

REFERENCES

1. Opila R. L., Eng J. Jr. Thin films and interfaces in microelectronics: composition and chemistry as function of depth / Prog. Surf. Sci. 2002. Vol. 69. N 4. P. 125 – 163.
2. Podgornyi D. A., Smetyukhova T. N., Irzhak A. V. Determination of the thickness of ultrathin films by using Auger electron spectroscopy / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 8. P. 33 – 36 [in Russian].
3. Senoner M., Unger W. E. S. SIMS imaging of the nanoworld: applications in science and technology / J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. Vol. 27. N 7. P. 1050 – 1068.
4. Chu W. K., Liu J. R. Rutherford backscattering spectrometry: reminiscences and progresses / Mat. Chem. Phys. 1996. Vol. 46. N 2 – 3. P. 183 – 188.
5. Campos C. S. et al. Thickness determination of ultra-thin films on Si substrates by EPMA / Microchim. Acta. 2004. Vol. 145. N. 1 – 4. P. 13 – 17.
6. Procop M. et al. Electron probe microanalysis (EPMA) measurement of thin-film thickness in the nanometre range / Anal. bioanal. Chem. 2002. Vol. 374. N 4. P. 631 – 634.
7. Llovet X., Merlet C. Electron probe microanalysis of thin films and multilayers using the computer program XFILM / Microsc. Microanal. 2010. Vol. 16. N 1. P. 21 – 32.
8. Bakaleinikov L. A. et al. Depth profiling of semiconductor structures by X-ray microanalysis using the electron probe energy variation technique / Semiconductors. 2009. Vol. 43. N 4. P. 544 – 549.
9. Popova T. B. et al. Electron probe microanalysis of heterostructures with nanolayers / Semiconductors. 2011. Vol. 45. N 2. P. 260 – 264.
10. Gavrilenko V. P. et al. Electron probe measurements of oxide film thickness on silicon surfaces / Measur. Tech. 2015. Vol. 58. N 9. P. 953 – 957.
11. Tsuji K. Grazing-exit electron probe X-ray microanalysis (GE-EPMA): Fundamental and applications / Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2005. Vol. 60. N. 11. P. 1381 – 1391.
12. Wendt M., Krajewski T., Bimberg R. Detection of thin surface films by electron beam microanalysis. A comparison between wavelength-dispersive and energy-dispersive microprobes / Physica Status Solidi (A). 1976. Vol. 36. N 1. P. 253 – 261.
13. Pouchou J. L., Pichoir F., Boivin D. Further improvements in quantitation procedures for X-ray microanalysis / Proceedings of the XII International Symposium on X-Ray Optics and Microanalysis. 1990. P. 52 – 59.
14. Wendt M. Electron probe microanalysis of thin films at variable angle of incidence / Fresenius J. Anal. Chem. 1991. Vol. 340. P. 193 – 196.
15. Joy D. C. Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis. — N.Y.: Oxford Univ. Press, 1995. — 216 p.
16. Reimer L., Krefting E. R. The effect of scattering models on the result of Monte-Carlo calculations / Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy: proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, October 1 – 3, 1975. — US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards: for sale by the Supt. of Docs., US Govt. Print. Off., 1976. N 460. P. 45 – 60.
17. Llovet X. et al. Cross sections for inner-shell ionization by electron impact / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. Vol. 43. N 1. P. 013102 – 013105.

УДК 543.07,543.08

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ, НЕВОДНЫХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕДАХ¹

© Н. К. Зайцев², А. А. Жаров³, П. В. Мельников², А. Е. Кожухова²*Статья поступила 13 января 2017 г.*

В настоящее время амперометрический метод определения кислорода, использующий электрод Кларка, уверенно вытесняется оптическим, основанным на тушении фосфоресценции красителя молекулярным кислородом, которое преобразуется в значение концентрации по методу градуировочного графика. «Эксперт-009» — первый отечественный серийный анализатор, использующий данный принцип, внесен в Государственный реестр средств измерений в марте 2016 г. Чувствительным элементом датчика является полимерная пленка с распределенным в ней красителем — металлокомплексом фторзамещенного порфирина. Поскольку в процессе измерения образуется высоко химически активный синглетный кислород, материал матрицы должен быть устойчивым к его воздействию. В настоящей работе нами исследована возможность применения в качестве такого материала полигексафторпропилен (ПГФП). Для созданного датчика определены метрологические характеристики: показатель точности при изотермическом измерении при температуре 25,0 °C не превышает 5 %, а для измерений в температурном интервале 5 – 35 °C — 8 %.

