

Optische Sauerstoffsensorik und -bildung im Spurenbereich und mit Rekordansprechverhalten**

Stefan Nagl, Carlos Baleizão, Sergey M. Borisov, Michael Schäferling,
Mário N. Berberan-Santos und Otto S. Wolfbeis*

Sauerstoff ist eines der Schlüsselmoleküle auf der Erde. Er spielt eine unentbehrliche Rolle in der Atmosphäre, der Hydrosphäre, der Geosphäre und nicht zuletzt der Biosphäre.^[1] Viele physiologische Transformationen, chemische Reaktionen und (bio-)technologische Prozesse produzieren oder verbrauchen O₂, während anoxische Spezies, zahlreiche chemische Synthesen und Fertigungsvorschriften seine vollständige Abwesenheit verlangen. Seine extraterrestrische Anwesenheit lässt die Vermutung auf Leben in jener Form, die wir kennen, zu.^[2] Spurensauerstoffbestimmungen sind außerdem von Bedeutung in der Luft- und Weltraumforschung^[3] sowie aus Sicherheitsaspekten,^[4] da Sauerstofflecks Feuer und Explosionen verursachen und schädlich in Vorratskammern und verpackten Nahrungsmitteln sein können.^[5]

Gewöhnliche Spurensauerstoffsensoren arbeiten amperometrisch (Clark-Elektroden). Sie sind empfindlich und über einen großen Temperaturbereich anwendbar, aber schwierig zu miniaturisieren, invasiv und auf bestimmte Messpunkte beschränkt.^[6] Optische Sensoren können diese Einschränkungen überwinden. Ihre Funktion beruht meist auf der Lösung der langlebigen Lumineszenz von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Übergangsmetallkomplexen und Metalloporphyrinen.^[7] Diese werden gewöhnlich in inerte Polymermembranen eingebracht. Hochpermeable Matrices werden genutzt, um Spuren von O₂ zu

erkennen.^[8] Hier zeigen wir, dass eine bisher unerreichte Empfindlichkeit verbunden mit einer bisher ebenfalls unerreichten Helligkeit bei hohen Temperaturen erzielt werden kann, indem man die hocheffiziente Lösung der verzögerten Fluoreszenz des ellipsoidalen Fulleren C₇₀ in der Matrix einer hochpermeablen Polymermembran bestehend aus einem Organosilikat oder einer Ethylcellulose nutzt.

Wegen der großen Zahl an π-Elektronen liegen die elektronischen Zustände und Übergänge von C₇₀ im Grenzbereich zwischen einzelnen Molekülorbitalen und Bandstrukturen.^[9] Die Absorbanz von C₇₀ zeigt ein Maximum bei 470 nm ($\epsilon \approx 20\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) (Abbildung 1). Die Lumineszenz von C₇₀ ist in mehrerlei Hinsicht ungewöhnlich. Die Fluoreszenz findet aus zwei angeregten Singulettzuständen statt. Eine schwache sofortige Fluoreszenz ($\Phi_F: 0.05\%$, $\tau \approx 650\text{ ps}$)

