газов и паров (4), хемилюминесцентную кювету из стекла марки «Пирекс», снабженную механической мешалкой (5). Кювета помещается в термостатируемый медный блок, расположенный в светонепроницаемой камере из нержавеющей стали над окошком фотодиода Hamamatsu H10720-110 (6), связанным со счетчиком фотонов PCU-100 (7) и устройством для обработки и вывода результатов измерения (8).

Путем варьирования природы аниона в исходном соединении европия EuL<sub>2</sub> (L = Cl, Br, I), алюминийорганического соединения (Me<sub>3</sub>Al, Et<sub>3</sub>Al, <sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>Al, <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>AlH), растворителя (гексан, бензол, толуол, п-ксилол, дихлорметан, 1,4-диоксан, ТГФ) и температуры (283–329К) установлено, что оптимальной по спектрально-яркостным характеристикам ХЛ и воспроизводимости результатов измерений является композиция [EuBr<sub>2</sub>-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>AlH-ТГФ], содержащая в качестве усилителя свечения дибромид европия. Оптимальным температурным режимом измерения ХЛ является интервал 289–311 К.

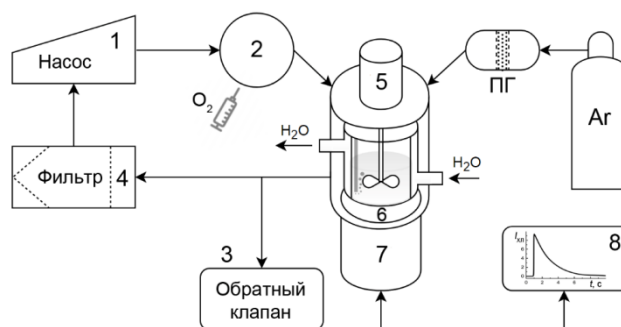


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для количественного определения концентрации кислорода в газовой фазе методом ХЛ.

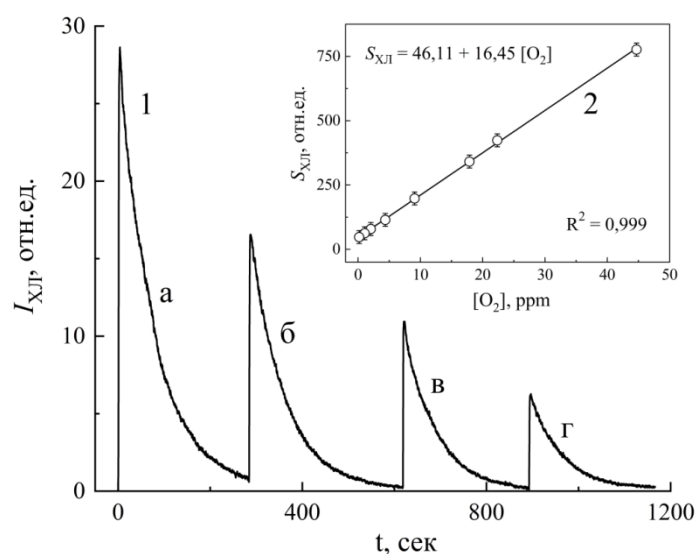


Рис. 2. Кинетические кривые ХЛ (1) и зависимость светосуммы ХЛ ( $S_{\text{ХЛ}}$ ) от концентрации  $\text{O}_2$  (2) в системе  $[\text{EuBr}_2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{AlH-THF-O}_2]$ .  $[\text{O}_2] = 179$  (а),  $89,5$  (б),  $44,6$  (в),  $22,3$  ppm (г).  $[\text{EuBr}_2] = 10^{-6}$  М,  $[\text{Bu}_2\text{AlH}] = 0,4$  М,  $V = 2$  мл,  $293$  К.

Изучение зависимости интенсивности ХЛ от концентрации кислорода проведено с использованием искусственных смесей аргон-кислород с содержанием кислорода  $0,18\text{--}179$  ppm при комнатной температуре ( $293$  К) и атмосферном давлении ( $101,3$  кПа). Тестируемые смеси готовили путем смешивания очищенных газов – кислорода и аргона – в объемном соотношении  $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:10$  и  $1:100$  (статический метод). Для получения каждой экспериментальной точки, соответствующей определенной  $[\text{O}_2]$ , измерение кинетики и светосуммы ХЛ проводилось минимум 3 раза; средняя продолжительность одного анализа составляла в среднем 5 мин. Введение разных объемов кислорода в систему осуществляли шприцем через кран-дозатор установки (рис. 1), что приводило к возникновению и скачкообразному росту интенсивности ХЛ, которая затем медленно затухала в течение около 4–5 мин (рис. 2, 1). Независимо от скорости перемешивания раствора и формы кинетической кривой ХЛ интегральная площадь под кривой прямо пропорциональна количеству введенного кислорода.

Построенная зависимость светосуммы ХЛ от концентрации кислорода (рис. 2, 2) носит линейный характер ( $R^2 = 0,999$ ) в интервале концентраций  $[\text{O}_2]$  от  $44,68$  ppm до  $0,18$  ppm и может служить калибровочной кривой для определения ультрамалых концентраций кислорода в инертных газах. Введение кислорода в количестве более  $44,68$  ppm приводит к отклонению от линейной зависимости. Стабильность измерения проверяли путем введения в систему около 30 подколов кислорода с концентрацией  $0,7$  ppm; существенного падения интенсивности ХЛ за это время не зафиксировано.