Ключевые слова: полигексафторпропилен; перфторированный материал; растворенный кислород; тушение фосфоресценции; определение.

Определение кислорода в различных жидких и газовых средах имеет жизненно важное значение для мно-

гих отраслей экономики, в том числе, химической промышленности, тепловой энергетики, авиации, рыбного хозяйства, а также для очистки сточных вод. Традиционно растворенный кислород (РК) в воде определяют йодометрическим титрованием по Винклеру [1, 2] и электрохимическим методом с использованием амперометрического датчика Кларка [3]. Эти мето-

¹ Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания, код проекта № 3987.

² Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия; e-mail: melnikovsoft@mail.ru

³ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.

ды имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих круг анализируемых объектов, и часто не способны обеспечить получение достоверных результатов из-за наличия различных мешающих факторов: влияния окислителей, восстановителей, взвешенных и окрашенных веществ [4], а также практически непригодны для оперативного анализа неводных или агрессивных газовых сред.

Метод, основанный на тушении молекулярным кислородом фосфоресценции молекулы-индикатора, лишен указанных недостатков и позволяет определять РК в широком диапазоне концентраций [5–7]. Оптический датчик обладает высокой селективностью (отсутствует мешающее влияние матрицы раствора), не отравляется сероводородом и другими серосодержащими соединениями. Измерение можно проводить, например, непосредственно в аэротенке [8]. Чувствительный элемент такого датчика невосприимчив к давлению, и кроме того, кислород не расходуется в процессе измерения.

Впервые в России создан серийно выпускаемый анализатор РК в воде с оптическим датчиком «Эксперт-009» (ООО «Эконикс-Эксперт», РФ), успешно прошедший испытания в целях утверждения типа средства измерения (СИ): Свидетельство об утвержде-

нии типа средств измерений RU.C.31.083.A № 61711, номер СИ в госреестре 63403-16.

Однако при анализе ряда объектов материал датчика должен удовлетворять повышенным требованиям, помимо устойчивости к воздействию образующегося в процессе измерения синглетного кислорода, например, при анализе неводных (керосин) или газовых сред с парами углеводородов. Перфторированные полимеры обладают как прекрасной химической стойкостью, так и хорошей газопроницаемостью, поэтому являются одними из перспективных материалов для оптических датчиков специального назначения. В настоящее время известен целый ряд довольно дорогих коммерчески доступных полимеров, таких как Teflon™ AF и Hyflon® AD, производимых зарубежными компаниями. В настоящей работе мы опробовали ПГФП, синтезированный согласно методике [9]. Стоимость полученного полимера в несколько раз ниже, чем зарубежных аналогов, а газотранспортные свойства сопоставимы с ними [10].

Данный полимер является полностью фторированным аналогом полипропилена, поэтому обладает необходимой химической стабильностью — устойчив к воздействию как кислот, так и синглетного кислорода. Кроме того, он растворяется лишь в перфторированных растворителях, что потенциально позволяет проводить измерения напрямую в неводных средах.

Принцип работы оптического анализатора.

Чувствительным элементом датчика является полимерная пленка с равномерно распределенным в ней красителем — металлокомплексом 5,10,15,20-тетракис-(2,3,4,5,6-пентафторфенил) порфирина с Pt ($\text{Pt-TPP}(\text{F}_5)_4$) — для измерений в широком диапазоне концентраций кислорода и Pd ($\text{Pd-TPP}(\text{F}_5)_4$) — для определения его низких (менее 4 мг/дм³) концентраций (рис. 1).

На рис. 2 представлена упрощенная диаграмма Яблонского, показывающая основные энергетические переходы в процессе измерения.