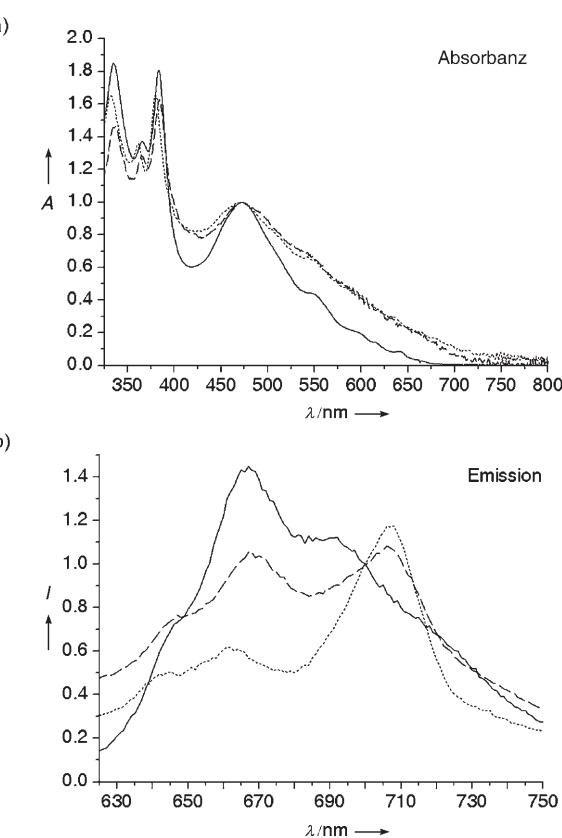


Abbildung 1. Spektrale Eigenschaften der Fullerene-dotierten Polymerfilme, die in dieser Studie untersucht wurden, und Vergleich mit den Spektren von C₇₀ in Toluol (—), Organosilikat (···) und Ethylcellulose (----). a) Absorbanz, normalisiert auf das Maximum bei 470 nm; b) Emissionspektren, normalisiert auf die Emission bei 700 nm ($\lambda_{\text{exc}}: 470\text{ nm}$).

[*] Dipl.-Chem. S. Nagl, Dr. S. M. Borisov, Dr. M. Schäferling,

Prof. O. S. Wolfbeis

Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik

Universität Regensburg

93040 Regensburg (Deutschland)

Fax: (+49) 941-943-4064

E-Mail: otto.wolfbeis@chemie.uni-regensburg.de

Homepage: <http://www.wolfbeis.de>

Dr. C. Baleizão, Prof. M. N. Berberan-Santos

Centro de Química-Física Molecular

Instituto Superior Técnico

1049-001 Lisboa (Portugal)

Homepage: <http://dequim.ist.utl.pt/docentes/2219>

[**] Wir danken Petra Suchomel (Herstellung von Organosilicaten), Dr.

Jürgen Baier (Singulett-sauerstoffmessungen) und Dr. Edith Schnell (AFM-Messungen) von der Universität Regensburg. Diese Arbeiten wurden unterstützt vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR, Deutschland), der Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal) und POCI 2010 (POCI/QUI/58535/2004). C.B. wurde durch ein Postdoc-Stipendium von der FCT unterstützt (SFRH/BPD/14561/2003).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

wird weit im roten Bereich beobachtet (hauptsächlich zwischen 650 und 725 nm). Eine sehr ausgeprägte Überlappung zwischen den Orbitalenergien und viele energetisch tiefliegende angeregte Zustände führen zu einer Quantenausbeute der Triplettbildung nahe eins (angegeben mit 0.994^[9b]). Mehrere schwache Phosphoreszenzbanden werden zwischen 750 und 950 nm beobachtet. Diese zeigen Lebensdauern zwischen 20 und 25 ms bei Raumtemperatur.^[9]

Lebensdauern von Triplettzuständen, die in dieser Größenordnung liegen oder sogar noch länger sind, werden bei vielen Molekülen beobachtet. Es ist bekannt, dass solche Triplettzustände effizient von molekularem Sauerstoff unter Bildung von Singuletsauerstoff gelöscht werden. Jedoch sind alle diese Verbindungen nur schwache Emitter. Im Unterschied dazu zeigt C₇₀ eine bemerkenswert starke, thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (VF) vom E-Typ. Ein Ansteigen der Temperatur führt zu einer stärkeren Kopplung zwischen angeregten Singulets und Triplets, bis schließlich die Triplettzustände im thermischen Gleichgewicht mit den Singulettzuständen sind. Eine außerordentlich hohe Quantenausbeute (Φ_{VF}) von ca. 8 % wird von C₇₀ bei Temperaturen von 150 °C und mehr erreicht, während Φ_{VF} bei 20 °C nur ca. 1 % beträgt.^[9b] C₇₀ zeigt auch Triplett-Triplett-Absorption im IR, die empfindlich gegenüber Sauerstoff ist.^[10]

