

Bartosz Kalota, Mikhail Tsvirko

*Institut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza,
42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15, Polska;
e-mail: bartek.kalota@wp.pl; m.tsvirko@ajd.czyst.pl*

Technologia pojedynczo, podwójnie i potrójnie luminiforowych sensorów luminescencyjnych (1): Materiały i zastosowanie

Streszczenie

W przeglądzie zaprezentowano charakterystykę luminiforów i matryc polimerowych najczęściej stosowanych w konstrukcji współczesnych pojedynczo, podwójnie i potrójnie luminiforowych sensorów luminescencyjnych. Omówiono również mechanizmy działania oraz zastosowanie tych sensorów.

Słowa kluczowe: sensory luminescencyjne; luminescencja; technologia; luminifory; matryce polimerowe

Zawartość

Wykaz stosowanych skrótów, akronimów i symboli

Wprowadzenie

1. Pojedynczo luminiforowe sensory luminescencyjne

1.1. Sensory czułe na tlen i ciśnienie

1.1.1. Mechanizm wygaszania luminescencji tlenem

1.1.2. Materiały używane do konstrukcji PSP

1.1.2.1. Luminifory używane do konstrukcji PSP

1.1.2.1.1. Policykliczne węglowodory aromatyczne

1.1.2.1.2. Kompleksy wykorzystujące policykliczne węglowodory aromatyczne

1.1.2.1.3. Porfiryne kompleksy platynowców(II)

1.1.2.1.4. Zestawienie luminiforów

1.1.2.2. Matryce polimerowe używane do konstrukcji PSP

1.1.2.2.1. Silikony

1.1.2.2.2. „Szkliste” polimery organiczne

1.1.2.2.3. Fluorowane polimery

1.1.2.2.4. Uretanopochodne polimery

1.1.2.2.5. Zestawienie matryc polimerowych

- 1.2. Sensory czułe na temperaturę
 - 1.2.1. Mechanizm termicznego wygaszania luminescencji
 - 1.2.2. Materiały używane do konstrukcji TSP
 - 1.2.2.1. Luminofory używane do konstrukcji TSP
 - 1.2.2.1.1. Termograficzne fosfory a kompleksy metal-ligand
 - 1.2.2.1.2. Kompleksy pirydynowe rutenu(II)
 - 1.2.2.1.3. Kompleksy β -diketonowe europu(III)
 - 1.2.2.1.4. Zestawienie luminoforów
 - 1.2.2.2. Matryce polimerowe używane do konstrukcji TSP
 - 1.2.2.2.1. Zestawienie matryc polimerowych
2. Podwójnie luminoforowe sensory luminescencyjne
 - 2.1. Sensory podwójnie luminoforowe czułe na odmienne parametry
 - 2.1.1. Skróty nazw sensorów DL-P a stosowane luminofory
 - 2.2. Sensory podwójnie luminoforowe czułe na ten sam parametr
 - 2.2.1. Luminofor odniesienia w DL-P
 - 2.2.2. Luminofor uzupełniający w DL-P
 - 2.3. Kryteria wyboru układów luminofor-luminofor i luminofor-matryca w DL-P
 - 2.4. Rodzaje DL-P
 - 2.5. Zestawienie wybranych układów DL-P
3. Potrójnie luminoforowe sensory luminescencyjne
 - 3.1. Kryteria wyboru układów luminofor-luminofor i luminofor-matryca w TL-P
 - 3.2. Zestawienie wybranych układów TL-P
 - 3.3. Modyfikacja TL-P w celu wykrywania określonego parametru

Wykaz stosowanych skrótów, akronimów i symboli

ΔE	– różnica energetyczna
d-d	– stan d-d
DL-P	– farba podwójnie luminoforowa (ang. <i>dual luminophore paint</i>)
DL-PSP	– farba podwójnie luminoforowa czuła na ciśnienie (tlen) i temperaturę (ang. <i>dual luminophore pressure sensitive paint</i>) lub farba podwójnie luminoforowa czuła na ciśnienie (tlen)
DL-TSP	– farba podwójnie luminoforowa czuła na temperaturę (ang. <i>dual luminophore temperature sensitive paint</i>)
ε	– współczynnik molowej absorpcji
EC	– etyloceluloza
$[\text{Eu}(\text{d}2)]^{3+}$	– kompleks europ(III)-1,10-fenantrolina-tris(3-(3-fenantreno)-1-(9-fenantreno)propan-1,3-dion)
$[\text{Eu}(\text{tdap})]^{3+}$	– kompleks europ(III)-4-amino-1,10-fenantrolina-tris(1,3-difenylopropan-1,3-dion)
$[\text{Eu}(\text{tta})_3]^{3+}$	– kompleks europ(III)-tris(tiofenotrifluoroaceton)

$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpbt})]^{3+}$	– kompleks europ(III)-tris(tiofenotrifluoroaceton)-(2-(4-dietylamino-fenilo)-4,6-bis(3,5-dimetylopirazylo-1-yl)-1,3,5-triazyna
FIB	– poli(1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropylometakrylan-co-2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-n-butylometakrylan); fluoro/izopropyl/butyl
FRET	– rezonans przeniesienia energii fluorescencji (ang. <i>fluorescence resonance energy transfer</i>)
$h\nu_{em}$	– promieniowanie emisyjne
$h\nu_{exc}$	– promieniowanie wzbudzące
HPTS	– 8-hydroksypireno-1,3,6-trisulfolan
φ	– kwantowa wydajność luminescencji
k	– współczynnik przejścia
k_0	– współczynnik przejścia do stanu S_0 niezależny od temperatury
k_{d-d}	– współczynnik przejścia bezpromienistego $^3\text{MLCT} \rightarrow d-d$
k_{nr}	– współczynnik przejścia bezpromienistego do stanu S_0
k_r	– współczynnik przejścia promienistego do stanu S_0
λ_{em}^{max}	– długość fali maksymalnej emisji
λ_{exc}^{max}	– długość fali maksymalnego wzbudzenia
L	– cząsteczka luminoforu w stanie podstawowym
L*	– cząsteczka wzbudzonego luminoforu
L _{compl}	– luminofor uzupełniający
L _{ref}	– luminofor odniesienia
L _{sens}	– luminofor czuły na mierzony parametr
MgTFPP	– kompleks magnez(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenilo)porfiryra
ML	– kompleks metal-ligand
MLCT	– stan przeniesienia ładunku metal-ligand (ang. <i>metal-ligand charge transfer state</i>)
$^1\text{MLCT}$	– singletowy stan przeniesienia ładunku metal-ligand
$^3\text{MLCT}$	– trypletowy stan przeniesienia ładunku metal-ligand
pO_2	– ciśnienie cząstkowe tlenu
pQ	– ciśnienie cząstkowe wygaszacza luminescencji
P	– współczynnik przepuszczalności tlenu
PAN	– poli(akrylonitryl)
PDMS	– poli(dimetylosiloksan)
PdOEP	– kompleks pallad(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetyloporfiryra
PdOEPK	– kompleks pallad(II)-2,3,7,8,12,13,18,18-oktaetyloporfiryronoketon
PdTFPP	– kompleks pallad(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenilo)porfiryra
PdTPTBP	– kompleks pallad(II)-5,10,15,20-tetrafenylotetrabenzoporfiryra
PHEMA	– poli(metakrylan 2-hydroksyetylu)
pHSL	– luminofor czuły na pH
PMMA	– poli(metakrylan metylu)
poli(IBM-co-TFEM)	– poli(metakrylan izobutyłu-co-metakrylan 2,2,2-trifluoroetylu)
PS	– polistyren
PSAN	– poli(styren-co-akrylonitryl)

PSL	– luminofor czuły na ciśnienie (tlen) (ang. <i>pressure sensitive lumino-phore</i>)
PSP	– farba czuła na ciśnienie (tlen) (ang. <i>pressure sensitive paint</i>)
PtLCl	– kompleks chloro-platyna(II)-1,3,5-tri(2-pirydylo)benzen
PTMSP	– poli(1-trimetylosililo-1-propyn)
PtOEP	– kompleks platyna(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetyloporfiryna
PtOEPK	– kompleks platyna(II)-2,3,7,8,12,13,18,18-oktaetyloporfirynekton
PtP	– porfirynewe kompleksy platyny(II)
PtTFPL	– kompleks platyna(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfolakton
PtTFPP	– kompleks platyna(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna
PVA	– poli(alkohol winylowy)
PVC	– poli(chlorek winylu)
PVMK	– poli(keton metylowinylowy)
PVP	– poli(winylopirolidon)
PWA	– policykliczne węglowodory aromatyczne
[Q]	– stężenie wygaszacza luminescencji
Q	– pasmo Q
rhB	– rodamina B
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	– kompleks ruten(II)-tris(2,2'-bipirydyna)
[Ru(dpp) ₃] ²⁺	– kompleks ruten(II)-tris(4,7-difenylo-1,10-fenantrolina)
[Ru(phen) ₃] ²⁺	– kompleks ruten(II)-tris(1,10-fenantrolina)
[Ru(trpy) ₂] ²⁺	– kompleks ruten(II)-bis(2,2':6',2''-terpirydyna)
σ	– stała Henry'ego
S	– pasmo Soreta
S ₀	– podstawowy stan singletowy
τ	– czas życia luminescencji (ang. <i>luminescence lifetime</i>)
T	– temperatura
TL-P	– farba potrójnie luminoforowa (ang. <i>triple luminophore paint</i>)
TMPS ⁻	– jon 3-(trimetylosililo)-1-propanosiarczanowy(VI)
TPT	– termografia fosforami termograficznymi (ang. <i>thermographic phosphor thermography</i>)
TSL	– luminofor czuły na temperaturę (ang. <i>temperature sensitive lumino-phore</i>)
TSP	– farba czuła na temperaturę (ang. <i>temperature sensitive paint</i>)

Wprowadzenie

Pomiar stężenia tlenu jest niemal najistotniejszym pomiarem w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Obok stężenia tlenu, ciśnienie (lub ciśnienie cząstkowe tlenu – pO_2) i temperatura należą do czynników często wpływających na pomiar innych parametrów. Opracowanie pierwszej metody pomiaru ciśnienia atmosferycznego miało miejsce już w XVII w. Jednak od tamtej pory musiało upłynąć dużo czasu do opracowania pierwszej metody ciągłego pomiaru stężenia tlenu w ośrodkach ciekłych. Pionierski pomiar stężenia

tłenu przeprowadzono za pomocą tzw. elektrody Clarka,^[1] dającej jednoczesną możliwość pomiaru pO_2 .

Na początku XX w. po raz pierwszy przedstawiono opis spadku intensywności luminescencji związku organicznego pod wpływem tlenu.^[2] Kilkadziesiąt lat później, efekt ten wykorzystano w aerodynamice do badań przepływu powietrza na różnych powierzchniach;^[3] w ten sposób narodził się pomysł stworzenia farby czulej na ciśnienie (i tlen) (ang. *pressure sensitive paint* – PSP). W końcu lat '80, pomysł ten przeistoczył się w sprawdzoną technologię.^[4] Od tego wydarzenia liczne ośrodki badań na całym świecie stosowały i udoskonalały tę technologię.^[5-8]

Luminescencja PSP (oprócz czułości na tlen) wykazuje również czułość na temperaturę, zakłócając tym samym pomiar. W związku z tym, pojawiło się zainteresowanie farbami czuлыми na temperaturę (ang. *temperature sensitive paint* – TSP). Praca TSP pozwala gromadzić informacje o wielowymiarowym obrazowaniu (mapowaniu) temperatury na powierzchni badanego modelu, stanowiąc element odniesienia oraz rekompensując efekt temperatury wpływający na obrazowanie przepływu powietrza za pomocą PSP. Pierwszymi substancjami stosowanymi w tym celu były tzw. nieorganiczne fosfory. Obrazowanie temperatury na powierzchni modelu za ich pomocą było nazywane termografią fosforami termograficznymi (ang. *thermographic phosphor thermography* – TPT). Obecnie są one przypisywane do farb czułych na temperaturę.^[9-13]

Obrazowanie nie ogranicza się tylko do badań aerodynamicznych. Gromadzenie informacji o wielowymiarowym rozmieszczeniu stężenia tlenu oraz pO_2 stanowi kluczowy element badań w medycynie oraz biologii.^[14-28] W tych dziedzinach nauki, mapowanie temperatury (obok obrazowania pH^[19,29]) stanowi równie istotny element pomiarowy. Na podobnej zasadzie można uzyskiwać informacje o innych parametrach, m.in. dwutlenku węgla^[30] lub jonach metali.^[31] Od czasu powstania technologii sensorów luminescencyjnych, w ciągu każdego roku obserwuje się silny wzrost różnorodności ich zastosowań.^[32,33]

Jak powszechnie wiadomo z literatury, wykrywanie za pomocą sensorów luminescencyjnych jest wysoce selektywne, uniwersalne oraz nieinwazyjne.^[34] Sensory luminescencyjne nie wykorzystują prądu elektrycznego, a zatem ich praca jest wolna od zakłóceń elektromagnetycznych.^[35] Co więcej, odpowiedź sensorów luminescencyjnych w postaci sygnałów optycznych jest szybka i odwracalna. Za ich pomocą można oznaczać parametry na obiektach w skali mikro i makro bez ograniczenia do pomiarów jednopunktowych.^[36]

W celu wytwarzania sensorów tlenu, ciśnienia i temperatury stosuje się rozmaite luminofory, czyli substancje zmieniające swoje właściwości optyczne pod wpływem działania określonego parametru (luminoforami nazywane są również substancje, których właściwości optyczne w ogóle występują). Luminoforami wykazującymi najlepsze właściwości są związki metaloorganiczne: porfiryne kompleksy platyny(II) i porfiryne kompleksy palladu(II) dla sensorów tlenu, związki kompleksowe europu(III) dla sensorów temperatury oraz związki kompleksowe rutenu(II) dla sensorów tlenu i niekiedy temperatury. Przez ostatnie lata, przeprowadzono liczne prace podążające w dwóch kierunkach: syntezy nowych luminoforów i poszukiwania właściwych kombinacji luminofor-matryca.

