

Я.П. ЛАЗОРЕНКО, В.О. СОКОЛОВ, С.В. КРИВЕЦЬ, С.О. МАМІЛОВ

Інститут магнетизму ім. В.Г. Бар'ятара НАН України

(Бул'вар. Акад. Вернадського, 36-б, Київ 03142, Україна; e-mail: lazorenko85@gmail.com)

ВІДГУК ІНТЕНСИВНОСТІ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ ПЛІВОК ПІРОГЕННОГО ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ 7-ГІДРОКСИ-4-МЕТИЛКУМАРИНОМ НА МІКРОКОНЦЕНТРАЦІЇ АЦЕТОНУ В ПОВІТРІ

УДК 538.9, 543.4

В роботі досліджено спектрально-флуоресцентні властивості барвника 7-гідрокси-4-метилкумарину (Сон4), розчиненого в етанолі та іммобілізованого в сорбенті – пірогенному діоксиді кремнію (аеросилі А-380), у формі плівок і їх зміни при взаємодії з молекулами ацетону. Визначено залежності зміни інтенсивності флуоресценції таких плівкових зразків від концентрацій ацетону та етанолу в повітрі в діапазоні 3–15 ppm. Отримані результати вказують на можливість застосування досліджуваних плівок для сенсорного визначення концентрації ацетону в повітрі селективно стосовно простих спиртів (етанолу), зокрема, для неінвазивної діагностики діабету шляхом аналізу видихуваного людиною повітря.

Ключові слова: адсорбція, ацетон, кумаринові барвники, оптичний хімічний сенсор, флуоресценція.

1. Вступ

Ацетон – це летка органічна сполука, полярний апротонний розчинник, який широко використовується в промисловому виробництві та побуті. У разі витоку ацетон становить небезпеку вибуху та отруєння [1]. Крім того, ацетон є важливим метаболітом-біомаркером, який характеризує вуглеводневий та ліпідний обмін організму. Підвищення концентрації ендогенного ацетону, що видихається, вище 1,8 ppm (parts-per-million) спостерігається при цукровому діабеті 1 типу, серцево-судинних та деяких інших патологіях, тоді як у

здорових людей норма становить від 0,3 до 0,9 ppm [2]. Перевага методу діагностики за допомогою аналізу видихуваного повітря полягає в тому, що він неінвазивний і дозволяє виявити захворювання на ранній стадії. Крім того, визначення кетонів у крові використовується для контролю кетогенної дієти, яка все частіше застосовується при комплексному лікуванні епілепсії, раку та деяких інших захворювань [3]. Враховуючи високу кореляцію концентрації молекул летких кетонів, зокрема ацетону, в кровоносному руслі та в альвеолярному повітрі [3, 4], перехід на неінвазивне визначення ацетону у повітрі, що видихається, становить великий інтерес.

Наявні методи визначення низьких концентрацій ацетону у видихуваному повітрі, такі як газова хроматографія та мас-спектрометрія [5, 6], мають високу чутливість, вибірковість і точність, але не набули широкого застосування в медичній діагностиці через високу вартість приладів, складність обслуговування тощо. Тому актуальним є

Цитування: Лазоренко Я.П., Соколов В.О., Кривець С.В., Мамілов С.О. Відгук інтенсивності флуоресценції плівок пірогенного діоксиду кремнію з іммобілізованим 7-гідрокси-4-метилкумарином на мікроконцентрації ацетону в повітрі. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 4, 236 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

створення портативних і недорогих сенсорних пристроїв для визначення низької концентрації ацетону в повітрі, що видихається. Такі датчики, окрім здатності визначати низькі концентрації порядку 1 ppm, повинні мати високу селективність до ацетону, оскільки у видихуваному людиною повітрі, окрім азоту, кисню, вуглекислого газу та аргону, присутні у слідових кількостях понад 3000 різних летких хімічних сполук [7].

Флуоресцентні датчики складають один із напрямків, що використовуються для визначення мікроконцентрацій речовин. Вони мають багато переваг: це – висока чутливість, швидка реакція, низька вартість, простота експлуатації та виготовлення. В той самий час, фізичні механізми дії чутливих елементів таких сенсорів дозволяють досягти високої селективності до аналіту [6, 8, 9]. Крім того, можливість функціонування при кімнатній температурі, на відміну від термокаталітичних і металооксидних сенсорів, значно підвищує їх стабільність і термін служби.