Die höchsten O₂-Durchlässigkeiten werden von Silicat-polymeren erreicht. Aber in allen Berichten, in denen Sol-Gele mit nichtfunktionalisierten Fullerenen versetzt wurden, war das Fullerene partiell aggregiert und bildete lokal kleine Cluster.^[11] Diese zeigen aufgrund von Selbstlöschung stark verringerte Fluoreszenzintensitäten und -lebensdauern. Wir haben ein gleichartiges Verhalten von C₇₀ in Silicatmaterial beobachtet, sowohl in flächiger Form als auch in Nanopartikeln, konnten aber C₇₀ ohne signifikante Aggregation in einem organisch modifizierten Silicat lösen. Hierzu wurde ein Monomer verwendet, in dem eine Alkoxygruppe durch einen Phenylring ersetzt ist.^[11] Organosilicate (OS) sind weniger polar und deshalb kompatibler mit Fullerenen.^[12,13] Ethylcellulose (EC) ist eine ebenso hochpermeable Matrix für die Sauerstoffsensorik,^[14] und C₇₀ ist kompatibel mit diesem Membranmaterial. Das Ausbleiben signifikanter Aggregation wurde mit mehreren Methoden nachgewiesen^[15] und durch das Ausbleiben einer Verschiebung in den Absorptionsmaxima (Abbildung 1) sowie anhand der bestimmten VF-Lebensdauern (Abbildung 2) bestätigt.

Die Sauerstoffsensitivität wurde mithilfe bildgebender Fluoreszenzlebensdauermessungen in der Zeitdomäne im Wellenlängenbereich zwischen 650 und 710 nm untersucht.^[16] Es wurde eine Verzögerung von 1 μs nach Ende des Anregungspulses angewendet, welche nicht nur gestreutes Licht, sondern ebenso die sofortige Fluoreszenz von C₇₀ (die nicht durch Sauerstoff gelöscht wird) ausschließt. Um die Anwendbarkeit auf ortsaufgelöste Messungen zu belegen, wurde ein Sensorstreifen in eine speziell angefertigte Durchflusszelle eingebracht und die Lebensdauer der VF für jeden Pixel einzeln berechnet. Hierbei wurde ein ähnlicher Aufbau wie in Lit. [17] verwendet (Abbildung 2).

Die Lebensdauern der VF liegen bei >20 ms bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Sauerstoff und resultieren in einer extremen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff (Ab-