Niniejsza praca przedstawia charakterystykę głównych elementów współczesnych pojedynczo, podwójnie i potrójnie luminoforowych sensorów luminescencyjnych, mechanizm działania oraz zastosowanie tych sensorów. Część druga „Technologii...” prezentuje powszechnie stosowane metody separacji i kalibracji sygnałów wybranych sensorów omówionych w niniejszej części pierwszej. Zawartość obydwu części przedstawia zaledwie

fragment informacji dotyczących ogromnego obszaru jaki stanowi technologia sensorów luminescencyjnych.

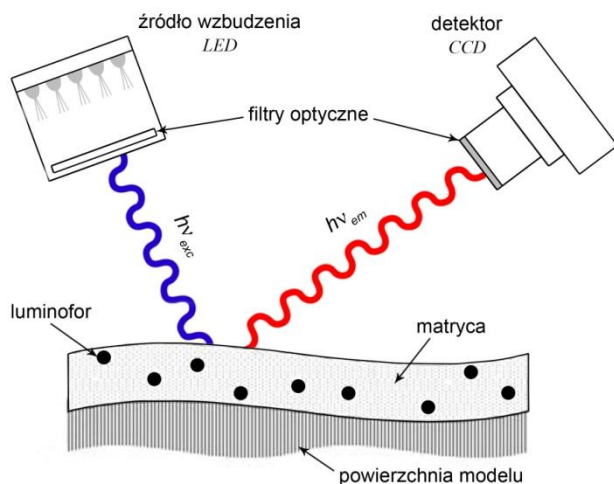
1. Pojedynczo luminoforowe sensory luminescencyjne

1.1. Sensory czułe na tlen i ciśnienie

Sensory czułe na tlen i ciśnienie nazywane są często farbami czułymi na ciśnienie, PSP. Nazwa „farba” pochodzi od sposobu nanoszenia sensora na powierzchnię badanego modelu w postaci cienkiej warstwy poprzez malowanie lub rozpylanie. Farby czułe na ciśnienie są optycznymi sensorami składającymi się z dwóch elementów: (i) luminoforów wykazujących zmienność właściwości luminescencyjnych pod wpływem ciśnienia barometrycznego (nigdy mechanicznego) (ang. *pressure sensitive luminophore* – PSL) oraz (ii) matrycy (zazwyczaj polimerowej), do której wprowadza się PSL.^[36] Proces zmienności właściwości luminescencyjnych PSP jest całkowicie odwracalny. Dzięki prawu Henry’ego (Równ. 1), możliwy jest jednoczesny pomiar ciśnienia cząstkowego tlenu wywieranego na model oraz stężenia tlenu wewnątrz PSP:

$$[Q] = \sigma \cdot pQ \quad (\text{Równ. 1})$$

gdzie $[Q]$ oznacza stężenie wygaszacza luminescencji, σ stałą Henry’ego, a pQ ciśnienie cząstkowe wygaszacza luminescencji. Stała Henry’ego stanowi wielkość tablicową. Skład PSP oraz schemat pomiaru jej luminescencji przedstawia Rysunek 1.



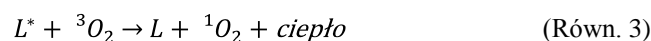
Rysunek 1. Schemat pomiaru luminescencji warstwy sensorowej (farby), pokrywającej badany model. Źródło wzbudzenia wysyła promieniowanie wzbudzające ($h\nu_{exc}$). Luminofory zawarte w matrycy pochłaniają to promieniowanie. Następnie, luminofory emitują własne promieniowanie ($h\nu_{em}$) w postaci luminescencji zbieranej przez detektor. Luminescencja farby ulega osłabieniu poprzez działanie czynników wygaszających (ciśnienia, tlenu – PSP, temperatury – TSP).

W porównaniu do konwencjonalnych technik pomiaru ciśnienia (m.in. techniki ciśnieniowych zatyczek),^[36] PSP zapewnia uzyskanie wyników pomiaru ciśnienia bez naruszenia struktury modelu; PSP można delikatnie nanosić i łatwo usuwać. Co więcej, otrzymane wyniki można przedstawiać w postaci wielowymiarowego obrazu rozmieszczenia ciśnienia na powierzchni modelu w wysokiej rozdzielczości. W związku z tym, często mówi się o obrazowaniu bądź mapo-

waniu ciśnienia lub stężenia tlenu za pomocą PSP. Mapowanie ciśnienia odbywa się najczęściej przy użyciu intensywności luminescencji. Obrazowanie za pomocą czasu życia luminescencji (ang. *luminescence lifetime* – τ) stanowiłoby kosztowną i stosunkowo skomplikowaną alternatywę.^[36]

1.1.1. Mechanizm wygaszania luminescencji tlenem

Pomiar ciśnienia za pomocą PSP polega na dynamicznym wygaszaniu tlenem cząsteczkowym luminescencji PSL. Po poprzednim wzbudzeniu warstwy PSP (Równ. 2) w sposób przedstawiony na Rysunku 1, następuje dezaktywacja stanu wzbudzonego luminoforu tlenem (Równ. 3).



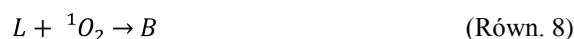
Przed kontaktem z luminoforem, tlen musi dostać się do luminoforu wewnątrz matrycy. Czas dyfuzji tlenu silnie zależy od rodzaju zastosowanego polimeru.^[37]

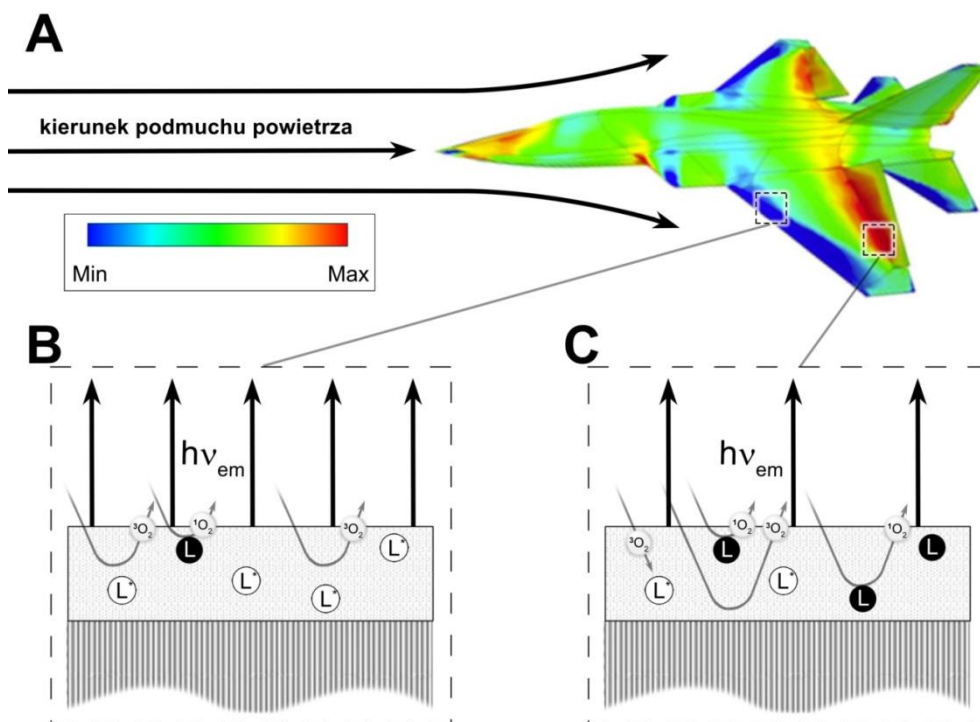
Następnie, w wzbudzonej farbie może nastąpić: (i) emisja, czyli promieniste przejście do stanu podstawowego (Równ. 4), (ii) wydzielenie ciepła poprzez bezpromieniste przejście do stanu podstawowego (Równ. 5) lub (iii) przeniesienie energii wzbudzenia na cząsteczkę tlenu w sposób bezpromienisty (Równ. 3).



Reakcja z Równania 3 rywalizuje z wcześniej wymienionymi sposobami osiągnięcia stanu podstawowego przez wzbudzony luminofor.^[36,38] Tym samym, dzięki tej reakcji, możliwe jest obrazowanie ciśnienia na powierzchni modelu za pomocą luminescencji PSP (Rys. 2).^[8,36]

Niekiedy mogą pojawić się pewne komplikacje.^[36] Należą do nich fotochemiczne przejścia wzbudzonego luminoforu w postać innej cząsteczki (Równ. 6) oraz proces rozkładu luminoforu działaniem tlenu singletowego (Równ. 7 i 8).





Rysunek 2. Wygaszanie luminescencji PSP tlenem podczas pomiarów barometrycznych w tunelu aerodynamicznym. (A): Obrazowanie ciśnienia na modelu oraz schemat wygaszania luminescencji PSP tlenem w miejscu (B): niskiego i (C): wysokiego ciśnienia barometrycznego. Zmodyfikowano.^[8,36]

1.1.2. Materiały używane do konstrukcji PSP

Materiały stosowane w technologii PSP muszą spełniać pewne wymagania. Luminoforesy powinny wykazywać (i) duże wartości wydajności kwantowej luminescencji, (ii) duży molowy współczynnik absorpcji (duża jasność), (iii) wysoką fotostabilność oraz (iv) powinny być wzbudzone przy użyciu tanich źródeł światła. Polimery stosowane w technologii PSP powinny: (i) stanowić dobre rozpuszczalniki dla luminoforów, (ii) wykazywać dużą i szybką przepuszczalność tlenu, (iii) dać nanosić się poprzez rozpylanie oraz (iv) dobrze przylegać do podłoża.

1.1.2.1. Luminoforesy używane do konstrukcji PSP

Wśród różnorodnych związków wykazujących luminescencję, tylko wybrane nadają się do zastosowania w technologii PSP. W niniejszym podrozdziale przedstawiono ważniejsze PSL stosowane w tej technologii. Ze względu na intensywność luminescencji,

farby powinny wykazywać możliwie jak największą jasność. Jasność luminoforu jest definiowana jako iloczyn molowej absorpcji (ϵ) przy długości fali maksymalnego wzbudzenia oraz wydajności kwantowej, φ . Na przykład, kompleks ruten(II)-tris(4,7-difenylo-1,10-fenantrolina) ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$) wykazuje $\epsilon \sim 30,000 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ oraz $\varphi = 0.36$, zatem jego jasność w warunkach beztlenowych wynosi 10,800. W warunkach tlenowych, jego φ maleje do około 0.2, a w związku z tym jasność do $\sim 6,000$.^[39-43]

1.1.2.1.1. Policykliczne węglowodory aromatyczne

Jednymi z szerzej używanych cząsteczek w technologii PSP są policykliczne węglowodory aromatyczne (PWA), m.in. piren i jego pochodne.^[44-51] Czas życia luminescencji pirenu mieści się w przedziale nanosekund. W porównaniu do pirenu, kompleksy metal-ligand (ML) wykazują τ zwykle w zakresie od kilkuset nanosekund do kilku milisekund. Tylko część z tych kompleksów posiada kwantową wydajność porównywalną do PWA. Luminescencja PWA jest wygaszana tlenem z wysoką wydajnością, a zatem, cząsteczki te jako pierwsze zastosowano w optycznych światłowodowych sensorach.^[52,53] Policykliczne węglowodory aromatyczne wykazują jasną emisję, lecz ich fotostabilność jest niska. W związku z tym część z nich potrzebuje wzbudzenia krótkofalowego.

1.1.2.1.2. Kompleksy wykorzystujące policykliczne węglowodory aromatyczne

Znanymi kompleksami ML wykorzystującymi PWA są kompleksy pirydynowe rutenu(II).^[54] Ich luminescencja nie jest tak jasna, jak luminescencja PWA, jednak zaletą tych kompleksów jest stosunkowo długi czas życia luminescencji. Ponadto, kompleksy pirydynowe rutenu(II) wykazują wysoką fotostabilność i są wzbudzane przy użyciu niebieskiego oraz fioletowego światła (*więcej o kompleksach rutenu(II)* \rightarrow **1.2.2.1.2**). W przeszłości ta druga cecha stanowiła ogromną zaletę ze względu na kosztowne źródła promieniowania UV.^[55]

1.1.2.1.3. Porfiryne kompleksy platynowców(II)

Porfiryne kompleksy platyny(II) (PtP) odznaczają się intensywną luminescencją w temperaturze pokojowej, posiadają wysoką kwantową wydajność ($< 50\%$) i z tego powodu są bardzo jasne. Na przykład, kompleks platyna(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna (PtTFPP) posiada $\varphi = 0.1$ oraz $\epsilon = 323,000 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ dla pasma Soreta (pasma *B*) i $\epsilon = 23,200 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ dla pasma *Q* w temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym.^[56] Oczywiście jasność jest dużo większa, jeżeli wiązka promieniowania wzbudzającego jest ustawiona na długość fali wzbudzającą pasmo Soreta. Dodatkowo PtP wykazują duże przesunięcie Stokesa ułatwiające oddzielenie luminescencji od promieniowania wzbudzającego.

Kompleksy platyna(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetyloporfiryna (PtOEP) oraz pallad(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetyloporfiryna (PdOEP) zawarte w matrycach polimerycznych ulegają rozkładowi pod wpływem światła wzbudzenia (ang. *photobleaching*).^[55,57]

Kompleksy platyna(II)-2,3,7,8,12,13,18,18-oktaetyloporfirynoketon (PtOEPK) oraz pallad(II)-2,3,7,8,12,13,18,18-oktaetyloporfirynoketon (PdOEPK) wykazują $\sim 10x$ większą stabilność niż ich OEP analogi.^[55,57,58] Natomiast fluorowane pochodne PtP, np. PtTFPP i jej lakton, platyna(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfolakton (PtTFPL) stanowią jedne z najstabilniejszych metaloporfiryn.^[59] Swoją wysoką stabilność zawdzięczają pentafluorofenyłowemu podstawnikom stanowiących silne grupy elektronoakceptorowe, które podnoszą potencjał redoks układu i zmniejszają tym samym gęstość elektronową makrocyklu porfirynowego, powodując obniżenie podatności na fotoutlenianie i fotoredukcję.^[55,59]

1.1.2.1.4. Zestawienie luminoforów

W celu wykrywania tlenu, prowadzi się intensywne badania nowych metaloporfiryn,^[60,61] a także rozmaitych kompleksów ML wykorzystujących PWA (m.in. kompleksy irydu(III),^[62] europu(III)^[63] oraz terbu(III)^[64]). Omawiane w poprzednich podrozdziałach PSL oraz ich właściwości zostały przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Nazwy, skróty, struktury chemiczne oraz właściwości luminescencyjne ważniejszych luminoforów używanych do konstrukcji PSP. Oznaczenia: λ_{exc}^{max} – długość fali maksymalnego wzbudzenia; λ_{em}^{max} – długość fali maksymalnej emisji; *S* – pasmo Soreta; *Q* – pasmo *Q*.