Последовательность стадий следующая:

- 1) возбуждение молекулы индикатора светом (переход $S_0 \rightarrow S_1$);
- 2) внутримолекулярный безызлучательный переход $S_1 \rightarrow T_1$;

3) переход молекулы красителя в основное состояние одним из двух способов:

путем фосфоресценции при отсутствии кислорода ($T_1 \rightarrow S_0$);

посредством передачи энергии молекуле кислорода (тушение фосфоресценции), сопровождающейся ее переходом в синглетное состояние ($^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$).

Чем больше содержание кислорода, тем сильнее тушение фосфоресценции красителя и тем меньше время жизни его возбужденного состояния, которое анализатор пересчитывает в значение концентрации. Дан-

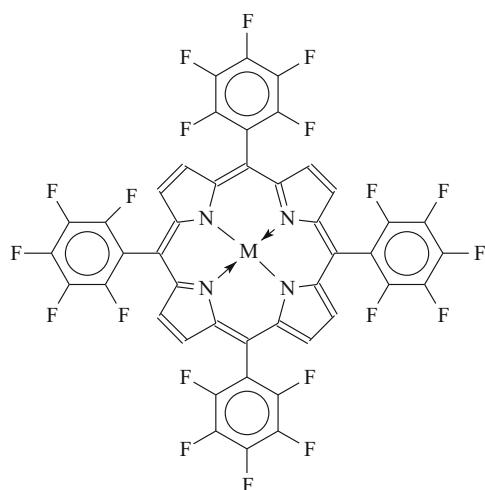


Рис. 1. Фосфоресцирующий краситель — металлокомплекс порфирина $\text{M-TPP}(\text{F}_5)_4$, где М — Pt, Pd

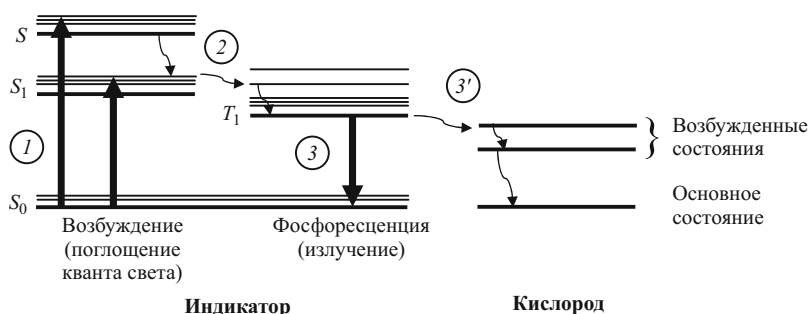


Рис. 2. Упрощенная диаграмма Яблонского и основные энергетические переходы в процессе измерения

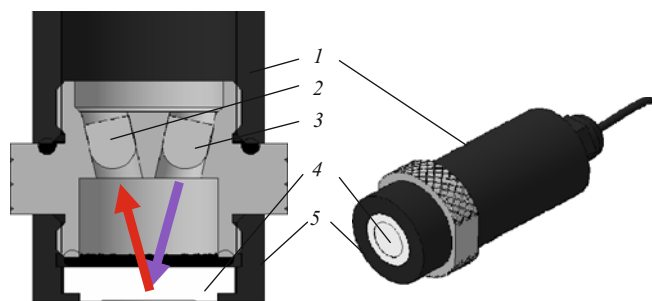


Рис. 3. Оптический датчик ДКТП-03 для определения растворенного кислорода

ный метод является высокоселективным благодаря уникальным свойствам молекулы кислорода, находящейся в триплетном основном состоянии.

Основными параметрами при оптическом определении кислорода являются интенсивность фосфоресценции (I) и время жизни возбужденного состояния красителя (τ). Они связаны с концентрацией кислорода известным уравнением Штерна – Фольмера, с помощью которого можно рассчитать концентрацию тушителя:

$$I_0/I = 1 + K_{S-V}[O_2] \quad \text{или} \quad \tau_0/\tau = 1 + K_{S-V}[O_2], \quad (1)$$

$$[O_2] = (\tau_0/\tau - 1)/(k_q\tau_0), \quad (2)$$

где I_0 и τ_0 — интенсивность и время жизни в отсутствие кислорода; $K_{S-V} = k_q\tau_0$ — константа тушения (константа Штерна – Фольмера); k_q — бимолекулярная константа скорости тушения.