Сравнивая полученное значение нижнего предела обнаружения  $\text{O}_2$ , равное  $0,18$  ppm, с известными литературными данными [1–5], можно заключить, что в настоящее время предлагаемый нами хемиллюминесцентный способ определения кислорода в газах является самым чувствительным количественным сенсором молекулярного кислорода.

Таким образом, на основании проведенных в данной работе исследований показана высокая пер-

спективность метода ХЛ для создания на его основе нового способа обнаружения и количественного определения сверхмалых количеств кислорода в газах. Предлагаемый подход показал высокую чувствительность к кислороду и стабильность измерения.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290005-5) и Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290052-9) при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №№ 20-33-90199).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Q., Zhang J.-M., Li S. Recent advances in the development of gaseous and dissolved oxygen sensors // *Instrum. Sci. Technol.* 2019. Vol. 47. P. 19–50.
2. Wei Y., Jiao Y., An D., Li D., Li W., Wei Q. Review of dissolved oxygen detection technology: from laboratory analysis to online intelligent detection // *Sensors*. 2019. Vol. 19. P. 3995.
3. Wang X., Wolfbeis O. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 3666–3761.
4. Kochmann S., Baleizao C., Berberan-Santos M. N., Wolfbeis O. S. Sensing and imaging of oxygen with ppb limits of detection and based on the quenching of the delayed fluorescence of  $^{13}\text{C}_{70}$  fullerene in polymer hosts // *Anal. Chem.* 2013. Vol. 85. P. 1300–1304.
5. Zhang L., Tsow F., Forzani E., Tao N. Reversible oxygen gas sensor based on electrochemiluminescence // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 3333.
6. Zheng R.-J., Fang Y.-M., Qin S.-F., Song J., Wu A.-H., Sun J.-J. A dissolved oxygen sensor based on hot electron induced cathodic electrochemiluminescence at a disposable CdS modified screen-printed carbon electrode // *Sens. Actuator B: Chem.* 2011. Vol. 157. P. 488–493.
7. Galimov D. I., Yakupova S. M., Vasilyuk K. S., Bulgakov R. G. Bright two-color halogen-dependent chemiluminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  ions at the oxidation of organoaluminium compounds by oxygen in the presence of europium dihalides // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2020. Vol. 397. P. 112587.

*Поступила в редакцию 18.05.2021 г.*

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.24

**A NEW QUANTITATIVE METHOD FOR OXYGEN DETERMINATION  
IN THE GAS PHASE BASED ON THE CHEMILUMINESCENT  
COMPOSITION [EuBr<sub>2</sub>-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>AlH-THF]**

© K. S. Vasilyuk<sup>1</sup>, S. M. Yakupova<sup>1</sup>, D. R. Gazeeva<sup>1</sup>,  
D. I. Galimov<sup>1\*</sup>, R. G. Bulgakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS  
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>2</sup>*Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center of RAS  
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (347) 284 27 50.*

*\*Email: galimovdi@mail.ru*

The quantitative determination of oxygen in different environments is an important and laborious task in the solution of which various industries are interested. Despite a fairly large number of known methods for the determination of oxygen in gases and in solutions based on chemical, electrochemical, polarographic and optical principles of action, the sensitivity of existing methods is still low. In this work, based on the chemiluminescent reaction of oxidation of organoaluminum compounds with oxygen in the presence of a luminescence enhancer – divalent europium ion, a new quantitative method for the determination of oxygen in the gas phase was developed, which is superior in sensitivity to all known oxygen sensors. As a result of studying the effect of the nature of the anion at the europium(II) cation, organoaluminum compound, solvent and temperature on the spectral-brightness characteristics of chemiluminescence (CL), the optimal chemiluminescent composition [EuBr<sub>2</sub>-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>AlH-THF], which contained europium dibromide as a luminescence enhancer, was determined. The optimal temperature regime for measuring CL is in the range 289–311 K. Using this system and the original installation, verification measurements of the oxygen concentration in artificial oxygen-argon mixtures were carried out. It was found that the linear dependence of CL on oxygen concentration is observed in the range from 44.68 ppm to 0.18 ppm, and the lower detection limit is 0.18 ppm.

**Keywords:** divalent europium ion, organoaluminum compounds, oxygen, chemiluminescence, oxygen determination.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Wang Q., Zhang J.-M., Li S. *Instrum. Sci. Technol.* 2019. Vol. 47. Pp. 19–50.
2. Wei Y., Jiao Y., An D., Li D., Li W., Wei Q. *Sensors.* 2019. Vol. 19. Pp. 3995.
3. Wang X., Wolfbeis O. *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. Pp. 3666–3761.
4. Kochmann S., Baleizao C. *Anal. Chem.* 2013. Vol. 85. Pp. 1300–1304.
5. Zhang L., Tsow F., Forzani E., Tao N. *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. Pp. 3333.
6. Zheng R.-J., Fang Y.-M., Qin S.-F., Song J., Wu A.-H., Sun J.-J. *Sens. Actuator B: Chem.* 2011. Vol. 157. Pp. 488–493.
7. Galimov D. I., Yakupova S. M., Vasilyuk K. S., Bulga-kov R. G. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2020. Vol. 397. Pp. 112587.

*Received 18.05.2021.*