Флуоресцентні датчики, виготовлені з плівки або шару пористих частинок сорбенту, функціоналізованих молекулами флуорофора, чутливими до потрібного аналіту, можуть відповідати вимогам для виявлення низьких концентрацій летких молекул у повітрі [10–13]. При взаємодії з молекулами аналіту, залежно від фізичних механізмів може спостерігатися як зсув спектра, так і гасіння або збільшення інтенсивності флуоресценції, величина якої відповідає концентрації молекул. Наприклад, у роботі [8] досліджувалась флуоресценція легованих азотом вуглецевих точок, нанесених на целюлозний папір. Коли плівка взаємодіяла з ацетоном у концентрації 0,5–150 ммоль/л, гасіння флуоресценції відбувалося з лінійною кореляцією між величиною гасіння флуоресценції та концентрацією аналіту. Межа виявлення оцінювалася як 0,5 ммоль/л. Механізм гасіння флуоресценції пояснювався ефектом внутрішнього фільтра.

У роботі [9] досліджувалась флуоресценція плівок силікагелю з флуорофором непланарною борганічною похідною модифікованою моноімідом перилену (PMI-BQ), іммобілізованим методом краплинного покриття. Плівки показали сенсорну чутливість до наявності ацетону в повітрі, яка вимірювалася за величиною гасіння флуоресценції. В діапазоні концентрацій 50–260 ppm, гасіння флуоресценції мало лінійну кореляцію з концентрацією

ацетону. Межа виявлення становила 50 ppm. Час відгуку при концентрації 2600 ppm становив 2 с, а час відновлення на чистому повітрі становив 10 с. Такі плівки також мали чутливість до парів похідних ацетону, таких як трипероксид триацетону та дипероксид діацетону.

Похідні кумарину також використовуються для створення флуоресцентних сенсорних матеріалів і зондів [14–16]. Наприклад, у роботі [17] досліджувалося гасіння флуоресценції у розчині флуоресцентного барвника 3-метил-7-гідроксиду кумарину (C4) у метанолі з концентрацією $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л у присутності ацетону. Зниження інтенсивності флуоресценції було пропорційне концентрації ацетону в розчині та моделювалося співвідношенням Штерна–Фольмера для динамічного гасіння флуоресценції,

$$\frac{I_f^0}{I_f} = 1 + k_q \tau_0 \cdot Q, \quad (1)$$

де I_f^0 – це інтенсивність флуоресценції без гасника, I_f – інтенсивність флуоресценції з гасником, k_q – коефіцієнт швидкості затухання, τ_0 – час життя емісійно збудженого стану за відсутності гасника, а Q – концентрація гасника. Стала Штерна–Фольмера $K_d = k_q \tau_0$ становила $46,3 \text{ M}^{-1}$. Після гасіння, флуоресценція повністю відновлювалася. На думку авторів, механізм гасіння флуоресценції має динамічний характер, оскільки спектр поглинання і положення піка флуоресценції $\lambda_{\text{em}} = 402 \text{ нм}$ флуорофора не змінювалися при додаванні ацетону, що свідчить про відсутність хімічної реакції між ними.

У роботі [18] барвник 7-гідрокси-4-метилкумарин (Cou4) використовувався для виявлення ацетону в косметичних екстрактах. За наявності в зразках ацетону спостерігалось значне гасіння флуоресценції розчину Cou4 у метанолі, етанолі, пропанолі, бутанолі та деяких інших розчинниках. Довжина хвилі випромінювання барвника в етанолі становила $\lambda_{\text{em}} = 443 \text{ нм}$ і не змінювалася з додаванням ацетону (так само для інших спиртів). Варто відзначити, що інтенсивність флуоресценції Cou4 в кожному з цих спиртових розчинників без ацетону була однаковою в межах похибки вимірювання, а гасіння флуоресценції ацетоном було значним. Тому вивчення цього барвника на чутливість до ацетону та його селективність щодо наявності спиртів у повітрі є важливим питанням.