Фотодеградация красителя приводит к постепенному уменьшению интенсивности, поэтому обычно измеряют время жизни τ . Его удобно рассчитать по величине сдвига фазы модулированного излучения [8]:

$$\tau = \text{tg } \varphi / (2\pi f), \quad (3)$$

где f — частота модуляции, φ — фаза сигнала модуляции.

Зависимость концентрации кислорода и времени жизни возбужденного состояния красителя от температуры учитывается при выдаче окончательного результата.

Экспериментальная часть. Созданный анализатор «Эксперт-009» состоит из компактного датчика (рис. 3) и измерительного преобразователя (ИП). В корпусе 1 расположены источник света 3 и фотоприемник 2. Сменная насадка 4 с красителем, распределенным в полимерной матрице, фиксируется колпачком 5. Встроенный термометр сопротивления типа Pt1000 (не показан на рисунке) используется для коррекции показаний.

Для исследования свойств датчика на основе ПГФП нами была создана специализированная установка, схема которой представлена на рис. 4. Оптический датчик 1 с чувствительным элементом закреплён

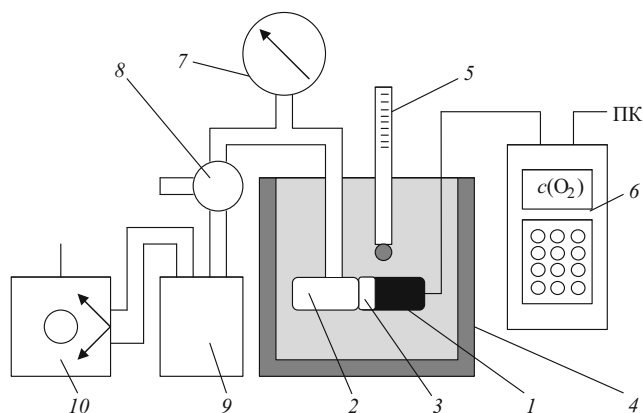


Рис. 4. Схема установки для исследования датчиков

в герметичной камере 2 с помощью специального фиксирующего элемента 3. Собранный блок помещен в жидкостной термостат 4 (тип ТЖ модификации ТС-01 (100) с точностью поддержания температуры $\pm 0,1$ °С) и контрольным термометром 5 (термометр цифровой малогабаритный ТЦМ-9410/М2, диапазон измерения от -50 до $+200$ °С). Показания анализатора отображаются на дисплее ИП 6 и передаются на ПК. Камера 2 соединена газовой магистралью с поверенным образцовым вакуумметром 7 (тип ВО 1227, класс точности 0,25) и через трехходовой кран 8 — с буферной емкостью 9 и масляным вакууммным насосом 10 (марки НВР 4,5D).

Данная установка позволяет задавать давление в системе в интервале от атмосферного ($P_{\text{атм}}$) до вакуума 1 ат, т.е. до $P = P_{\text{атм}} - 98,0665$ кПа с погрешностью не более 0,250 кПа (1,9 мм рт. ст.). Парциальное давление кислорода при этом определяли, учитывая его процентное содержание в воздухе (20,9476 % об.). Измерения при остаточном давлении вакуумного насоса, по паспорту — $2 \cdot 10^{-3}$ кПа ($1,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), принимали в качестве показаний датчика в бескислородной среде.

При необходимости внутренний объем установки может быть заполнен поверочной газовой смесью (ПГС-ГСО с погрешностью аттестации не более $\pm 0,15$ %), в этом случае вакуумный насос не используется, а парциальное давление кислорода определяется объемным соотношением газов в используемой смеси.

При определении времени отклика в водных растворах использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709–72), продуваемую микрокомпрессором (АЭН-2, производительность — не менее 20 дм³/ч) и дистиллированную воду с добавлением 80 г/дм³ сульфата натрия (ГОСТ 195–77, квалификации ч). Для измерения атмосферного давления использовали барометранероид контрольный М-67, диапазон измерений — от 80 до 106,67 кПа, погрешность — $\pm 0,11$ кПа.