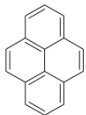
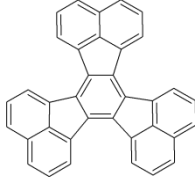
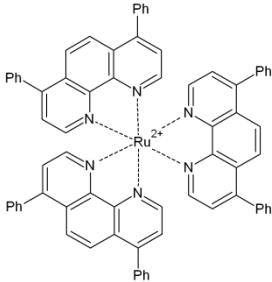
Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
Piren		335 nm	395 nm (monomer) 475 nm (dimer)	[7,8,65]
Dekacyklen		385 nm	510 nm	[52,66,67]
Ruten(II)-tris(4,7-difenylo-1,10-fenantrolina) [Ru(dpp)₃]²⁺ (dowolne przeciwjony)		337 nm 457 nm	610 nm	[39]

Tabela 1. (cd.).

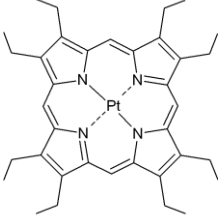
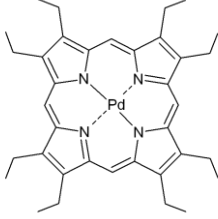
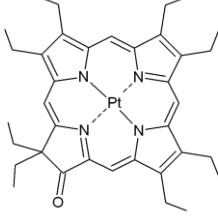
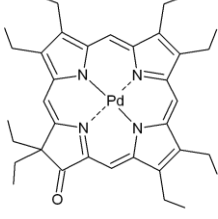
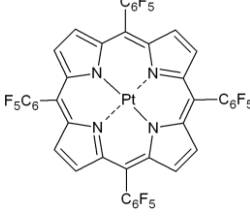
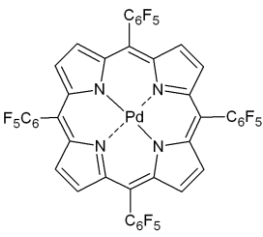
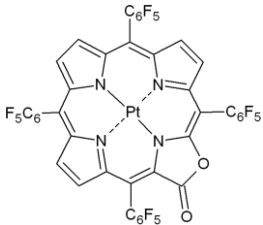
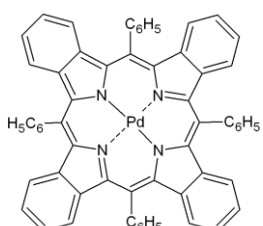
Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
Platyna(II)-2,3,7,8,12,13,17, 18-oktaetyloporfiryna PtOEP		381 nm (S) 535 nm (Q)	646 nm	[55,68,69]
Pallad(II)-2,3,7,8,12,13,17, 18-oktaetyloporfiryna PdOEP		393 nm (S) 512 nm (Q) 546 nm (Q)	663 nm	[55,70]
Platyna(II)-2,3,7,8,12,13,18, 18-oktaetyloporfirynoketon PtOEPK		396 nm (S) 589 nm (Q)	758 nm	[57]
Pallad(II)-2,3,7,8,12,13,18, 18-oktaetyloporfirynoketon PdOEPK		408 nm (S) 600 nm (Q)	789 nm	[57]
Platyna(II)-5,10,15,20-tetra- kis(2,3,4,5,6-pentafluorofe- nylo)porfiryna PtTFPP		395 nm (S) 541 nm (Q)	648 nm	[59,71]

Tabela 1. (cd.).

Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
Pallad(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryna PdTFPP		407 nm (S) 518 nm (Q) 552 nm (Q)	653 nm	[72,73]
Platyna(II)-5,10,15,20-tetrakis(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfolakton PtTFPL		392 nm (S) 572 nm (Q)	745 nm	[74,75,76]
Pallad(II)-5,10,15,20-tetrafenylotetrabenzoporfiryna PdTPTBP		442 nm (S) 579 nm (Q) 628 nm (Q)	785 nm	[77,78,79]

1.1.2.2. Matryce polimerowe używane do konstrukcji PSP

Polimer stanowi bardzo ważny składnik PSP,^[80,81] przytwierdzający PSL do powierzchni badanego modelu. Jednak nie wszystkie rodzaje polimerów są odpowiednie dla technologii PSP. Polimer powinien rozpuszczać (lub chociaż dyspergować) luminofory wrażliwe na ciśnienie. Ponadto, polimer powinien być rozpuszczalny w rozpuszczalniku pozwalającym nanieść polimer poprzez rozpylanie lub nakładanie (malowanie) na powierzchni modelu. Polimer powinien także być inertny; nie powinien zawierać funkcyjnych grup (m.in. karboksylowych) mogących wpływać na właściwości luminescencyjne PSL.

Dodatkowo polimer musi spełniać dwa ważne warunki. Powinien wykazywać stabilność mechaniczną oraz duży współczynnik przepuszczalności tlenu. Przepuszczalność ta zależy od wielu czynników, natomiast nie zależy bezpośrednio od struktury chemicznej polimeru; zależy raczej od ułożenia i gęstości makrocząsteczek oraz od grubości pokrycia. Współczynnik przepuszczalności tlenu (P) określa się w sposób następujący:

$$P = \frac{(\text{grubość warstwy polimerowej}) \cdot (\text{ilość tlenu})}{(\text{powierzchnia}) \cdot (\text{czas}) \cdot (\text{ciśnienie w warstwie})} \quad (\text{Równ. 9})$$

Zależność P od temperatury jest wyrażana poprzez:

$$P = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{AP}}{RT}\right) \quad (\text{Równ. 10})$$

gdzie P_0 oznacza czynnik przedwykładniczy, E_{AP} energię aktywacji przepuszczania, R stałą gazową, a T temperaturę.^[82] W celu zastosowania w technologii PSP, współczynnik przepuszczalności tlenu powinien być (mniej lub bardziej) stały w szerokim zakresie temperatury lub, najlepiej, być w ogóle niezależny od temperatury.

Polimery używane do konstrukcji PSP można podzielić na trzy główne klasy: silikony, „szkliste” polimery organiczne oraz fluorowane polimery.

1.1.2.2.1. Silikony

Silikony takie, jak poli(dimetylosiloksan) (PDMS) wyróżniają się dużą przepuszczalnością tlenu, jednak ich stabilność może ulegać zmianie w dłuższym okresie czasu.^[83] W przypadku poli(1-trimetylosililo-1-propynu) (PTMSP), podczas naświetlania niska stabilność podwójnego wiązania może obniżać silną przepuszczalność tlenu tego polimeru.^[84]

1.1.2.2.2. „Szkliste” polimery organiczne

Do tej grupy polimerów należą m.in. polistyren (PS) oraz poli(styren-co-akrylonitryl) (PSAN). Słowo szkliste dotyczy ich właściwości fizycznych. W porównaniu do silikonów, „szkliste” polimery organiczne nie posiadają dużego P , lecz mimo to wykazują wyższą stabilność mechaniczną niż silikony, a ich właściwości nie ulegają zmianie podczas nakładania na powierzchnię modelu. Jednak pomimo tego „szkliste” polimery organiczne wykazują ograniczenia w postaci niskiej temperatury zmiękczenia (ang. *glass transition temperature*) (~90 °C dla PS) oraz niskiej temperatury topnienia (~240 °C dla PS).^[85,86] W związku z tym, PS nie stanowi odpowiedniego polimeru dla PSP wykrywających tlen w wysokich temperaturach. Jednak poprzez prostą chemię „szklistych” polimerów organicznych możliwa jest modyfikacja składu w celu poprawy ich właściwości.

1.1.2.2.3. Fluorowane polimery

Ta odmiana polimerów zapewnia duży P oraz często wyższą stabilność niż w przypadku silikonów. Fluorowane polimery wykazują większą odporność na fotoutlenianie, podobnie jak fluorowane PSL. Wysoce reaktywny tlen singletowy powstały po wzbudzeniu PSL nie narusza wiązania węgiel-fluor polimeru.^[87] Ze względu na unikalne właściwości fluorowanych polimerów, poli(1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropylometakrylan-co-2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-n-butylometakrylan) (fluoro/izopropyl/butyl – FIB) stał się powszechnie stosowanym polimerem technologii PSP w USA.^[88] Wadą FIB jest konieczność używania niebezpiecznych rozpuszczalników takich, jak 4-chloro- α, α, α -trifluorotoluen w celu nanoszenia roztworu PSP poprzez rozpylanie.

1.1.2.2.4. Uretanopochodne polimery

W porównaniu do fluorowanego polimeru FIB, polimery typu poli(winylopirolidon) (PVP) bądź polimery poliuretanowe jako składniki PSP pozwalają na użycie rozpuszczalników mniej toksycznych i mniej szkodliwych dla środowiska. Przepuszczalność tlenu polimerów uretanopochodnych silnie zależy od obecności śladowych ilości wody, dlatego polimery uretanopochodne wykazują czułość na wilgoć. W związku z tym, ten rodzaj polimerów jest nieodpowiedni dla PSP pracujących w wysokich temperaturach.^[9,89-91]

1.1.2.2.5. Zestawienie matryc polimerowych

Obserwuje się liczny wzrost badań mających na celu stworzenie wysoce tlenoprzepuszczalnych polimerów dla technologii PSP.^[63,92-96] Ważniejsze polimery stosowane do konstrukcji PSP oraz ich właściwości przedstawia Tabela 2.

Tabela 2. Nazwy, skróty, struktury chemiczne oraz współczynniki przepuszczalności tlenu (w podanych temperaturach) ważniejszych polimerów używanych do konstrukcji PSP. Oznaczenia: *P* – współczynnik przepuszczalności tlenu; *T* – temperatura.

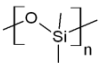


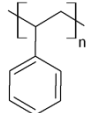
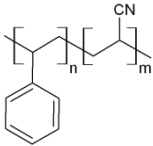
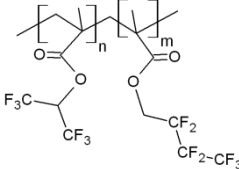
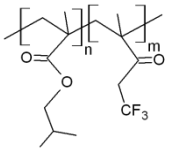
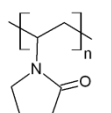
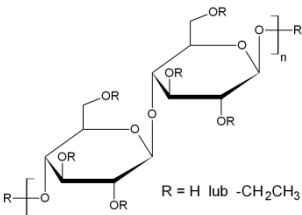
Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	P [10^{-13} cm ² /s·Pa]	<i>T</i> [°C]	Lit.
Poli(dimetylosiloksan) PDMS		695	35	[83]
Poli(1-trimetylosililo-1-propyn) PTMSP		-	-	[84]
Poli(metakrylan metylu) PMMA		0.116	34	[97,98]
Polistyren PS		1.9	25	[97,98]
Poli(styren-co-akrylonitryl) PSAN		0.0032	25	[14,97]

Tabela 2. (cd.).

Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	P [10^{-13} cm ² /s·Pa]	T [°C]	Lit.
Poli(1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropylometakrylan-co-2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-n-butylometakrylan) FIB		-	-	[88,97]
Poli(metakrylan izobutyloco-metakrylan 2,2,2-trifluoroetylu) poli(IBM-co-TFEM)		-	-	[97,99]
Poli(winylopirolidon) PVP		-	-	[100]
Etyloceluloza EC	 R = H lub -CH ₂ CH ₃	11	25	[101]

1.2. Sensory czułe na temperaturę

Luminescencja PSP jest wrażliwa na temperaturę. W związku z tym, narodził się pomysł stworzenia sensorów czułych na temperaturę nazywanych często farbami czułymi na temperaturę, TSP. Farby czułe na temperaturę zawierają luminofory wykazujące zmienność właściwości luminescencyjnych pod wpływem temperatury (ang. *temperature sensitive luminophore* – TSL) oraz matrycę (zazwyczaj polimerową) nieprzepuszczalną dla tlenu; luminofory czułe na temperaturę znajdują się w tej matrycy.^[36] Proces zmienności właściwości luminescencyjnych TSP jest całkowicie odwracalny. Skład TSP oraz schemat pomiaru jej luminescencji (analogiczny jak w przypadku PSP) przedstawia Rysunek 1.

Odczyt temperatury z powierzchni pokrytej TSP jest dokonywany za pomocą kamer podczerwieni. Ta metoda (termografia IR) stanowi ważne narzędzie dla bezpośredniej wizualizacji gradientu temperatury. Jednak termografia IR odznacza się dwiema wadami: (i) stosunkowo niską rozdzielczością oraz (ii) niedostateczną czułością temperatury w zak-

resach niskich temperatur. Problem można zminimalizować poprzez obniżenie temperatury układu detekcyjnego, np. matrycy CCD.^[102]

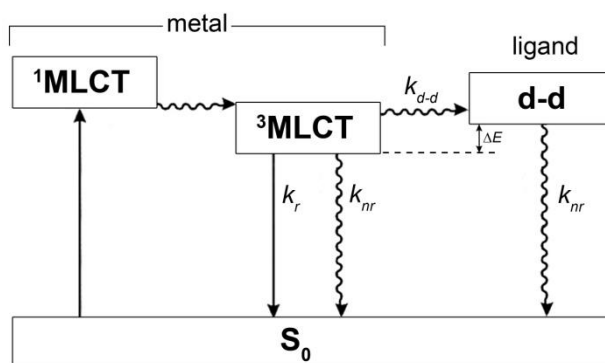
Oprócz zastosowania w badaniach aerodynamicznych, pewne sensory czułe na temperaturę są również używane w hipertermii i terapii fotodynamicznej nowotworów. Należy podkreślić, że wiedza o temperaturze tkanki docelowej stanowi bardzo ważną informację w celu osiągnięcia zamierzonego efektu terapeutycznego.^[103,104]

1.2.1. Mechanizm termicznego wygaszania luminescencji

W przeciwieństwie do wygaszania luminescencji tlenem, termiczne wygaszanie luminescencji nie polega na interakcji między dwiema cząsteczkami. Termiczne wygaszanie luminescencji dotyczy bezpośrednio poziomów energetycznych cząsteczki. Wzrost temperatury powoduje spadek intensywności luminescencji i czasu jej życia. Spadek ten powstaje wskutek zwiększenia prawdopodobieństwa przejścia bezpromienistego.