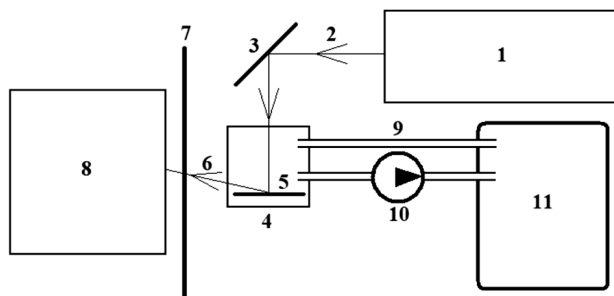


Рис. 1. Схема експериментального пристрою для дослідження сенсорних властивостей плівкових зразків до молекул ацетону в повітрі. Див. пояснення в тексті

Наведені вище дослідження стосувалися виявлення наявності ацетону в рідкій фазі за допомогою кумаринових флуорофорів. Проте публікації щодо досліджень флуоресцентних сенсорних матеріалів з кумариновими барвниками, чутливими до ацетону в повітрі, практично відсутні, а флуоресцентні та сенсорні властивості барвника Cou4 в сенсорних матеріалах при взаємодії з молекулами ацетону в повітрі залишаються недослідженими. Імобілізація Cou4 в сорбенті з великою питомою поверхнею, яка необхідна для високої сенсорної чутливості [6], може вирішити проблему визначення низьких концентрацій ацетону у повітрі, що видихається людиною, або в навколишньому середовищі. В ролі сорбенту може бути використаний аеросил – дисперсний пірогенний кремнезем. Він має такі переваги, як висока сорбційна поверхня, однорідність структури та легка контролюваність розмірів сформованих з нього зразків [19].

Метою даної роботи було вивчення спектрально-флуоресцентних характеристик плівок аеросилу з Cou4 при взаємодії з ацетоном у повітряному середовищі та їх чутливості до ацетону в повітрі в діапазоні низьких концентрацій близько 3–15 ppm, що характерно для повітря, що видихається хворою на діабет людиною. Ми також хотіли визначити селективність таких плівок до ацетону відносно простих спиртів на прикладі етанолу.

2. Експериментальні матеріали та методи

Як сорбент для створення плівкових матриць використовувався аеросил А-380 з питомою поверхнею $380 \text{ м}^2/\text{г}$. Вибір матеріалу сорбенту був зумовлений його високою сорбційною поверхнею, однорідністю структури та можливістю контролю роз-

міру сформованого з нього зразка. Як флуорофори використовували флуоресцентний органічний барвник 7-гідрокси-4-метилкумарин (кумарин 4, Cou4, CAS 90-33-5) виробництва Avocado (Великобританія).

Барвник іммобілізували на сорбент шляхом адсорбції з розчину в 96% етанолі. 50 мг аеросилу додавали до 1 мл розчину барвника і витримували протягом 24 год. Концентрація барвника в розчині становила 10^{-3} М . Формування плівкових зразків здійснювали методом прямого пресування у циліндричній оправі. Діаметр зразків становив 6 мм, їх маса – 15 мг, а масова частка барвника в аеросилі – 0,35%.

Сpektри поглинання та збудження флуоресценції зразків вимірювали на спектрофотометрі Specord M40 UV-VIS з приставкою для вимірювання флуоресценції. Сpektри флуоресценції плівок вимірювали на спектрометрі Solar ТП SL40-2; збудження здійснювали лазерним випромінюванням з $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ нм}$. Флуоресценцію розчинів вимірювали за допомогою флуорометра BioTek FLx-800Т.

Розчин барвника в етанолі з концентрацією 10^{-3} М використовували для дослідження гасіння флуоресценції Cou4 ацетоном у розчині. Об'єм розчину в вимірювальній комірці становив 200 мкл. Концентрації ацетону становили 0, 1,24, 2,27, 3,14 і 3,89 моль/л. Збудження флуоресценції виконувалося на довжині хвилі $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ нм}$; її реєстрація проводилася на $\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ нм}$.