Градуировочные зависимости для различных температур в координатах Штерна – Фольмера приведены на рис. 5. Наблюдается типичная для полимерных сред нелинейность, которая связана с неоднород-

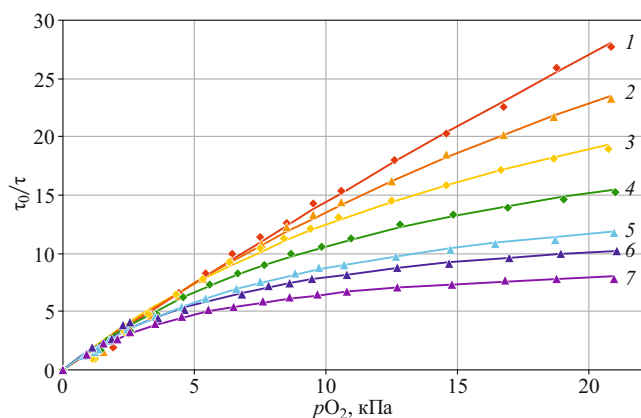


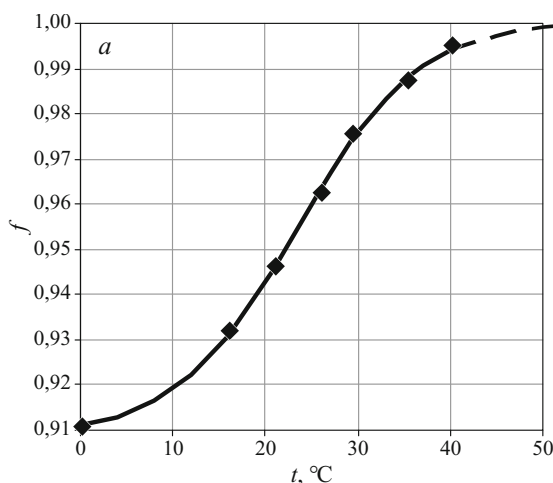
Рис. 5. Градуировочные зависимости в координатах Штерна – Фольмера для определения кислорода датчиком Pt-TRP(F₅)₄ в ПГФП при различных температурах (°C): 1 — 40,3; 2 — 35,4; 3 — 29,5; 4 — 26,1; 5 — 21,1; 6 — 16,2; 7 — 0,2

ностью упаковки полимерных цепей [11]. Полученные результаты для всех исследованных температур хорошо описываются уравнением так называемой двуцентровой модели, предполагающей наличие двух сортов молекул индикатора, имеющих различную доступность для тушителя [12, 13]:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = \left(\frac{f}{1 + K_{S-V1}[O_2]} + \frac{1-f}{1 + K_{S-V2}[O_2]} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где K_{S-V1} и K_{S-V2} — константы тушения для первого и второго сорта молекул; f — доля первого сорта в общей интенсивности. Как правило, константа K_{S-V2} на несколько порядков величины меньше K_{S-V1} , поэтому ею можно пренебречь, считая равной 0. Получаем:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = \left(\frac{f}{1 + K_{S-V1}[O_2]} + \frac{1-f}{1 + 0[O_2]} \right)^{-1} =$$



$$= \left(\frac{f}{1 + K_{S-V1}[O_2]} + 1 - f \right)^{-1}. \quad (5)$$

Стоит отметить, что степень нелинейности уменьшается с ростом температуры, и при 40 °C наблюдается уже практически прямая зависимость, удовлетворительно описываемая и уравнением (1). Из анализа найденных параметров уравнения (5) для различных температур следует, что причина наблюдаемых трансформаций — увеличение доли доступных для тушителя молекул красителя f (рис. 6, а).