Termiczne wygaszanie luminescencji w kompleksach ML dotyczy stanu d-d wzbudzonego ligandu oraz stanu przeniesienia ładunku metal-ligand (ang. *metal-ligand charge transfer state* – MLCT) metalu. Aby luminescencja mogła powstać, stan d-d musi leżeć wyżej niż trypletowy stan przeniesienia ładunku metal-ligand ($^3\text{MLCT}$).^[105] Termiczne wygaszanie luminescencji w kompleksach ML polega na bezpromienistym przejściu $^3\text{MLCT} \rightarrow \text{d-d}$ (Rys. 3). Przejście to jest odpowiedzialne za termiczne wygaszanie luminescencji, ponieważ tylko przejście $^3\text{MLCT} \rightarrow S_0$ powoduje powstawanie luminescencji. Prawdopodobieństwo przejścia $^3\text{MLCT} \rightarrow \text{d-d}$ zwiększa się z wzrostem temperatury.^[106] Energia aktywacji termicznego wygaszania luminescencji kompleksów ML mieści się w przedziale 2500-4500 cm^{-1} oraz pojawia się w temperaturze równej lub wyższej niż temperatura pokojowa.^[107]

Energia stanów d-d oraz $^3\text{MLCT}$ może ulegać zmianie wskutek dodatku energii termicznej. Co więcej, pojawienie się dodatkowej energii termicznej zwiększa prawdopodobieństwo przejścia $^3\text{MLCT} \rightarrow \text{d-d}$. Zjawisko to jest zależne od właściwości cząsteczki



Rysunek 3. Schemat termicznego wygaszania luminescencji w kompleksach metal-ligand. Oznaczenia: $^1\text{MLCT}$ – singletowy stan przeniesienia ładunku metal-ligand metalu; $^3\text{MLCT}$ – trypletowy stan przeniesienia ładunku metal-ligand metalu; d-d – stan d-d ligandu; S_0 – podstawowy stan singletowy; k_r – współczynnik promienistego przejścia do S_0 ; k_{nr} – współczynnik bezpromienistego przejścia do S_0 ; k_{d-d} – współczynnik bezpromienistego przejścia $^3\text{MLCT} \rightarrow \text{d-d}$; ΔE – różnica energetyczna.

i jest określone na podstawie współczynnika przejścia. Współczynnik przejścia (k) zmienia się pod wpływem temperatury i może być opisany w następujący sposób:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{Równ. 11})$$

lub w formie scałkowanej:

$$\ln k = \left(A - \frac{E_a}{RT^2} \right) \quad (\text{Równ. 12})$$

Zatem, czułość na temperaturę PSP lub TSP można opisać za pomocą:

$$\frac{1}{\tau} = k_0 + k_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Równ. 13})$$

gdzie τ oznacza czas życia luminescencji, k_0 współczynnik przejścia do S_0 wzbudzonej cząsteczki niezależny od temperatury (suma promienistego i bezpromienistego współczynnika przejścia do S_0), k_1 czynnik przedwykładniczy, ΔE różnicę energetyczną pomiędzy stanem emitującym ($^3\text{MLCT}$) a wyższym stanem dezaktywującym wzbudzenie (d-d), R stałą gazową, a T temperaturę. Równanie 13 często nazywane jest równaniem Arrheniusa.^[12,108-110]

1.2.2. Materiały używane do konstrukcji TSP

Materiały stosowane w technologii TSP muszą spełniać wymagania podobne do tych stawianym materiałom stosowanym w technologii PSP.

1.2.2.1. Luminofory używane do konstrukcji TSP

W niniejszym podrozdziale przedstawiono ważniejsze TSL stosowane w technologii TSP.

1.2.2.1.1. Termograficzne fosfory a kompleksy metal-ligand

W celu określenia temperatury (np. w kriogenicznych testach w tunelu powietrznym lub podczas badań zapłonu w turboladowarkach i turbinach) stosuje się luminofory czułe na temperaturę, TSL. Niektóre z nich muszą oprzeć się temperaturom dochodzącym do 2000 °C. Pierwszymi luminoforami stosowanymi w tym celu były nieorganiczne związki, tzw. termograficzne fosfory. Następnie powstały TSL składające się z kompleksów ML, jednak te nadają się do użytku jedynie w temperaturach poniżej 200 °C.^[9-13]

Istnieje duża różnorodność wśród termograficznych fosforów, np. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ lub $\text{YAG}:\text{Dy}$.^[11] Związki te są wysoce termostabilne. Niemniej jednak, intensywnie poszukuje się TSL oparte na bazie kompleksów ML nadających się do zastosowania w wysokich temperaturach. Przyczynę tych poszukiwań stanowi: (i) silny spadek intensywno-

ności luminescencji kompleksów ML (silna czułość) w zakresie temperatur 0-100 °C, (ii) ograniczona jasność termograficznych fosforów ze względu na ich niski współczynnik molowej absorpcji oraz (iii) ograniczone użycie termograficznych fosforów w technologii TSP, ponieważ w formie sproszkowanej termograficzne fosfory wykazują bardzo słabą luminescencję.^[111]

1.2.2.1.2. Kompleksy pirydynowe rutenu(II)

Kompleksy rutenu(II), których ligandy stanowią układy pirydynowe lub pirydynopochodne stanowią coraz częściej stosowane TSL w technologii TSP. Swoje rosnące znaczenie zawdzięczają spełnianiu wszystkich wymagań stawianym luminoforom czułym na temperaturę, o których wcześniej była mowa. Kompleksy pirydynowe rutenu(II) pochłaniają i emitują światło widzialne. Niestety, wykazują one jednoczesną wrażliwość na tlen i temperaturę (ang. *cross-sensitivity*), która nie jest pożądana w wielu zastosowaniach (*więcej o kompleksach rutenu(II) → 1.1.2.1.2.*^[112] Użycie wysoce nieprzepuszczalnych dla tlenu polimerów może znacznie minimalizować tę wrażliwość.

1.2.2.1.3. Kompleksy β-diketonowe europu(III)

Najszerzej stosowanymi luminoforami służącymi do konstrukcji TSP są kompleksy ML z lantanowcami; najczęściej spotykanymi są kompleksy β-diketonowe europu(III). Czułość na temperaturę tych kompleksów pozwala mierzyć temperaturę w stosunkowo szerokim zakresie jej skali. Ponadto, oprócz fotostabilności i wzbudzenia w zakresie światła widzialnego tych kompleksów, charakteryzują się one stosunkowo długim czasem życia luminescencji. Co więcej, kompleksy β-diketonowe europu(III) można uzyskiwać za pomocą stosunkowo prostych metod syntezy.^[113,114]

1.2.2.1.4. Zestawienie luminoforów

Luminofory stosowane do konstrukcji wybranych TSP oraz ich właściwości przedstawia Tabela 3.

Tabela 3. Nazwy, skróty, struktury chemiczne oraz właściwości luminescencyjne ważniejszych luminoforów używanych do konstrukcji TSP. Oznaczenia: λ_{exc}^{max} – długość fali maksymalnego wzbudzenia; λ_{em}^{max} – długość fali maksymalnej emisji.

Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
La ₂ O ₂ S:Eu ³⁺	stały stan skupienia	385 nm	514 nm	[10,12]

Tabela 3. (cd.).

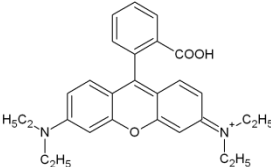
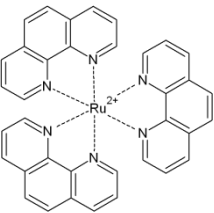
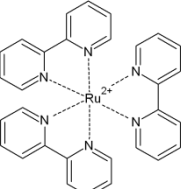
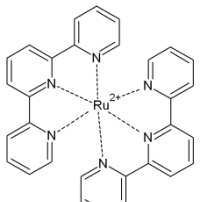
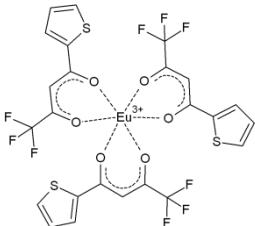
Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
Rodamina B rhB (dowolny przeciwjon)		400 nm	580 nm	[115]
Ruten(II)-tris(1,10-fenantrolina) [Ru(phen)₃]²⁺ (dowolne przeciwjony)		448 nm	579 nm	[100,110,116]
Ruten(II)-tris(2,2'-bipirydyna) [Ru(bpy)₃]²⁺ (dowolne przeciwjony)		320 nm 452 nm	588 nm	[117]
Ruten(II)-bis(2,2':6',2''-terpirydyna) [Ru(trpy)₂]²⁺ (dowolne przeciwjony)		310 nm 475 nm	620 nm	[118]
Europ(III)-tris(tiofenotri-fluoroaceton) [Eu(tta)₃]³⁺ (dowolne przeciwjony)		350 nm	612 nm	[119]

Tabela 3. (cd.).

Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
Europ(III)-tris(tiofenotri-fluoroaceton)-(2-(4-dietyloamino-fenylo)-4,6-bis-(3,5-dimetylopirazylo-1-yl)-1,3,5-triazyna [Eu(tta)₃(dpbt)]³⁺ (dowolne przeciwjony)		417 nm	614 nm	[14,100,120]

1.2.2.2. Matryce polimerowe używane do konstrukcji TSP

Podobnie jak w przypadku PSP, polimery stosowane w technologii TSP muszą (i) przytwierdzać luminofor do badanej powierzchni, (ii) rozpuszczać (lub chociaż dyspergować) luminofor, (iii) dać się nanosić na badaną powierzchnię poprzez rozpylanie lub nakładanie, (iv) być inertne oraz (v) wykazywać mechaniczną stabilność. Ponadto, ich współczynnik przepuszczalności tlenu i innych gazów powinien być jak najmniejszy.^[81] Mały współczynnik przepuszczalności tlenu matrycy polimerowej pozwala na eliminację wrażliwości TSL na tlen. Ponadto, mały P zapobiega dyfuzji tlenu singletowego do wnętrza TSP, chroniąc stabilność matrycy oraz TSL. Fotostabilność i stabilność chemiczna stanowią również bardzo ważne cechy, ponieważ TSP wykazuje tendencję do pęknięcia z powodu nierównomiernego kurczenia i rozszerzania się matrycy polimerowej (i termograficznych fosforów) pod wpływem temperatury.^[10-12]

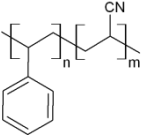



1.2.2.2.1. Matryce polimerowe używane do konstrukcji TSP

Polimery stosowane do konstrukcji wybranych TSP oraz ich właściwości przedstawia Tabela 4.

Tabela 4. Nazwy, skróty, struktury chemiczne oraz współczynniki przepuszczalności tlenu ważniejszych polimerów używanych do konstrukcji TSP. Oznaczenia: P – współczynnik przepuszczalności tlenu.

Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	P [$10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}\cdot\text{Pa}$]	Lit.
Poli(akrylonitryl) PAN		0.00015	[82,100]

Tabela 4. (cd.).

Nazwa i skrót	Struktura chemiczna	P [10^{-13} cm ² /s·Pa]	Lit.
Poli(styren-co-akrylonitryl) PSAN		0.0032	[82,100]
Poli(alkohol winylowy) PVA		0.00665 ^a	[82]
Poli(chlorek winylu) PVC		0.034 ^b	[82]
Poli(keton metylowinyloyl) PVMK		-	[100]

^a Przy 0 % względnej wilgotności.

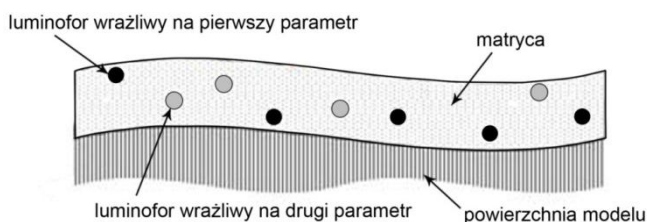
^b Niesplastyfikowany.

2. Podwójnie luminoforowe sensory luminescencyjne

2.1. Sensory podwójnie luminoforowe czułe na odmienne parametry

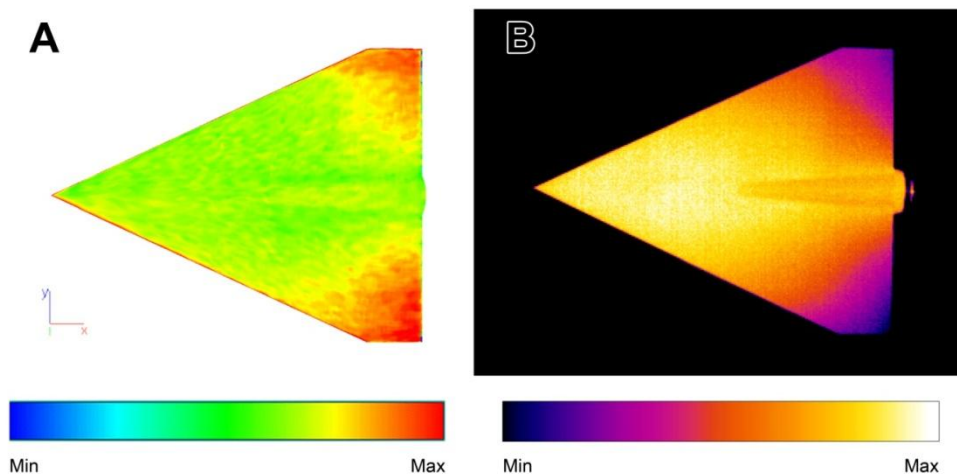
Jak wspomiano wcześniej, istotnym problemem PSL jest wykazywanie czułości na temperaturę, powodując powstawanie wprowadzających w błąd właściwości luminescencyjnych PSL. Natomiast na właściwości luminescencyjne pewnych TSL (np. kompleksy pirydynowe rutenu(II)) wpływa tlen. W związku z tym, interesującym pomysłem było stworzenie farby (sensora) zawierającej jednocześnie PSL i TSL w wspólnej matrycy.^[121,122] Takie połączenie dało tzw. farbę podwójnie luminoforową czułą na ciśnienie (tlen) i temperaturę (ang. *dual luminophore pressure sensitive paint* – DL-PSP) (Rys. 4).