Для дослідження реакції зразків плівок на присутність ацетону в повітрі була використана спеціально розроблена експериментальна установка на основі спектрофотометра Specord M40 UV-VIS з приставкою для вимірювання флуоресценції (рис. 1). Збуджуюче випромінювання 2 із заданою довжиною хвилі передавалося від джерела 1 (галогенна лампа з монохроматором) через дзеркальну пластину 3 до зразка 5, який знаходився в оптично прозорій запаяній кварцовій кюветі 4. Флуоресцентне випромінювання 6 зразка 5 проходило через світлофільтр 7, який відсікав збуджуюче випромінювання, і передавалося на фотоелектричний помножувач спектрофотометра 8. Повітряна суміш, що містила легкі молекули ацетону або етанолу, прокачувалася за допомогою повітряного насоса 10 та фторопластових трубок 9 зі скляної ємності 11 об'ємом 1 л через кварцову кювету 4 об'ємом 4 мл.

Сенсорні властивості зразків плівок визначалися методом, подібним до описаного в роботі [19], тобто шляхом реєстрації кінетики флуоресценції. Довжина хвилі збудження флуоресценції становила $\lambda_{\text{ex}} = 335$ нм. Флуоресценцію реєстрували через світлофільтр прозорий в діапазоні $\lambda_{\text{em}} = (360\text{--}900)$ нм. Сигнал інтенсивності флуоресценції зразка спочатку вимірювався протягом 60 с при вимкненому насосі, наступні 120 с – при прокачуванні повітряної суміші з заданою концентрацією домішок через кювету зі зразком, і наступні 300 с – при прокачуванні чистого повітря без домішок. Різниця між середньою інтенсивністю флуоресценції перед прокачуванням (40–60 с) і в кінці прокачування (160–180 с) повітряної суміші вважалася параметром сенсорної реакції. Для оцінки відновлення сенсорних властивостей використовували відновлення інтенсивності флуоресценції після прокачування чистого повітря. Вимірювання проводили при концентраціях 0–15 ppm з інтервалом 3 ppm.

Повітряні суміші з домішками ацетону або етанолу створювалися статичним об'ємним методом [20] при кімнатній температурі ($T \approx 290$ °C).

3. Результати та їх обговорення

При збудженні УФ-випромінюванням розчинів SnO_2 в етанолі спостерігалася синя флуоресценція з максимумом при $\lambda_{\text{em}} = 443$ нм. Спочатку ми досліджували якісний вплив високих концентрацій молекул ацетону на флуоресценцію SnO_2 у розчинах і плівках. Інтенсивність флуоресценції SnO_2 в розчині при взаємодії з ацетоном значно зменшувалася, тобто відбувалося гасіння флуоресценції, швидше за все динамічного характеру [17]. На рис. 2 показано графік Штерна-Фольмера, тобто залежність I_0/I від концентрації гасника (ацетону), де I_0 – це інтенсивність флуоресценції розчину без гасника, а I – інтенсивність флуоресценції з гасником. Залежність нелінійна. Для заданих довжин хвиль і найнижчої концентрації гасника у 1,24 моль/л, яка є найближчою до лінійної області, типової для низьких концентрацій гасника [18, 21], була визначена константа Штерна-Фольмера $K_d = (0,0725 \pm 0,0017)$ л/моль. Відхилення графіка Штерна-Фольмера від лінійності в бік більших значень при високих концентраціях гасника можуть вказувати на те, що статичні механізми гасіння флуоресценції також починають діяти для цих концентрацій [21]. Вони часто спостерігаються

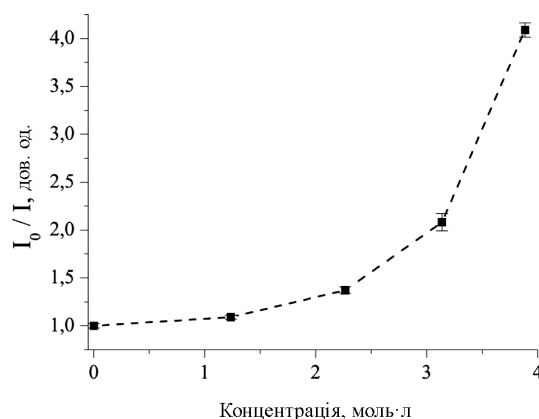


Рис. 2. Залежність I_0/I від концентрації ацетону в розчині (графік Штерна-Фольмера)