При этом температурная зависимость константы скорости деактивации возбужденного состояния красителя в отсутствие тушителя $k_0 = 1/\tau_0$ в аррениусовских координатах является линейной (рис. 6, б). Для материала, применяющегося в штатных датчиках определения РК, доля f остается постоянной. По-видимому, наблюдаемое поведение связано с аморфным строением ПГФП. С ростом температуры увеличивается подвижность полимерных цепей, и кислород может проникнуть к большему числу молекул красителя. В серийном датчике используется кристаллический полимер, и поскольку большая часть отрезанных от тушителя молекул скрыта в кристаллических областях, доля f практически не зависит от температуры. Стоит также отметить, что даже при 0 °C доля доступных для кислорода центров больше 91 %, в то время как для материала штатного датчика она составляла 86 – 88 %, что можно связать с большей кислородной проницаемостью ПГФП. Зависимость параметра f от температуры требует учета в процедуре термокомпенсации показаний анализатора.

На рис. 7 для сравнения приведены градуировочные зависимости, полученные с использованием ПГС-ГСО с различным соотношением O₂:N₂, для датчика из ПГФП и штатного датчика оптического анализатора РК «Эксперт-009» при 23 °C. Видно, что в сравнении со штатным датчик из ПГФП характеризуется значительной кривизной градуировочной зависи-

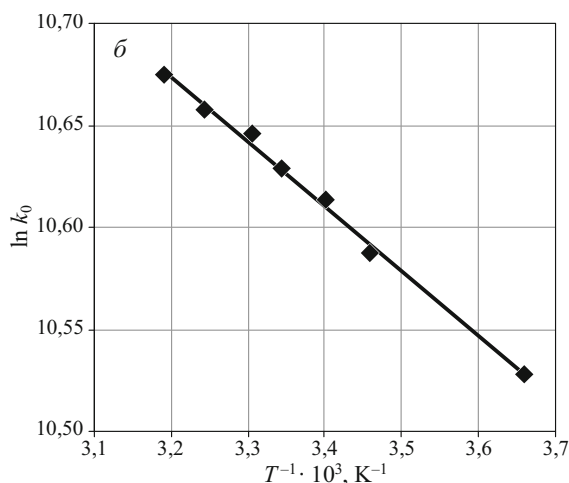


Рис. 6. Температурные зависимости доли активных центров f (а) и скорости деактивации возбужденного состояния красителя в отсутствие кислорода в аррениусовских координатах (б)

мости, что можно объяснить большей растворимостью кислорода в перфторированной матрице и, как следствие, большей доступностью молекул красителя для тушителя. При содержании кислорода $>10\%$ об. средние угловые коэффициенты обеих зависимостей близки, но при содержании $<10\%$ об. наклон зависимости для ПГФП возрастает более чем в два раза, что говорит о значительном увеличении чувствительности в этой области концентраций.

Для проверки устойчивости материала датчика к воздействию органических растворителей чувствительный элемент из ПГФП погружали в хлороформ, ацетон, толуол, керосин. Набухание полимерной матрицы может приводить к вымыванию красителя, изменению градуировочной зависимости или выходу датчика из строя, однако даже после двух недель непрерывного контакта миграция красителя в раствор не наблюдалась. Изучили также взаимодействие материала с водой: краевой угол смачивания θ составляет $\sim 120^\circ$, что на 10° больше, чем у фторопласта, т.е. поверхность чувствительного элемента является крайне гидрофобной.

Одним из важных показателей для датчика является его время отклика на изменение концентрации. Измерили время установления стабильных показаний при переходе от воздуха к бескислородной среде (продувка газообразным азотом) и при обратном процессе. Аналогичный опыт провели и в водных растворах, используя дистиллированную воду, продуваемую микрокомпрессором, и дистиллированную воду с добавлением сульфита натрия (концентрация 80 г/дм^3) соответственно. Во всех экспериментах отклик на внешнее воздействие был практически мгновенным, время установления стабильных показаний (с точностью не хуже 5%) для газовых сред составило $\sim 30\text{ с}$, для водных — чуть более минуты. Увеличение времени для конденсированной среды можно объяснить меньшей по сравнению с газовой фазой скоростью диффузии кислорода в раствор.