Dzięki wprowadzeniu PSL i TSL do wspólnej matrycy, możliwe jest określanie w stosunkowo wygodny sposób wpływu temperatury na właściwości luminescencyjne PSL.



Rysunek 4. Przekrój poprzeczny przez warstwę sensora podwójnie luminoforowego wrażliwego na odmienne parametry.

Jednak przede wszystkim sensory DL-PSP pozwalają obrazować dwa parametry równolegle: ciśnienie i temperaturę (Rys. 5).^[121-123] Dobór odpowiednich luminoforów i matrycy do konstrukcji farb podwójnie luminoforowych (ang. *dual luminophore paint* – DL-P) pozwala mie-



Rysunek 5. Obrazowanie (A): ciśnienia (za pomocą PSL) oraz (B): temperatury (za pomocą TSL) przy użyciu DL-PSP, pokrywającej badaną powierzchnię. Zmodyfikowano.^[123]

rzyć za pomocą właściwości luminescencyjnych DL-P również inne parametry (m.in. stężenie tlenu i pH).^[29,124,125] Sensory podwójnie luminoforowe znajdują w ostatnich latach rosnące zainteresowanie.^[6,74,126,127]

2.1.1. Skróty nazw sensorów DL-P a stosowane luminofory

Skrót DL-PSP jest stosowany względem farb (sensorów) podwójnie luminoforowych czułych na ciśnienie (tlen) i temperaturę zawierających PSL i TSL w wspólnej matrycy. Ten skrót można stosować również względem farb zawierających jednocześnie PSL (L_{sens}) oraz luminofor odniesienia (L_{ref}) lub luminofor uzupełniający (L_{compl}) (wyjaśnienie funkcji L_{ref} oraz L_{compl} w następnym podrozdziale). Wówczas skrót DL-PSP oznacza farbę podwójnie luminoforową czułą wyłącznie na ciśnienie (tlen).

Jeżeli sensor zawiera luminofor czuły na temperaturę, TSL (L_{sens}) oraz luminofor odniesienia (L_{ref}) lub luminofor uzupełniający (L_{compl}), powinno stosować się skrót DL-TSP oznaczający farbę podwójnie luminoforową czułą wyłącznie na temperaturę (ang. *dual luminophore temperature sensitive paint*).

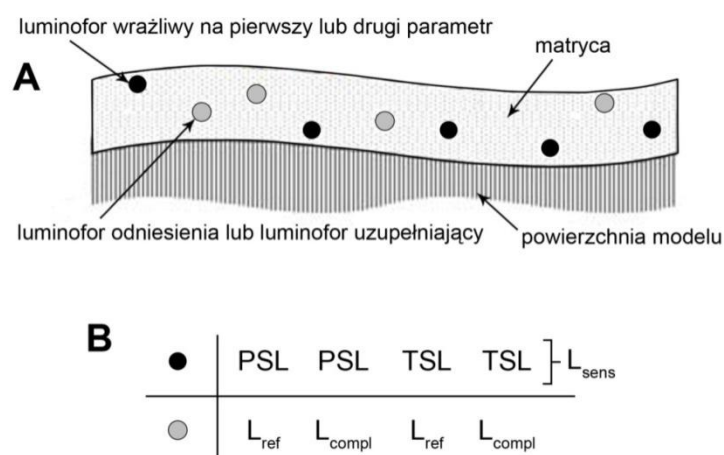
Obydwa typy farb podwójnie luminoforowych (DL-PSP i DL-TSP) mogą być określane za pomocą skrótu DL-P (Tab. 5).

Tabela 5. Przyporządkowanie nazw sensorów podwójnie luminoforowych względem odpowiednich luminoforów.

DL-P				
DL-PSP		DL-TSP		
PSL & L_{ref}	PSL & L_{compl}	PSL & TSL	TSL & L_{ref}	TSL & L_{compl}

2.2. Sensory podwójnie luminoforowe czułe na ten sam parametr

Niekiedy, DL-P są czułe tylko na jeden parametr.^[128] W celu otrzymania farby podwójnie luminoforowej tego typu, do PSL lub TSL zawartego w matrycy dodaje się inny luminofor (Rys. 6). Luminescencja dodanego luminoforu wobec luminescencji luminoforu pierwszego może odgrywać wówczas dwójaką rolę: luminescencji odniesienia lub luminescencji uzupełniającej.



Rysunek 6. (A): Przekrój poprzeczny przez warstwę sensora podwójnie luminoforowego wrażliwego na ten sam parametr oraz (B): cztery optymalne składki luminoforów.

2.2.1. Luminofor odniesienia w DL-P

Typ farby podwójnie luminoforowej zawierającej luminofor odniesienia jest szeroko stosowany ze względu na możliwość przeprowadzenia stosunkowo wygodnej, prostej oraz wysoce skutecznej kalibracji PSP lub TSP. Co więcej, kalibracja może zostać przeprowadzona zarówno względem wpływu temperatury na pracę luminoforu, fluktuacji promieniowania wzbudzającego jak i drobnych ruchów modelu podczas pomiarów. Kalibrację względem wpływu temperatury na pracę luminoforu prowadzi się również przy użyciu sensora zawierającego jednocześnie PSL i TSL – DL-PSP.

Luminescencja luminoforu odniesienia (L_{ref}) wprowadzonego do matrycy zawierającej PSL lub TSL (luminofor czuły na mierzony parametr – L_{sens}) jest niezależna (lub bardzo słabo zależna) od mierzonego parametru (Rys. 6). W związku z tym, luminescencja L_{ref} pełni tym samym rolę wzorca, korygując odchylenia luminescencji L_{sens} .

Przykładem luminoforu odniesienia jest kompleks magnez(II)-5,10,15,20-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorofenylo)porfiryryna (MgTFPP) ($\lambda_{em}^{max} = 650$ nm), którego właściwości luminescencyjne wykazują bardzo niską zależność od tlenu. Kompleks magnezu został wprowadzony do matrycy zawierającej PtTFPL ($\lambda_{em}^{max} = 740$ nm).^[74,129]

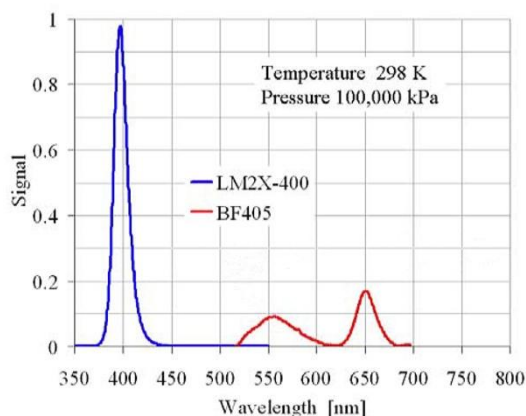
2.2.2. Luminofor uzupełniający w DL-P

Użycie luminoforu uzupełniającego (L_{compl}) zamiast luminoforu odniesienia (L_{ref}) stanowi nowatorską i rzadko spotykaną metodę konstrukcji DL-P (Rys. 6). Jej celem jest powiększenie zakresu czułości L_{sens} na mierzony parametr. Luminofor uzupełniający wykazuje czułość na parametr w zakresie niskiej (lub przy braku) czułości na ten sam parametr luminoforu pierwszego (L_{sens}).

Przykład takiego DL-P stanowi sensor „światła drogowego” (ang. *traffic light*). Jeden z luminoforów wykazuje zieloną emisję (kompleks chloro-platyna(II)-1,3,5-tri(2-pirydylo)benzen – PtLCl) ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 506 \text{ nm}$), podczas gdy drugi odznacza się czerwoną emisją (PtOEP) ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 646 \text{ nm}$). W nieobecności tlenu emitują obydwa, jednak ze względu na znaczną przewagę molowego współczynnika absorpcji PtOEP dominuje czerwień. Natomiast przy wzroście stężenia tlenu, czerwona luminescencja PtOEP jest silniej wygaszana niż PtLCl, powodując przejście emisji sensora do fal krótszych. W związku z tym, odpowiedź sensora „światła drogowego” stanowi zmieniającą się emisja w zakresie czerwono-pomarańczowo-zielonej barwy – analogicznie do barw drogowej sygnalizacji świetlnej.^[130]

2.3. Kryteria wyboru układów luminofor-luminofor i luminofor-matryca w DL-P

Bardzo ważnym elementem doboru składników w celu konstrukcji DL-P jest dobór zgodnych luminoforów. Niezależnie od tego, czy jest to układ $L_{\text{sens}}-L_{\text{ref}}$, $L_{\text{sens}}-L_{\text{compl}}$ (DL-P) lub dwóch L_{sens} (DL-PSP lub DL-TSP) obydwa luminofory muszą być wzbudzone przy użyciu tego samego źródła. Ponadto, luminescencja pierwszego luminoforu musi dać się wyodrębnić z widma luminescencji drugiego. Najlepiej, gdy przesunięcie między widmami luminescencji obydwu luminoforów jest na tyle duże, że do ich rozdzielenia wystarczy użycie filtra optycznego (Rys. 7) (w przeciwnym razie, stosuje się bardziej wyszukane metody rozdzielenia emisji → Część 2. „Technologii...”).^[32] Dodatkowo luminofory nie powinny



Rysunek 7. Emisja sensora DL-PSP, którego luminofory wykazują znaczne przesunięcie pomiędzy swoimi sygnałami emisji.^[32]

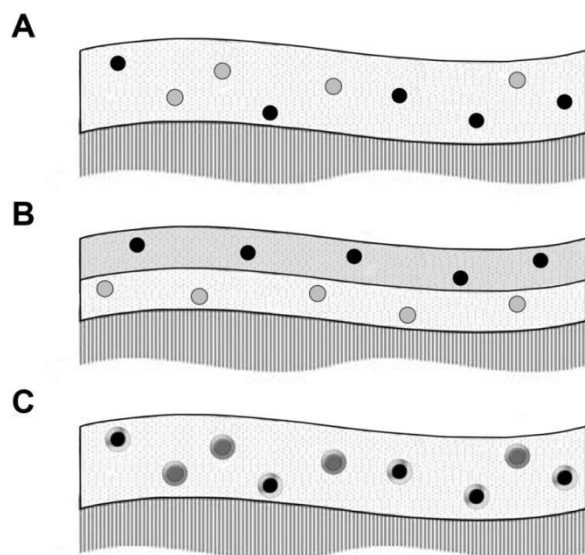
ingerować z sobą w wspólnej matrycy, ponieważ niezgodne luminofory mają tendencję do agregacji w skali mikro i nano, obniżając jakość czułości luminoforów na mierzony parametr.^[131] Natomiast jeżeli luminofor jest niewłaściwie dobrany względem matrycy polimerowej (zazwyczaj jest to niewłaściwa polarność matrycy względem luminoforu), wówczas pojawiają się trudności związane z zmienną przepuszczalnością tlenu przez matrycę (więcej o kryteriach wyboru → 3.I).^[132]

Dobór zgodnego układu luminofor-luminofor jest trudny i wymaga przeprowadzenia licznych badań. Jednak w przypadku układu luminofor-

matryca sytuacja jest nieco prostsza. Zgodność luminofor-matryca można zwiększać poprzez dobór substancji wiążących się w sposób kowalencyjny^[116] oraz poprzez dodatkową modyfikację matrycy, np. poprzez modyfikacje krzemianów zol-żelowej matrycy.^[15,133,134] Interesującym sposobem zwiększenia zgodności składników DL-P jest zastosowanie enkapsulacji, o której jest mowa w następnym podrozdziale.

2.4. Rodzaje DL-P

Obserwuje się trzy główne rodzaje DL-P (Rys. 8). Otrzymuje się je poprzez: (i) bezpośrednie dodanie luminoforów do wspólnej matrycy,^[74] (ii) nakładanie osobnych warstw PSP i TSP jedna na drugą^[112,130] oraz (iii) uprzednie wprowadzenie luminoforów w polimerowe mikrokapsuły sferyczne (enkapsulacja) (ang. *nanoparticles*) i wprowadzenie



Rysunek 8. Przekrój poprzeczny przez trzy warstwy sensorów podwójnie luminoforowych otrzymanych poprzez (A): bezpośrednie dodanie luminoforów do matrycy, (B): nałożenie osobnych warstw sensorowych oraz (C): bezpośrednie dodanie enkapsulowanych luminoforów do matrycy.

Dodatkowo mikrokapsuły sferyczne (v) zapewniają odpowiednią rozpuszczalność luminoforów w matrycy, umożliwiając przygotowanie wysoce homogenicznych DL-P.^[37] Ponadto, enkapsulacja (vi) pozwala dokładniej dostosować czułość sensora do mierzonego parametru oraz (vii) zmniejsza efekt jednoczesnej wrażliwości na tlen i temperaturę luminoforu.^[135,136]

Obserwuje się stosowanie niekiedy dodatkowego podłoża polimerowego wchodzącego w skład sensora. Jest ono umieszczane między sensorem a badaną powierzchnią. Używane podłoża są inerte i mają na celu zwiększenie mechanicznej stabilności warstwy sensorowej.^[37,123]

ich do wspólnej matrycy polimerowej.^[37] Mikrokapsuły sferyczne są wykonane z odmiennego rodzaju polimeru niż matryca. Co więcej, nie używa się tego samego rodzaju polimeru do enkapsulacji PSP i TSP, ponieważ ważnym czynnikiem determinującym dobór polimeru jest jego współczynnik przepuszczalności tlenu (*więcej o doborze polimeru do luminoforu* → 1.1.2.2 oraz 1.2.2.2).