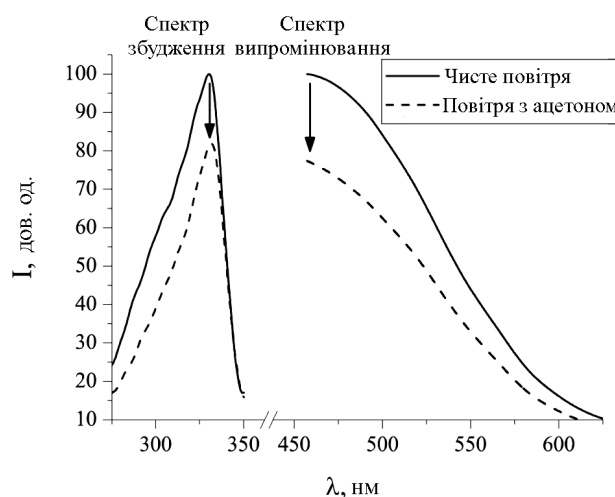


Рис. 3. Спектр збудження флуоресценції (ліворуч) і спектр флуоресценції (праворуч) аеросилової плівки з барвником SnO_2 . Суцільна лінія демонструє спектри, виміряні в чистому повітрі, а пунктирна – в повітрі з 150 000 ppm ацетону, введеного в 4-мл вимірювальну кювету зі зразком

при високих концентраціях гасника через збільшення кількості пар гасник-флуорофор, у яких молекула гасника знаходиться досить близько до флуорофора [22].

Зразки плівок аеросилу з SnO_2 продемонстрували сильне пружне розсіювання світла через велику кількість агрегованих наночастинок SiO_2 у структурі аеросилу [23]; тому спектри оптичного поглинання не могли бути зареєстровані. Досліджувалися спектри збудження флуоресценції, на які значно менше впливає прозорість середовища, а також спектри флуоресценції (рис. 3). Спектр



Рис. 4. Кінетика флуоресценції (збудження на довжині хвилі $\lambda_{ex} = 335$ нм) плівки аеросилу з Соu4: інтервал 60–180 с – прокачування повітряної суміші з концентрацією ацетону 15 ppm, 180–480 с – прокачування повітря без ацетону

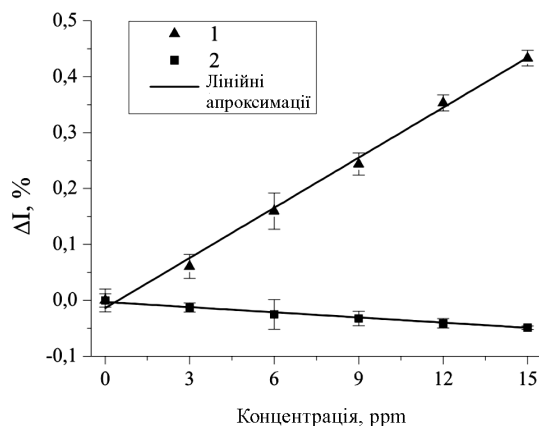


Рис. 5. Залежності флуоресцентної реакції (у відсотках) аеросилових плівок з Соu4 від концентрації ацетону (1) та етанолу (2) у повітрі. Лінії відповідають лінійним апроксимаціям вказаних залежностей

збудження флуоресценції характеризується смугою з максимумом при $\lambda_{max} = 330$ нм і повною шириною на половині максимуму (the full width at half maximum) FWHM = 47 нм. Через особливості методики вимірювання, в спектрі флуоресценції була зареєстрована лише частина смуги в області 457–625 нм. На рисунку також видно, що в повітряному середовищі з ацетоном (з концентрацією $0,15 \cdot 10^6$ ppm) відбувається значне гасіння флуоресценції. При цьому положення смуги спектра збудження флуоресценції практично не змінюється, а наявність чи відсутність зсуву визначити зі спектра флуоресценції не вдалося.