В соответствии с РМГ-61 [14] оценили показатель точности. Использовали три различных датчика. Всего было выполнено $M = 7$ серий, в каждой из которых для каждого датчика проводили по $N = 10$ измерений для каждого из образцов. При изотермическом измерении при температуре $25,0^\circ\text{C}$ показатель точности не превышает 5% , а для измерений в температурном интервале $5 - 35^\circ\text{C}$ — 8% . В области концентраций $<10\%$ об. для газовой фазы (эквивалентно $4 - 5\text{ мг/дм}^3$ РК в воде) точность не превышает $2,5\%$.

Таким образом, чувствительный элемент оптического датчика кислорода можно изготавливать из ПГФП, что значительно расширяет область возможного применения анализатора «Эксперт-009». Датчик из ПГФП устойчив к воздействию органических растворителей и их паров, что позволяет оперативно определять кислород в неводных средах.

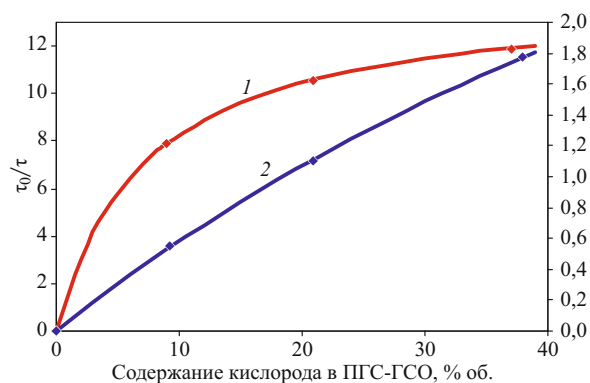


Рис. 7. Изотермические градуировочные зависимости в координатах Штерна – Фольмера для определения кислорода датчиком из ПГФП (1, левая ось) и штатного датчика (2, правая ось) оптического анализатора РК «Эксперт-009» ($t = 23^\circ\text{C}$)

К недостаткам можно отнести зависимость доли доступных для тушителя молекул красителя f от температуры, однако она может быть учтена при выдаче окончательного результата, поскольку является воспроизводимой.

Несомненным преимуществом датчика из ПГФП является повышенная чувствительность при концентрациях ниже 4 мг/дм^3 (для водных сред). Для ряда отраслей экономики, например тепловой энергетики, очень важно контролировать именно пониженное содержание РК в технологических водах, поэтому, учитывая устойчивость чувствительного элемента к отравлению, датчик на базе ПГФП может стать надежным инструментом для решения подобных задач.

Стоит также отметить низкие эксплуатационные требования для чувствительного элемента. Он является твердотельным, из-за чего нет необходимости защиты очень нежной и тонкой мембраны, как у датчика Кларка, а ввиду отсутствия жидкого электролита датчик можно транспортировать и хранить в условиях отрицательных температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. ПНД Ф 14.1:2.101–97. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом.
2. ИСО 5813:2012. Качество воды. Определение содержания растворенного кислорода. Йодометрический метод.
3. ИСО 5814:2012. Качество воды. Определение растворенного кислорода. Электрохимический метод с применением зонда.
4. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974. С. 45 – 54.
5. McDonagh C., Burke C. S., MacCraith B. D. Optical Chemical Sensors / Chem. Rev. 2008. Vol. 108. N 2. P. 400 – 422.
6. Quaranta M., Borisov S. M., Klimant I. Indicators for optical oxygen sensors / Bioanal. Rev. 2012. Vol. 4. N 2. P. 115 – 157.
7. Wang X.-D., Wolfbeis O. S. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications / Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 3666 – 3761.
8. Weiwei Feng, Na Zhou, Lingxin Chen, Bowei Li. An optical sensor for monitoring of dissolved oxygen based on phase detection / J. Opt. 2013. Vol. 15. N 5. P. 055502.