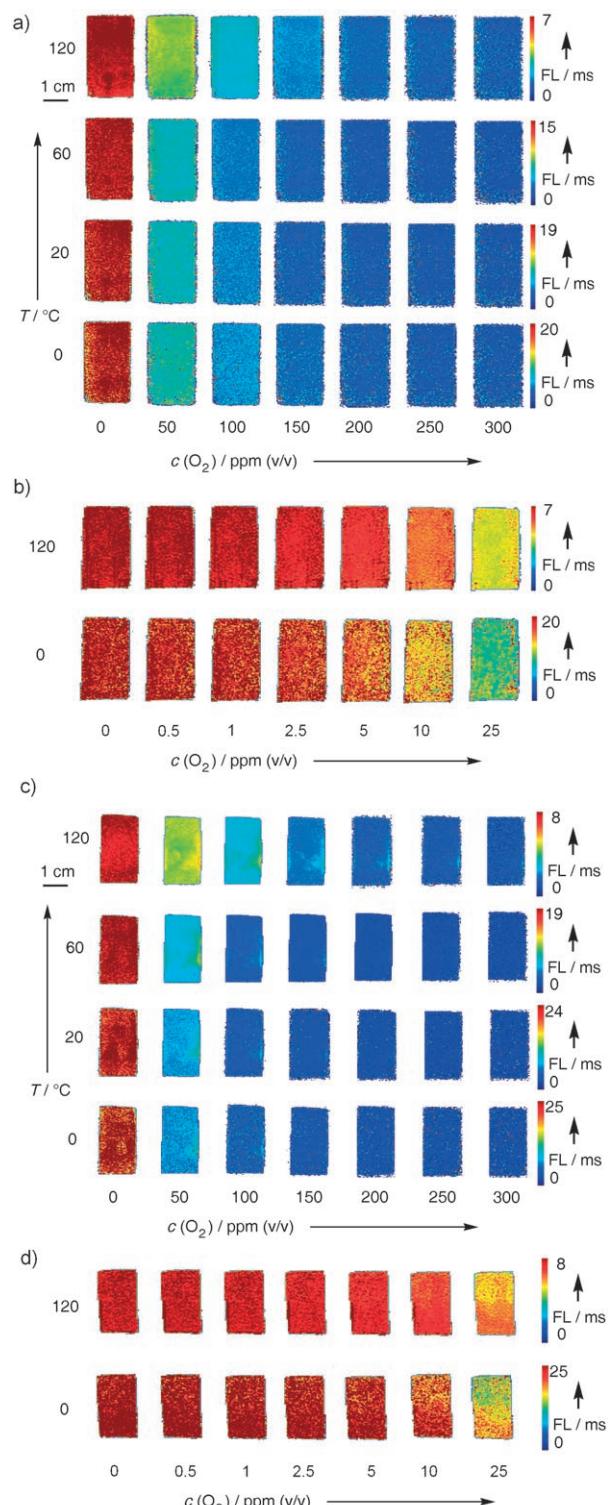


Abbildung 2. Pseudofarbdarstellung der Fluoreszenzlebensdauer (FL) von C₇₀ in Organosilikat (a,b) und in Ethylzellulose (c,d) zwischen 0 und 120 °C und für O₂-Konzentrationen von 0 bis 300 ppm in Stickstoff bei Umgebungsdruck (dunkelrot: maximale FL, dunkelblau: null). Die Abbildungen (b) und (d) zeigen exemplarische Messungen bei Sauerstoffkonzentrationen im unteren ppm-Bereich.

bildungen 2 und 3). Die Antwort setzt augenblicklich ein (<0.1 s). Die besten Anpassungen an den Verlauf der Stern-Volmer-Auftragungen wurden durch Anwendung des „Two-Site“-Löschenmodells erzielt.^[18] Die Fluoreszenz ist bei 120 °C am stärksten, und C_{70} zeigt noch immer VF-Lebensdauern von über 5 ms. Die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität ist demzufolge das Ergebnis der folgenden drei Einflüsse bei Temperaturerhöhung: 1) steigende Φ_{VF} , 2) geringer werdende Lebensdauer der VF, 3) steigende Stoßhäufigkeit von O_2 . Die Stern-Volmer-Konstanten sind nichtlinear von der Temperatur abhängig.