Enkapsulacja luminoforów pozwala (i) chronić ich właściwości odpowiedzi luminescencyjnej i tym samym minimalizuje (ii) agregację luminoforów, (iii) interferencję emisji luminoforów oraz (iv) transfer energii wzbudzenia między luminoforami w wspólnej matrycy.

2.5. Zestawienie wybranych układów DL-P

Charakterystykę materiałów stosowanych do konstrukcji wybranych podwójnie luminoforowych sensorów luminescencyjnych przedstawia Tabela 6.

Tabela 6. Skróty i struktury chemiczne luminoforów, polimerów enkapsulujących luminofony i matryc polimerowych wchodzących w skład ważniejszych DL-P. Przedstawione są także funkcje oraz właściwości luminescencyjne luminoforów. Oznaczenia: λ_{exc}^{max} – długość fali maksymalnego wzbudzenia luminoforu; λ_{em}^{max} – długość fali maksymalnej emisji luminoforu; *p* – luminofor wrażliwy na ciśnienie (tlen); *T* – luminofor wrażliwy na temperaturę; *r* – luminofor odniesienia; *c* – luminofor uzupełniający; *e* – polimer enkapsulujący luminofor.

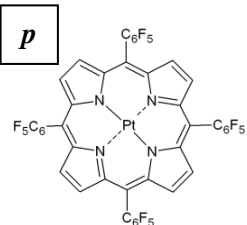

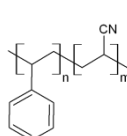
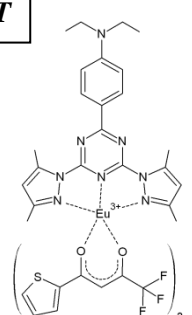
Pierwszy czuły składnik sensora	Drugi czuły składnik sensora	Matryca ^a	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
<p>p</p>  <p>PtTFPP</p>	<p>e</p>  <p>PVC</p>	<p>Hydrożel poliuretanowy</p>	395 nm	645 nm	[37]
<p>e</p>  <p>PSAN</p>	<p>T</p>  <p>[Eu(tta)₃(dpbt)]³⁺ (dowolne przeciwjony)</p>		405 nm	615 nm	

Tabela 6. (cd.).

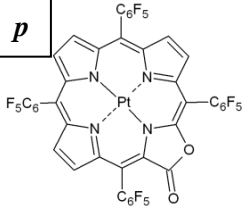
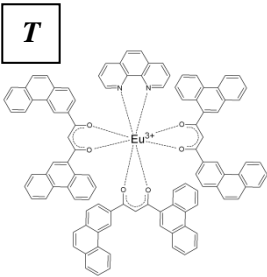
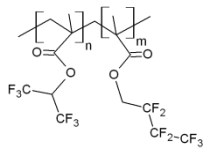
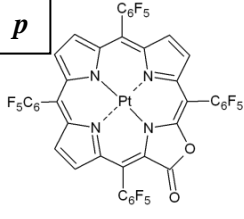

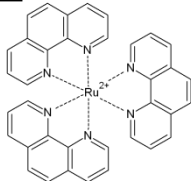
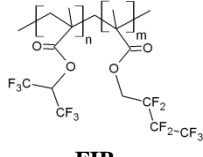
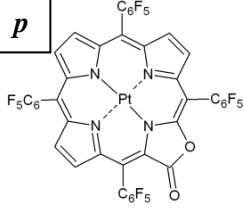
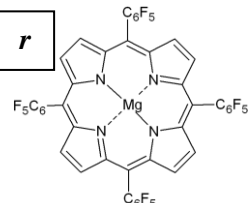
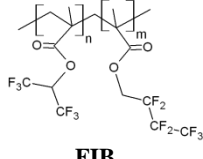
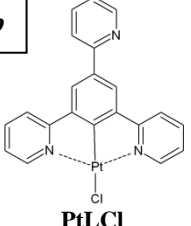
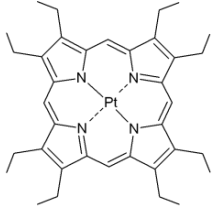
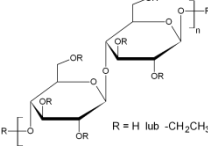
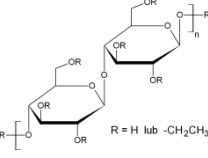
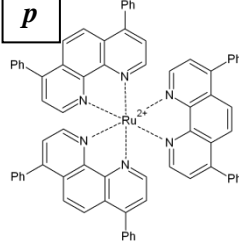
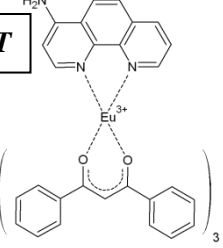


Pierwszy czuły składnik sensora	Drugi czuły składnik sensora	Matryca ^a	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
<p>p</p>  <p>PtTFPL</p>	<p>T</p>  <p>[Eu(d2)]³⁺ (dowolne przeciwjony)</p>	 <p>FIB</p>	392 nm	738 nm	[74]
			372 nm	613 nm	
<p>p</p>  <p>PtTFPL</p>	<p>e</p>  <p>PAN</p> <p>T</p>  <p>[Ru(phen)₃]²⁺ (przeciwjon: $TMPS^-$)</p>	 <p>FIB</p>	390 nm	750 nm	[123]
			450 nm	580 nm	
<p>p</p>  <p>PtTFPL</p>	<p>r</p>  <p>MgTFPP</p>	 <p>FIB</p>	395 nm	740 nm	[129]
			418 nm	650 nm	

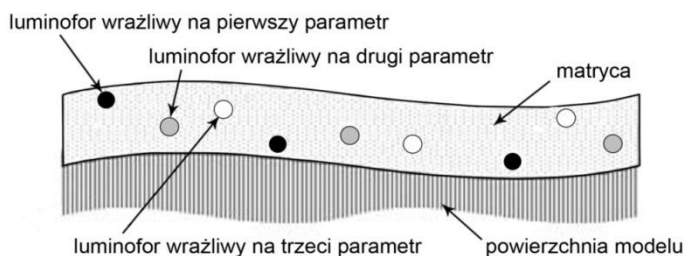
Tabela 6. (cd.).

Pierwszy czuły składnik sensora	Drugi czuły składnik sensora	Matryca ^a	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
<p>p</p>  <p>PtLCl</p>	<p>p</p>  <p>PtOEP</p>	 <p>EC</p>  <p>EC</p>	380 nm	506 nm	[130]
			380 nm	646 nm	
<p>p</p>  <p>[Ru(dpp)₃]²⁺ (dowolne przeciwjony)</p>	<p>T</p>  <p>[Eu(tdap)₃]³⁺ (dowolne przeciwjony)</p>	 <p>silikon</p>  <p>PMMA</p>	490 nm	615 nm	[111]
			415 nm	615 nm	

^a Jeden polimer oznacza, że sensor posiada wspólną matrycę; dwa polimery oznaczają, że sensor składa się z dwóch matryc (warstw) nałożonych jedna na drugą.

3. Potrójnie luminiforowe sensory luminescencyjne

Jak już wiadomo, technologia sensorów luminescencyjnych polega na wykorzystaniu materiałów zmieniających właściwości luminescencyjne wskutek działania określonego parametru.^[137-144] Wielofunkcyjne sensory luminescencyjne są projektowane tak, ażeby udostępniały przejrzyste informacje o kilku mierzonych parametrach jednocześnie poprzez odczyt pojedynczego sygnału. Ważne jest, aby sygnał ten mógł być skutecznie



Rysunek 9. Przekrój poprzeczny przez warstwę sensora potrójnie luminoforowego wrażliwego na odmienne parametry.

nych konstrukcji wielofunkcyjnych sensorów luminescencyjnych umożliwiających jednoczesny pomiar tlenu i temperatury,^[37,74,121,145-147] tlenu i pH^[148,149] za pomocą dwóch luminoforów czułych na pojedyncze parametry oraz sensorów zawierających jeden luminofor wrażliwy na więcej niż jeden parametr.^[150] Znając liczne kryteria związane z doбором odpowiednich materiałów do konstrukcji DL-P, konstrukcja sensora potrójnie luminoforowego, zwanego potrójnie luminoforową farbą (ang. *triple luminophore paint* – TL-P) (Rys. 9) stanowi zatem niemałe wyzwanie.

rozdzielany metodami, o których będzie mowa w części drugiej „Technologii...”.

Stężenie tlenu (w formie gazowej lub rozpuszczonej), temperatura i pH stanowią bez wątpienia jedno z najczęściej wyznaczanych parametrów. Powstało już wiele sprawdzo-

3.1. Kryteria wyboru układów luminofor-luminofor i luminofor-matryca w TL-P

Wydaje się, że jednoczesna potrójna detekcja może zostać osiągnięta poprzez wprowadzenie do matrycy polimerowej trzech najlepiej pracujących luminoforów o odmiennych właściwościach optycznych (jeden czuły na stężenie tlenu – PSL, drugi na temperaturę – TSL – i trzeci na pH – pHSL). Jednak w rzeczywistości zagadnienie okazuje się nieco bardziej skomplikowane.

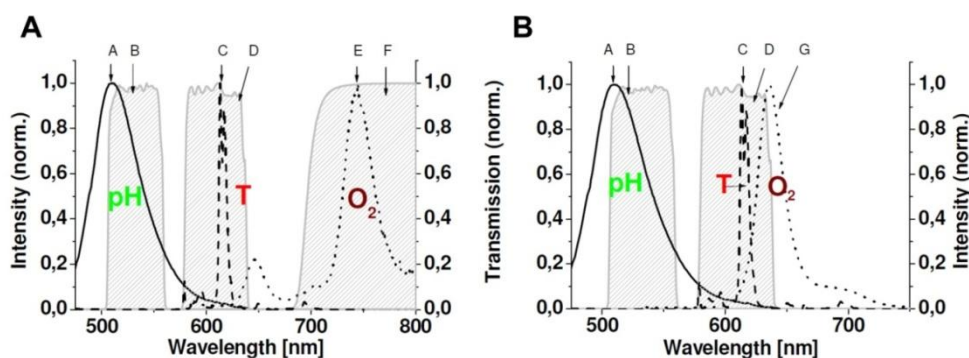
Oprócz spełnienia wymagań związanych z materiałami używanymi do konstrukcji DL-P (*więcej o tych wymaganiach* → 2.3), materiały stosowane do konstrukcji TL-P muszą dodatkowo wykazywać odpowiedź luminescencyjną mieszczącą się w powszechnym zakresie rejestracji (zazwyczaj 400-750 nm). Ponadto, odpowiedzi luminescencyjne poszczególnych luminoforów nie mogą znacząco się nakładać, ponieważ istnieje ryzyko pojawienia się rezonansu przeniesienia energii fluorescencji (ang. *fluorescence resonance energy transfer* – FRET) potęgującego interferencję nałożonych sygnałów i utrudniającego ich interpretację (minimalny dystans powstawania FRET: 5-7 nm);^[123] jest to istotne z punktu widzenia dwóch postaci odpowiedzi luminescencyjnej pHSL (dla formy kwasowej i zasadowej). Co więcej, każdy z trzech luminoforów wymaga dobrania odpowiedniego rodzaju polimeru. Polimer powinien nadawać stabilność mechaniczną luminoforom oraz wykazywać przepuszczalność tylko dla tlenu i protonów, ograniczając wpływ czynników interferencyjnych. W związku z tym, że pewne TSL wykazują czułość na tlen (a TSL i PSL znajdują się w wspólnej matrycy), enkapsulacja TSL polimerem o małym współczynniku przepuszczalności tlenu jest niezbędna.

3.2. Zestawienie wybranych układów TL-P

Ilość sprawnie działających sensorów spełniających wspomniane wyżej wymagania jest niewielka. W przedstawionym podrozdziale omówiono dwa typy TL-P.^[123]

Pierwszy potrójnie luminoforowy sensor składa się z PtTFPL (PSL), $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpbt})$ (TSL) oraz 8-hydroksypireno-1,3,6-trisulfolanu (HPTS) (pHSL) umieszczonych w matrycy wykonanej z hydrożelu poliuretanowego; ten rodzaj matrycy wykazuje znakomitą przepuszczalność dla tlenu i protonów. Luminofor czuły na tlen enkapsulowano polimerem PSAN, ponieważ polimer ten wykazuje umiarkowany współczynnik przepuszczalności tlenu, pozwalając na ograniczenie dostępu tlenu atmosferycznego do tego luminoforu. Luminofor czuły na temperaturę umieszczono we wnętrzu mikrokapsuły sferycznej wykonanej z PVC; użycie tego polimeru miało na celu ograniczenie czułości tego TSL na tlen. W celu ochrony przed wydostawaniem się pHSL z matrycy spowodowanym kontaktem z ciekłymi substancjami badanymi, HPTS enkapsulowano aminową pochodną poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) (PHEMA); HPTS określa pH w zakresie fizjologicznym. Warstwa TL-P posiada dodatkowe podłoże stabilizujące (*więcej o podłożach tego typu* → 2.4). Wszystkie luminofory wzbudzano promieniowaniem o długości fali 405 nm. Do rozdzielania rejestrowanego sygnału używano trzech odmiennych filtrów wraz z zastosowaniem czasowej metody rozdzielania.