9. Жаров А. А., Гузяева И. А. Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях / Изв. РАН. Серия химическая. 2010. № 6. С. 1199 – 1205.
10. Belov N. A., Zharov A. A., Shashkin A. V., et al. Gas transport and free volume in hexafluoropropylene polymers / J. Membrane Sci. 2011. Vol. 383. P. 70 – 77.
11. Carraway E. R., Demas J. N., DeGraff B. A. Luminescence quenching mechanism for microheterogeneous systems / Anal. Chem. 1991. Vol. 63. N 4. P. 332 – 336.
12. Carraway E. R., Demas J. N., DeGraff B. A. Luminescence Quenching Mechanism for Microheterogeneous Systems / Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 332 – 336.
13. Carraway E. R., Demas J. N., DeGraff B. A., Bacon J. R. Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes / Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 337 – 342.
14. PMГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

UDC 543.07,543.08

RAPID PROCEDURE FOR MEASURING OXYGEN CONCENTRATION IN AQUEOUS, NON-AQUEOUS AND GASEOUS MEDIA

© N. K. Zaitsev, A. A. Zharov, P. V. Melnikov, and A. E. Kozhuhova

Submitted January 13, 2017.

At present, the amperometric determination of oxygen concentration using the Clarke electrode is surely replaced by an optical method based on dye phosphorescence quenching by molecular oxygen with subsequent conversion of the lifetime of the excited state into the concentration value using a calibration curve. The first domestic serial analyzer “Expert-009” based on the aforementioned principle was included in the State Register of Measuring Instruments in March 2016. The sensitive element of the sensor is a polymer film with a dye (fluorine-substituted porphyrin metallocomplex) distributed therein. The matrix material should be resistant to highly active singlet oxygen formed during measurements. Here, we study a possibility of using polyhexafluoropropylene (PHFP) as a matrix material. The metrological characteristics of the sensor are determined: the accuracy figures do not exceed 5% and 8% for isothermal measurements (25.0°C), and for the measurements within a temperature range of 5 – 35°C, respectively.

Keywords: polyhexafluoropropylene; perfluorinated material; dissolved oxygen; phosphorescence quenching; optical sensing of oxygen.

REFERENCES

1. PND F 14.1:2.101–97. Iodometric methods of measurement of the mass concentration of dissolved oxygen in samples of natural and treated wastewater [in Russian].
2. ISO 5813:2012. Water quality. Determination of dissolved oxygen. Iodometric method [in Russian].
3. ISO 5814:2012. Water quality. Determination of dissolved oxygen. Electrochemical probe method [in Russian].
4. Lur'e Yu. Yu., Rybnikova A. I. Chemical analysis of industrial wastewater. — Moscow: Khimiya, 1974. P. 45 – 54 [in Russian].
5. McDonagh C., Burke C. S., MacCraith B. D. Optical Chemical Sensors / Chem. Rev. 2008. Vol. 108. N 2. P. 400 – 422.
6. Quaranta M., Borisov S. M., Klimant I. Indicators for optical oxygen sensors / Bioanal. Rev. 2012. Vol. 4. N 2. P. 115 – 157.
7. Wang X.-D., Wolfbeis O. S. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications / Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 3666 – 3761.
8. Weiwei Feng, Na Zhou, Lingxin Chen, Bowei Li. An optical sensor for monitoring of dissolved oxygen based on phase detection / J. Opt. 2013. Vol. 15. N 5. P. 055502.
9. Zharov A. A., Guzyaeva I. A. Kinetics and mechanism of thermal polymerization of hexafluoropropylene under high pressures / Rus. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. N 6. P. 1225 – 1231.
10. Belov N. A., Zharov A. A., Shashkin A. V., et al. Gas transport and free volume in hexafluoropropylene polymers / J. Membrane Sci. 2011. Vol. 383. P. 70 – 77.
11. Carraway E. R., Demas J. N., DeGraff B. A. Luminescence quenching mechanism for microheterogeneous systems / Anal. Chem. 1991. Vol. 63. N 4. P. 332 – 336.
12. Carraway E. R., Demas J. N., DeGraff B. A. Luminescence Quenching Mechanism for Microheterogeneous Systems / Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 332 – 336.
13. Carraway E. R., Demas J. N., DeGraff B. A., Bacon J. R. Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes / Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 337 – 342.
14. RMG 61–2010 GSI. Indicators of accuracy, correctness, precision of quantitative chemical analysis techniques. Methods of evaluation [in Russian].