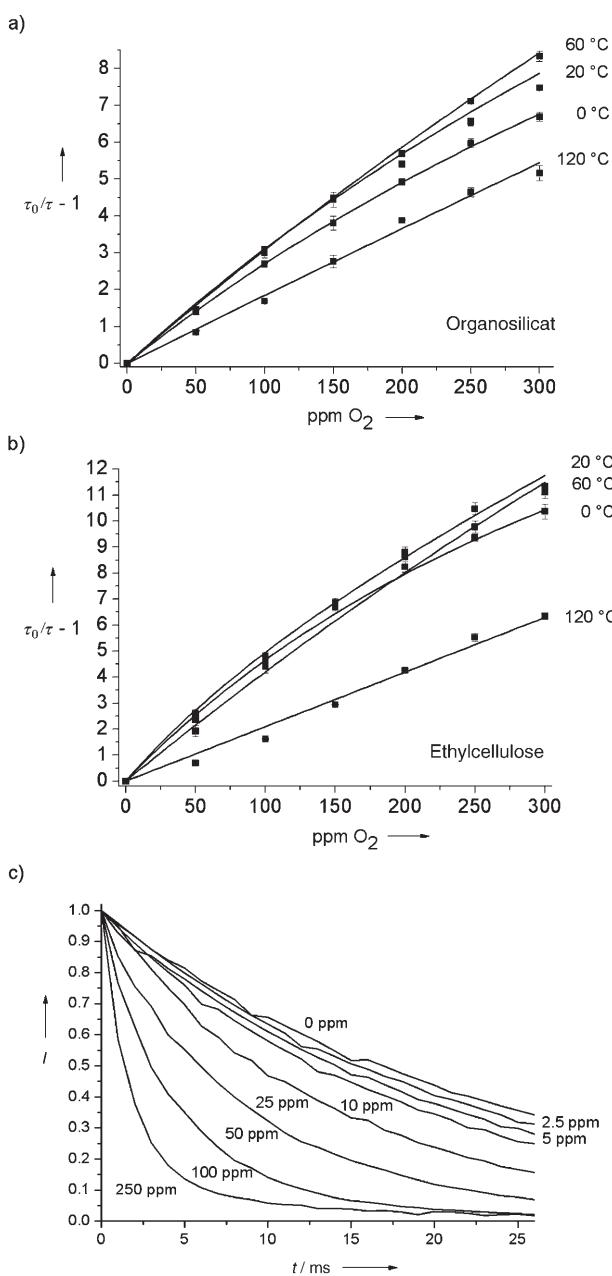


Abbildung 3. Stern-Volmer-Auftragungen auf Basis der Fluoreszenzlebensdauer bei unterschiedlichen Temperaturen für Fullerene-dotierte OS- (a) und EC-Membranen (b). c) Exemplarisches Zeitprofil für EC bei 20 °C (Werte wurden über die gesamte Fläche integriert).

Beide Systeme zeigen Stern-Volmer-Konstanten, die mehr als eine Größenordnung über denen derzeit gebräuchlicher Sonden liegen (Tabelle 1). Das Ansprechverhalten der hier vorgestellten Matrices ist viele hundert Mal vollständig reversibel und zeigte keine Änderung nach drei Monaten Aufbewahrung an Luft im Dunklen bei Raumtemperatur.

Tabelle 1: Stern-Volmer-Konstanten und Nachweisgrenzen für die Lösung der VF von C_{70} in OS und EC durch O_2 bei unterschiedlichen Temperaturen.^[a]

Sonde	T [°C]	K_{SVI} [mg(O_2) L ⁻¹] ⁻¹	Nachweisgrenze [$\mu\text{g}(\text{O}_2)$ L ⁻¹] ^[b,c]
C ₇₀ -OS	0	25.1	0.42
	20	28.4	0.37
	60	26.0	0.40
	120	15.1	0.67
C ₇₀ -EC	0	47.0	0.22
	20	52.9	0.20
	60	36.1	0.28
	120	16.9	0.60

[a] Nähere Angaben und ein Vergleich mit anderen gebräuchlichen Indikatoren finden sich in den Hintergrundinformationen. [b] Bei 1 % Lösung ($\tau/\tau_0=0.99$). [c] 1 μg O_2 pro Liter entspricht 62.5 nmol L⁻¹ oder 807 ppb (v/v) bei Atmosphärendruck.

Zusammenfassend wurde ein optischer Sauerstoffsensor vorgestellt, der besonders die Detektion von Sauerstoff bis in den ppb-Bereich und auch bei hohen Temperaturen ermöglicht. Das Funktionsprinzip beruht auf der Lösung der verzögerten Fluoreszenz des Fullerenes C_{70} in der Matrix eines geeigneten Polymers. Es ermöglicht zum ersten Mal die optische Erfassung und bildgebende Darstellung von ppb-Pegeln an Sauerstoff bei Atmosphärendruck und weist somit ein großes Anwendungspotenzial auf.