Drugi typ TL-P wykorzystuje PtTFPP/PSAN (PSL), $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpbt})/\text{PVC}$ (TSL) oraz HPTS/PHEMA (aminowa pochodna PHEMA) (pHSL) wprowadzone w hydrożel poliuretanowy (matryca). O ile w przypadku TL-P wymienionego wcześniej wszystkie sygnały były wyraźnie rozdzielone, w przypadku tego TL-P występuje nałożenie sygnałów pochodzących od PSL i TSL (Rys. 10).^[123] Jednak czasy życia luminescencji tych luminoforów znacznie się różnią: PtTFPP: 50 μs , $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpbt})$: 600 μs , a HPTS: 4 ns. W związku



Rysunek 10. Widma emisji omawianych farb potrójnie luminoforowych czułych na tlen, temperaturę i pH wraz z przepuszczalnością używanych filtrów. (A): Typ TL-P, którego sygnały luminoforów są oddzielane przy użyciu filtrów oraz (B): typ TL-P, którego sygnały TSL i PSL nakładają się, jednak mogą zostać rozdzielone poprzez wykorzystanie różnicy długości czasu życia ich luminescencji. Oznaczenia: A – fluorescencja pHSL (HPTS/aminowa pochodna PHEMA); B – przepuszczalność filtru 530/50; C – luminescencja TSL ($\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpbt})/\text{PVC}$); D – przepuszczalność filtru D 610/60M; E – luminescencja PSL (PtTFPL/PSAN); F – przepuszczalność filtru RG 695; G – luminescencja PSL innego rodzaju (PtTFPP/PSAN) w toluenie. Zmodyfikowano.^[123]

z tym, informacje o intensywności nałożonych sygnałów mogą zostać rozdzielone za pomocą jednej z czasowych metod rozdziału – DLD (więcej o tej metodzie → **Część 2. „Technologii...”**). Jak poprzedni rodzaj TL-P, ten również posiada dodatkowe podłoże stabilizujące. Omówione typy TL-P przedstawia Tabela 7.

Tabela 7. Skróty i struktury chemiczne luminoforów, polimerów enkapsulujących luminofony i matrycy polimerowych wchodzących w skład ważniejszych TL-P. Przedstawione są także funkcje oraz właściwości luminescencyjne luminoforów. Oznaczenia: λ_{exc}^{max} – długość fali maksymalnego wzbudzenia luminoforu; λ_{em}^{max} – długość fali maksymalnej emisji luminoforu; *p* – luminofor wrażliwy na ciśnienie (tlen); *T* – luminofor wrażliwy na temperaturę; *pH* – luminofor wrażliwy na pH; *e* – polimer enkapsulujący luminofor.

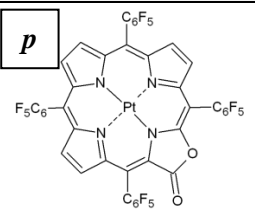
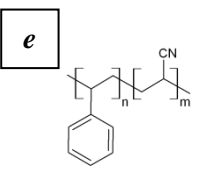
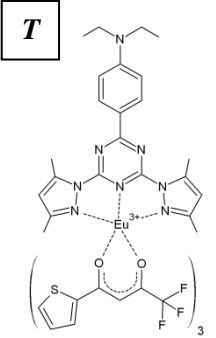
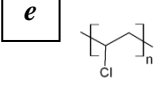
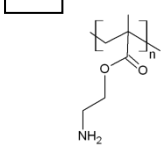
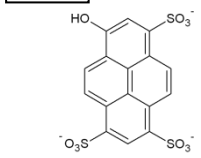
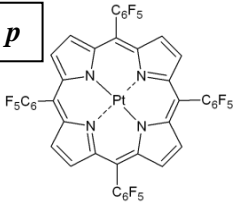
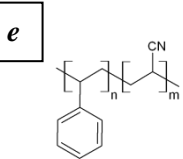
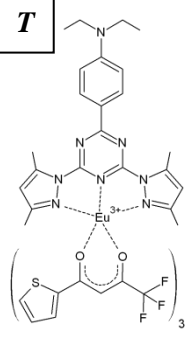
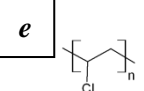
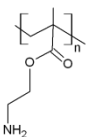
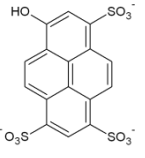
Pierwszy czuły składnik sensora	Drugi czuły składnik sensora	Trzeci czuły składnik sensora	Matryca	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
<p>p</p>  <p>PtTFPL</p> <p>e</p>  <p>PSAN</p>	<p>T</p>  <p>[Eu(tta)₃(dpbt)]³⁺ (dowolne przeciwjony)</p> <p>e</p>  <p>PVC</p>	<p>e</p>  <p>PHEMA (jego aminowa pochodna)</p> <p>pH</p>  <p>HPTS (przeciwjon: Na⁺)</p>	Hydrożel poliuretanowy	405 nm	745 nm	[123]
				405 nm	615 nm	
				405 nm	510 nm	

Tabela 7. (cd.).

Pierwszy czuły składnik sensora	Drugi czuły składnik sensora	Trzeci czuły składnik sensora	Matryca	λ_{exc}^{max}	λ_{em}^{max}	Lit.
<p>p</p>  <p>PtTFPP</p> <p>e</p>  <p>PSAN</p>	<p>T</p>  <p>[Eu(tta)₃(dpbt)]³⁺ (dowolne przeciwjony)</p> <p>e</p>  <p>PVC</p>	<p>e</p>  <p>PHEMA (jego aminowa pochodna)</p> <p>pH</p>  <p>HPTS (przeciwjon: Na⁺)</p>	Hydrożel poliuretanowy	405 nm	640 nm	[123]
				405 nm	615 nm	
				405 nm	510 nm	

3.3. Modyfikacja TL-P w celu wykrywania określonego parametru

Przedstawione TL-P mogą zostać zmodyfikowane w celu dostosowania ich czułości do określonego parametru. Dokonuje się to poprzez okrycie warstwy sensorowej polimerem; typ polimeru okrywającego jest wybierany w zależności od tego, jaki parametr ma być określany. Przy użyciu polimeru przepuszczalnego dla gazów a nieprzepuszczalnego dla protonów,^[15,137,151] możliwe jest wykrywanie np. dwutlenku węgla^[152] lub amoniaku^[153,154]. Jeżeli do układu TL-P zostanie wprowadzona oksydaza glukozowa (enzym) (a wprowadzanie tego enzymu do układów sensorowych miało już miejsce^[155,156]), wówczas TL-P zacznie wykazywać czułość na glukozę, temperaturę i pH, ponieważ PSL będzie informować

o spadku poziomu tlenu wskutek aktywności enzymatycznej, TSL o wartości temperatury, a pHSL o poziomie pH.

Podziękowania: Autorzy pragną podziękować MNiSzW za częściowe sfinansowanie badań ze środków przeznaczonych na naukę w ramach Grantu N N313 442737 (2009-2012).

Literatura:

- [1] L.C. Clark Jr., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **1956**, 2, 41-48.
- [2] H. Kautsky, A. Hirsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1935**, 222, 126-134.
- [3] J.I. Peterson, R.V. Fitzgerald, *Rev. Sci. Instrum.*, **1980**, 51, 670-671.
- [4] J. Kavandi, J. Callis, M. Gouterman, G. Khalil, D. Wright, E. Green, D. Burns, B. McLachlan, *Rev. Sci. Instrum.*, **1990**, 61, 3340-3347.
- [5] A.E. Baron, J.D.S. Danielson, M. Gouterman, J.R. Wan, B. McLachlan, *Rev. Sci. Instrum.*, **1993**, 64, 3394-3402.
- [6] K. Nakakita, M. Kurita, K. Mitsuo, S. Watanabe, *Meas. Sci. Technol.*, **2006**, 17, 359-366.
- [7] M.C. Mérienne, Y. Le Sant, J. Ancelle, D. Soulevant, *Meas. Sci. Technol.*, **2004**, 15, 2349-2360.
- [8] C. Klein, R.H. Engler, U. Henne, W.E. Sachs, *Exp. Fluids*, **2005**, 39, 475-483.
- [9] J.I. Eldridge, T.J. Bencic, S.W. Allison, D.L. Beshears, *J. Therm. Spray Tech.*, **2004**, 13, 44-50.
- [10] A. Omrane, G. Särner, M. Aldén, *Appl. Phys. B*, **2004**, 79, 431-434.
- [11] J.P. Feist, A.L. Heyes, S. Seefeldt, *Meas. Sci. Technol.*, **2003**, 14, N17-N20.
- [12] L.M. Coyle, M. Gouterman, *Sens. Actuat. B*, **1999**, 61, 92-99.
- [13] S.W. Allison, G.T. Gilles, *Rev. Sci. Instrum.*, **1997**, 68, 2615-2650.
- [14] S.M. Borisov, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 5094-5101.
- [15] I. Klimant, F. Ruckruh, G. Liebsch, A. Stangelmayer, O.S. Wolfbeis, *Microchim. Acta*, **1999**, 131, 35-46.
- [16] D.B. Papkovsky, T.C. O'Riordan, G.G. Guiltbault, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 1568-1573.
- [17] C. Preininger, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 1841-1846.
- [18] K. Kellner, G. Liebsch, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, T. Blunk, M.B. Schulz, A. Göpferich, *Biotechnol. Bioeng.*, **2002**, 80, 73-83.
- [19] S. Arain, G.T. John, C. Krause, J. Gerlach, O.S. Wolfbeis, I. Klimant, *Sens. Actuat. B*, **2006**, 113, 639-648.
- [20] S. Arain, S. Weiss, E. Heinzle, G.T. John, C. Krause, I. Klimant, *Biotechnol. Bioeng.*, **2005**, 90, 271-280.
- [21] J. Gerlach, B. Pohn, W. Karl, M. Schneideler, M. Uray, H. Bischof, H. Schwab, I. Klimant, *Sens. Actuat. B*, **2006**, 114, 984-994.
- [22] V.I. Ogurtsov, D.B. Papkovsky, *Sens. Actuat. B*, **2006**, 113, 608-616.
- [23] V.I. Ogurtsov, D.B. Papkovsky, *Sens. Actuat. B*, **2006**, 113, 917-929.
- [24] J. Hynes, T.C. O'Riordan, J. Curtin, T.G. Cotter, D.B. Papkovsky, *J. Immunol. Methods*, **2005**, 306, 193-201.
- [25] F.C. O'Mahony, C. O'Donovan, J. Hynes, T. Moore, J. Davenport, D.B. Papkovsky, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 5010-5014.
- [26] J. Alderman, J. Hynes, S.M. Floyd, J. Krüger, R. O'Connor, D.B. Papkovsky, *Biosens. Bioelect.*, **2004**, 19, 1529-1535.
- [27] A. Apostolidis, I. Klimant, D. Andrzejewski, O.S. Wolfbeis, *J. Comb. Chem.*, **2004**, 6, 325-331.
- [28] G.T. John, I. Klimant, C. Wittmann, E. Heinzle, *Biotech. Bioeng.*, **2003**, 81, 829-836.

- [29] G.S. Vasylevska, S.M. Borisov, C. Krause, O.S. Wolfbeis, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4609-4616.
- [30] S.M. Borisov, G. Neurauder, C. Schröder, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, *Appl. Spectr.*, **2006**, *18*, 1167-1173.
- [31] T. Mayr, C. Igel, G. Liebsch, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 4389-4396.
- [32] T. Liu, J.P. Sullivan, *Pressure and temperature sensitive paints*, R.J. Adrian, M. Gharib, W. Merzkirch, D. Rockwell, J.H. Whitelaw (red.), Springer, Berlin, **2004**.
- [33] V.E. Mosharov, V.N. Radchenko, S.D. Fonov, *Luminescent pressure sensors in aerodynamics*, Central Aerodynamics Institute (TsAGI), Moscow, **1998**.
- [34] O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 4269-4283.
- [35] K. Takato, N. Gokan, M. Kaneko, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2005**, *169*, 109-114.
- [36] M. Tsvirko, B. Kalota, *Wiad. Chem.*, **2011**, *65*, 1069-1097.
- [37] M.I.J. Stich, S. Nagl, O.S. Wolfbeis, U. Henne, M. Schäferling, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 1399-1406.
- [38] M. Gouterman, *J. Chem. Educ.*, **1997**, *74*, 697-702.
- [39] M. Kameda, T. Tabei, K. Nakakita, H. Sakaue, K. Asai, *Meas. Sci. Technol.*, **2005**, *16*, 2517-2524.
- [40] Y. Sakamura, M. Matsumoto, T. Suzuki, *Meas. Sci. Technol.*, **2005**, *16*, 759-765.
- [41] W.J. Bowyer, W. Xu, J. Demas, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 4374-4378.
- [42] E.R. Carraway, J.N. Demas, B.A. DeGraff, J.R. Bacon, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 337-342.
- [43] J.R. Bacon, J.N. Demas, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 2780-2785.
- [44] R.H. Engler, C. Klein, O. Trinks, *Meas. Sci. Technol.*, **2000**, *11*, 1077-1085.
- [45] R.H. Engler, M.C. Mérienne, C. Klein, Y. Le Sant, *Aerospace Sci. Technol.*, **2002**, *6*, 313-322.
- [46] Y. Le Sant, M.C. Mérienne, *Aerospace Sci. Technol.*, **2005**, *9*, 285-299.
- [47] J.R. Kingsley-Rowe, G.D. Lock, A.G. Davies, *Royal Aeronautical J.*, **2003**, *107*, 637-648.
- [48] Y. Fujiwara, Y. Amao, *Sens. Actuat. B*, **2004**, *99*, 130-133.
- [49] Y. Fujiwara, Y. Amao, *Sens. Actuat. B*, **2003**, *89*, 187-191.
- [50] Y. Fujiwara, Y. Amao, *Sens. Actuat. B*, **2003**, *89*, 58-61.
- [51] Y. Fujiwara, Y. Amao, *Sens. Actuat. B*, **2002**, *85*, 175-178.
- [52] O.S. Wolfbeis, H.E. Posch, H.W. Kroneis, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 2556-2561.
- [53] J.I. Peterson, R.V. Fitzgerald, D.K. Buckhold, *Anal. Chem.*, **1984**, *56*, 62-67.
- [54] Y. Amao, I. Okura, *Sens. Actuat. B*, **2003**, *88*, 162-167.
- [55] Y. Amao, *Microchim. Acta*, **2003**, *143*, 1-12.
- [56] S.W. Lai, Y.J. Hou, C.M. Che, H.L. Pang, K.Y. Wong, C.K. Chang, N. Zhu, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3724-3732.
- [57] D.B. Papkovsky, G.V. Ponomarev, W. Trettnak, P. O'Leary, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 4112-4117.
- [58] P. Hartmann, W. Trettnak, *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 2615-2620.
- [59] S.K. Lee, I. Okura, *Anal. Commun.*, **1997**, *34*, 185-188.
- [60] Y. Amao, K. Asai, I. Okura, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, *4*, 179-184.
- [61] Y. Amao, K. Asai, T. Miyakawa, I. Okura, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, *4*, 19-22.
- [62] Y. Amao, Y. Ishikawa, I. Okura, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, *445*, 177-182.
- [63] Y. Amao, I. Okura, T. Miyashita, *Chem. Lett.*, **2000**, *29*, 934-935.
- [64] Y. Amao, I. Okura, T. Miyashita, *Chem. Lett.*, **2000**, *29*, 1286-1287.
- [65] J.B. Basu, K.S. Rajam, *Sens. Actuat. B*, **2004**, *99*, 459-467.
- [66] C.J.M. Brugman, P.J. van Scerpenzeel, R.P.H. Rettschnik, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, 3468-3471.
- [67] M.E. Cox, B. Dunn, *Appl. Opt.*, **1985**, *24*, 2114-2120.
- [68] Y. Amao, K. Asai, I. Okura, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, *4*, 292-299.
- [69] S.K. Lee, I. Okura, *Spectrochim. Acta*, **1998**, *54*, 91-100.
- [70] Y. Amao, T. Miyashita, I. Okura, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**, *5*, 433-438.
- [71] C.M. McGraw, J.H. Bell, G. Khalil, J.B. Callis, *Exp. Fluids*, **2006**, *40*, 203-211.

- [72] X. Lu, M.A. Winnik, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3449-3463.
- [73] P.J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y.C. Liu, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 386-391.
- [74] B. Zelelow, G.E. Khalil, G. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, *Sens. Actuat. B*, **2003**, *96*, 304-314.
- [75] M. Gouterman, J. Callis, L. Dalton, G. Khalil, Y. Mébarki, K.R. Cooper, M. Grenier, *Meas. Sci. Technol.*, **2004**, *15*, 1986-1994.
- [76] M. Gouterman, R.J. Hall, G.E. Khalil, P.C. Martin, E.G. Shankland, R.L. Cerny, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3702-3707.
- [77] J.E. Rogers, K.A. Nguyen, D.C. Hufnagle, D.G. McLean, W. Su, K.M. Gossett, A.R. Burke, S.A. Vinogradov, R. Pachter, P.A. Fleitz, *J. Phys. Chem.*, **2003**, *107*, 11331-11339.
- [78] S.A. Vinogradov, D.F. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, *2*, 103-111.
- [79] S.A. Vinogradov, D.F. Wilson, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **1997**, *411*, 597-603.
- [80] O.S. Wolfbeis, *Fiber optic chemical sensors and biosensors*, vol. 1-2, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, **1991**.
- [81] R.A. Potyrailo, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 718-738.
- [82] S. Pauly, *Permeability and diffusion data* [w:] *Polymer handbook*, 4th ed., J. Brandrup, E.M. Immergut, E.A. Grulke (red.), John Wiley & Sons, New York – Chichester – Weinheim – Brisbane – Singapore – Toronto, **1999**, s. VI/543-VI/569.
- [83] S. Gouin, M. Gouterman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *77*, 2805-2814.
- [84] Y. Amao, T. Komori, H. Nishide, *React. Funct. Polym.*, **2005**, *63*, 35-41.
- [85] F.P. Reding, J.A. Faucher, R.D. Whitman, *J. Polym. Sci.*, **1962**, *57*, 483-498.
- [86] R. Dedeurwaerder, J.F.M. Oth, *J. Chim. Phys.*, **1959**, *56*, 940.
- [87] N. Yi-Yan, R.M. Felder, W.J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, *25*, 1755-1774.
- [88] E. Puklin, B. Carlson, S. Gouin, C. Costin, E. Green, S. Ponomarev, H. Tanji, M. Gouterman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *77*, 2795-2804.
- [89] V. Compañ, L. López, A. Andrio, A. López-Alemany, M.F. Refojo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *72*, 321-327.
- [90] C.W. Lim, C.G. Kim, W.Y. Kim, Y.S. Jeong, Y.S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1999**, *20*, 672-676.
- [91] C. Weinmüller, C. Langel, F. Fornasiero, C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *J. Biomed. Mat. Research*, **2005**, *77A*, 230-241.
- [92] Y. Amao, K. Asai, T. Miyashita, I. Okura, *Chem. Lett.*, **1999**, *10*, 1031-1032.
- [93] M. Obata, Y. Tanaka, N. Araki, S. Hirohara, S. Yano, K. Mitsuo, K. Asai, M. Harada, T. Kakutchi, C. Ohtsuki, *J. Polym. Sci. A*, **2005**, *43*, 2997-3006.
- [94] Y. Amao, Y. Tabuchi, Y. Yamashita, K. Kimura, *Europ. Polym. J.*, **2002**, *38*, 675-681.
- [95] Y. Amao, T. Miyashita, I. Okura, *React. Funct. Polym.*, **2001**, *47*, 49-54.
- [96] Y. Amao, K. Asai, T. Miyashita, I. Okura, *Anal. Commun.*, **1999**, *36*, 367-369.
- [97] K. Asai, Y. Amao, Y. Iijima, I. Okura, H. Nishide, *J. Thermophys. Heat Transfer*, **2002**, *16*, 109-115.
- [98] S. Gouin, M. Gouterman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *77*, 2815-2823.
- [99] Y. Amao, K. Asai, T. Miyashita, I. Okura, *Polym. Adv. Tech.*, **2000**, *11*, 705-709.
- [100] S.M. Borisov, T. Mayr, A.A. Karasyov, I. Klimant, P. Chojnacki, C. Moser, S. Nagl, M. Schäferling, M.I. Stich, A.S. Kocincova, O.S. Wolfbeis, *New plastic microparticles and nanoparticles for fluorescent sensing and encoding* [w:] *Springer series of fluorescence*, vol. 4, M.N. Berberan-Santos (red.), Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, **2008**, s. 431-463.
- [101] G. Liebcsh, I. Klimant, B. Frank, G. Holst, O.S. Wolfbeis, *Appl. Spectr.*, **2000**, *54*, 548-559.
- [102] Y. Le Sant, M. Marchand, P. Millan, J. Fontaine, *Aerospace Sci. Technol.*, **2002**, *6*, 355-366.
- [103] L.R. Hirsch, R.J. Stafford, J.A. Bankson, S.R. Sershen, B. Rivera, R.E. Price, J.D. Hazle, N.J. Halas, J.L. West, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, 13549-13554.
- [104] X.H. Huang, I.H. El-Sayed, W. Qian, M.A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2115-2120.

- [105] J.N. Demas, B.A. DeGraff, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 829A-837A.
- [106] K.J. Morris, M.S. Roach, W. Xu, J.N. Demas, B.A. DeGraff, *Anal. Chem.*, **2007**, *79*, 9310-9314.
- [107] R.S. Lumpkin, E.M. Kober, L.A. Worl, Z. Murtaza, T.I. Meyer, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 239-243.
- [108] T. Liu, B.T. Campbell, J.P. Sullivan, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **1995**, *10*, 101-112.
- [109] M.A. Woodmansee, J.C. Dutton, *Exp. Fluid*, **1998**, *24*, 163-174.
- [110] G. Liebsch, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 1296-1299.
- [111] H. Lam, G. Rao, J. Loureiro, L. Tolosa, *Talanta*, **2011**, *84*, 65-70.
- [112] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 6449-6457.
- [113] K. Binnemans, *Rare-earth beta-diketonates* [w:] *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol. 35, K.A. Gschneidner Jr., J.C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (red.), Elsevier Science, Amsterdam, **2005**, s. 107-272.
- [114] H. Peng, M.I.J. Stich, J. Yu, L.N. Sun, L.H. Fischer, O.S. Wolfbeis, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 716-719.
- [115] J. Gallery, M. Gouterman, J. Callis, G. Khalil, B. McLachlan, J. Bell, *Rev. Sci. Instrum.*, **1994**, *65*, 712-720.
- [116] Z. Wang, A. McWilliams, C. Evans, X. Lu, S. Chung, M. Winnik, I. Manners, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 415-419.
- [117] T. Liu, B.T. Campbell, S.P. Burns, J.P. Sullivan, *Appl. Mech. Rev.*, **1997**, *50*, 227-246.
- [118] R. Erasquin, C. Cunningham, J.P. Sullivan, K. Asai, H. Kanada, T. Kunimasu, Y. Iijima, *AIAA Paper*, **1998**, 98-0588.
- [119] G.E. Khalil, K. Lau, G.D. Phelan, B. Carlson, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, *Rev. Sci. Instrum.*, **2004**, *75*, 192-206.
- [120] C. Yang, L.M. Fu, Y. Wang, J.P. Zhang, W.T. Wong, X.C. Ai, Y.F. Qiao, B.S. Zou, L.L. Gui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5009-5013.
- [121] M.E. Köse, A. Omar, C.A. Virgin, B.F. Carroll, K.S. Schanze, *Langmuir*, **2005**, *21*, 9110-9120.
- [122] M.E. Köse, B.F. Carroll, K.S. Schanze, *Langmuir*, **2005**, *21*, 9121-9129.
- [123] M.I.J. Stich, *Ph.D. Thesis*, University of Regensburg, Regensburg, **2009**.
- [124] N.B. Borchert, G.V. Ponomarev, J.P. Kerry, D.B. Papkovsky, *Anal. Chem.*, **2011**, *83*, 18-22.
- [125] C.R. Schröder, L. Polerecky, I. Klimant, *Anal. Chem.*, **2007**, *79*, 60-70.
- [126] J. Hradil, C. Davies, K. Mongey, C. McDonagh, B.D. MacCraith, *Meas. Sci. Technol.*, **2002**, *13*, 1552-1557.
- [127] M. Kameda, N. Tezuka, T. Hangai, K. Asai, K. Nakakita, Y. Amao, *Meas. Sci. Technol.*, **2004**, *15*, 489-500.
- [128] M.J. Morris, J.K. Donovan, J.T. Kegelmann, S.D. Schwab, R.L. Levy, R.C. Crites, *AIAA J.*, **1993**, *31*, 419-421.
- [129] G.E. Khalil, C. Costin, J. Crafton, G. Jones, S. Grenoble, M. Gouterman, J.B. Callis, L.R. Dalton, *Sens. Actuat. B*, **2004**, *97*, 13-21.
- [130] R.C. Evans, P. Douglas, J.A.G. Williams, D.L. Rochester, *J. Fluoresc.*, **2006**, *16*, 201-206.
- [131] D. Bimbaum, S. Kook, R. Kopelman, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 3091-3094.
- [132] P. Douglas, K. Eaton, *Sens. Actuat. B*, **2002**, *82*, 200-208.
- [133] X. Chen, Z. Zhong, Z. Li, Y. Jiang, X. Wang, K. Wong, *Sens. Actuat. B*, **2002**, *87*, 233-238.
- [134] M.T. Murtagh, M.R. Shahriari, M. Krihak, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3862-3869.
- [135] J.M. Kürner, I. Klimant, C. Krause, H. Preu, W. Kunz, O.S. Wolfbeis, *Bioconjugate Chem.*, **2001**, *12*, 883-889.
- [136] D.R. Walt, *Science*, **2000**, *287*, 451-452.
- [137] C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 400-422.

- [138] G.J. Mohr, *Chromogenic and fluorogenic reactands: New indicator dyes for monitoring amines, alcohols and aldehydes* [w:] *Springer series on chemical sensors and biosensors*, vol. 1, R. Narayanaswamy (red.), Springer, Berlin, **2004**, s. 51-66.
- [139] Q. Zheng, G. Xu, P.N. Prasad, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5812-5819.
- [140] E. Ergen, M. Weber, J. Jacob, A. Herrmann, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 3707-3713.
- [141] Y.E.L. Koo, Y. Cao, R. Kopelman, S.M. Koo, M. Brasuel, M.A. Philbert, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 2498-2505.
- [142] M. Bedoya, M.T. Diez, M.C. Moreno-Bondi, G. Orellana, *Sens. Actuat. B*, **2006**, *113*, 573-581.
- [143] R.A. Potyrailo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 702-723.
- [144] P. Chojnacki, G. Mistlberger, I. Klimant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8850-8853.
- [145] I. Klimant, M. Köhl, R.N. Glud, G. Holst, *Sens. Actuat. B*, **1997**, *38*, 29-37.
- [146] C.R. Schröder, G. Neurauder, I. Klimant, *Microchim. Acta*, **2007**, *158*, 205-218.
- [147] S. Nagl, O.S. Wolfbeis, *Analyst*, **2007**, *132*, 507-511.
- [148] S. Nagl, C. Baleizão, S.M. Borisov, M. Schäferling, M.N. Berberan-Santos, O.S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2317-2319.
- [149] S. Uchiyama, K. Iwai, A.P. deSilva, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 4745-4747.
- [150] H. Komatsu, T. Miki, D. Citterio, T. Kubota, Y. Shindo, Y. Kitamura, K. Oka, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10798-10799.
- [151] A.S. Kocincova, S.M. Borisov, C. Krause, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2007**, *79*, 8486-8493.
- [152] C. von Bültzingslöwen, A.K. McEnvoy, C. McDonagh, B.D. MacCraith, I. Klimant, C. Krause, O.S. Wolfbeis, *Analyst*, **2000**, *127*, 1478-1483.
- [153] G.J. Mohr, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *386*, 1201-1214.
- [154] K. Waich, T. Mayr, I. Klimant, *Meas. Sci. Technol.*, **2007**, *18*, 3195-3201.
- [155] H. Xu, J.W. Aylott, R. Kopelman, *Analyst*, **2002**, *127*, 1471-1477.
- [156] D.B. Papkovsky, J. Olah, I.N. Kurochkin, *Sens. Actuat. B*, **1993**, *11*, 525-530.

Bartosz Kalota, Mikhail Tsvirko

Institute of Chemistry, Environmental Protection and Biotechnology, Jan Dlugosz University, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15, Poland;

e-mail: bartek.kalota@wp.pl; m.tsvirko@ajd.czyst.pl

Single, double and triple luminophore luminescent sensors technology (1): Materials and application

Abstract

In this review, characteristics of luminophores and polymer matrices the most often used in contemporary single, double and triple luminophore luminescent sensors was presented. Operation mechanisms and application of these sensors were discussed, as well.

Keywords: luminescent sensors; luminescence; technology; luminophores; polymer matrices