Experimentelles

C_{70} (> 98 %) wurde von Term USA bezogen, Toluol (99.7 %) und EC (49 % Ethylierung) von Sigma-Aldrich und N₂/O₂-Mischungen von Linde. OS wurde nach Lit. [11] hergestellt.

C_{70} -OS wurde durch Lösen von 0.5 mg C_{70} und 50 mg OS in 1 g Toluol hergestellt. Die Lösung wurde mit Ultraschall behandelt und 15 min auf 40 °C erhitzt. C_{70} -EC wurde durch Lösen von 0.5 mg C_{70} und 50 mg EC in 1 g Toluol und 15 min Röhren bei Raumtemperatur erhalten. Die viskosen Lösungen wurden in Form einer 120 μm dicken Schicht auf einer 100 μm dicken Polyester-Folie aufgetragen. Es wurde ein Beschichter von RK Print Coat Instruments verwendet. Die Lösungsmittel verdampften über Nacht, und es wurden Schichten von ca. 6 μm Dicke erhalten.

Die Lumineszenz wurde durch vier blaue LEDs angeregt (Luxeon V Star). Hierbei wurde ein Interferenzfilter verwendet, dessen Durchlässigkeit um 470 nm zentriert ist. FL-Bilder wurden mit einer Imagex-TGi-CCD-Kamera (Photonic Research Systems) erhalten. Für jede Sauerstoffkonzentration und Temperatur wurden jeweils drei Bilder aufgenommen und gemittelt.

Eingegangen am 13. September 2006,
veränderte Fassung am 30. November 2006
Online veröffentlicht am 26. Februar 2007

Stichwörter: Bildgebungsverfahren · Fullerene · Polymere · Sauerstoffsensoren · Zeitaufgelöste Fluoreszenz

- [1] a) E. G. Nisbet, N. H. Sleep, *Nature* **2001**, *409*, 1083–1091; b) J. F. Kasting, *Science* **1993**, *259*, 920–926; c) N. Nathan, B.-S. Adam, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2004**, *5*, 971–982.
- [2] C. Sagan, W. R. Thompson, R. Carlson, D. Gurnett, C. Hord, *Nature* **1993**, *365*, 715–721.
- [3] C. Seife, *Science* **2003**, *299*, 1971.
- [4] D. M. Denison, J. Ernsting, W. J. Tonkins, A. W. Cresswell, *Nature* **1968**, *218*, 1110–1113.
- [5] A. Mills, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1003–1011.
- [6] R. Ramamoothy, P. K. Dutta, S. A. Akbar, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 4271–4282.
- [7] J. N. Demas, B. A. DeGraff, P. B. Coleman, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 793A–800A.
- [8] F. Navarro-Viloslada, G. Orellana, M. C. Moreno-Bondi, T. Vick, M. Driver, G. Hildebrand, K. Liefelth, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5150–5156.
- [9] a) G. Orlandi, F. Negri, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 289–308, zit. Lit.; b) M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9391–9394.
- [10] Y. Amao, K. Asai, I. Okura, *Chem. Lett.* **1999**, 183–184.
- [11] G. Brusatin, P. Innocenzi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2001**, *22*, 189–204.
- [12] I. Klimant, F. Ruckruh, G. Liebsch, A. Stangelmayer, O. S. Wolfbeis, *Mikrochim. Acta* **1999**, *131*, 35–46.
- [13] M. Jaroniec, *Nature* **2006**, *442*, 638–640.
- [14] A. Apostolidis, I. Klimant, D. Andrzejewski, O. S. Wolfbeis, *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 325–331.
- [15] Siehe Hintergrundinformationen.
- [16] Z. Lin, M. Wu, M. Schäferling, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1767–1770; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1735–1738.
- [17] G. Liebsch, I. Klimant, B. Frank, G. Holst, O. S. Wolfbeis, *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 548–559.
- [18] J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1377–1380.