Зміни флуоресценції плівок аеросилу з Соu4, які спостерігаються при взаємодії з парами ацетону в навколишньому повітрі, пов'язані з двома фізичними процесами. По-перше, це адсорбція молекул ацетону з повітря на розвинену поверхню аеросилового сорбенту ($5,7 \text{ м}^2$ для досліджуваних зразків масою 15 мг); по-друге, це гасіння флуоресценції молекул Соu4, розміщених на поверхні сорбенту, при їх взаємодії з адсорбованими молекулами ацетону. Відсутність зсуву спектральної смуги збудження флуоресценції при взаємодії з ацетоном може свідчити про відсутність комплексоутворення молекул флуорофора в основному незбудженому стані з молекулами ацетону, а отже, про динамічний характер гасіння флуоресценції. Однак у цьому випадку більш важливим показником має бути відсутність таких змін у спектрі оптичного поглинання [22].

Вплив молекул ацетону на флуоресценцію плівок аеросилу з Соu4 під час адсорбції/десорбції в області мікроконцентрацій ацетону у повітрі (0–15 ppm) досліджувався шляхом реєстрації кінетики флуоресценції за методикою, описаною в розділі 2. Збудження флуоресценції проводилося при $\lambda_{ex} = 335$ нм поблизу максимуму смуги спектра збудження флуоресценції (див. рис. 3), щоб забезпечити найбільше відношення сигнал/шум спектрометра. Це особливо важливо при чутливих вимірюваннях, коли зміни сигналу флуоресценції слабкі.

На рис. 4 показана одна з типових кінетик, отримана впродовж часового сегмента (60–180 с) прокачування через кювету зі зразком повітряної суміші з концентрацією ацетону 15 ppm та подальшим прокачуванням чистого повітря. На початку вимірювання не спостерігалось жодних змін у флуоресценції, за винятком шуму вимірювального приладу (рис. 4, часовий інтервал 0–60 с). При прокачуванні повітряної суміші з концентрацією ацетону 15 ppm (60–180 с) відбувається поступове зменшення інтенсивності флуоресценції протягом майже 100 с (рис. 4, 60–160 с), після чого вона залишається приблизно на одному й тому ж рівні (рис. 4, 160–180 с). Така поведінка пов'язана з поступовим збільшенням кількості адсорбованої речовини (адсорбату) на поверхні сорбенту за рахунок переважання швидкості адсорбції молекул ацетону над швидкістю їх десорбції, досягаючи рівноважного значення, яке відповідає рівно-

важній швидкості. Величина гасіння флуоресценції молекул Cou4 , розміщених на сорбенті, відповідає концентрації адсорбату в сорбенті. При прокачуванні чистого повітря без ацетону (рис. 4, 180–480 с), інтенсивність флуоресценції відновлюється до початкового рівня (за наведений на графіку час у 300 с, відновлення становило 78%), що пояснюється поступовою десорбцією молекул ацетону з поверхні сорбенту в навколишнє повітря і відповідним зменшенням гасіння флуоресценції.

Гасіння флуоресценції при адсорбції молекул ацетону на сорбенті плівки було пропорційним концентрації ацетону в повітрі. Ми вибрали нормовану на 100% різницю ΔI початкової інтенсивності флуоресценції в чистому повітрі (рис. 4, 0–60 с) та інтенсивності флуоресценції в області кінетики 160–180 с (див. рис. 4) як величину сенсорного флуоресцентного відгуку на концентрацію ацетону. Остання величина інтенсивності (в інтервалі 160–180 с) відповідає встановленню рівноваги швидкості адсорбції-десорбції та максимального значення гасіння для даної концентрації ацетону. Залежність такого сенсорного відгуку від концентрації ацетону в повітрі в діапазоні 0–15 ppm показано на рис. 5. Також на рис. 5 показана відповідна залежність для аналогічних вимірювань сумішей етанолу з повітрям при однакових концентраціях і довжинах хвиль. Оскільки адсорбція етанолу на зразках плівок, на відміну від ацетону, приводила до збільшення інтенсивності флуоресценції, то на рисунку залежність має протилежний нахил, тобто від'ємні значення ΔI .

Наведені залежності добре апроксимуються лінійними функціями з нахилом $k_{ac} = 0,0299 \pm 0,0014$ і коефіцієнтом кореляції $R_{ac}^2 = 0,995$ для ацетону і, відповідно, $k_{et} = -0,00308 \pm 0,00054$ та $R_{et}^2 = 0,995$ для етанолу. Лінійність залежності може свідчити про переважно мономолекулярний характер адсорбції з невеликим ступенем покриття сорбенту в досліджуваному інтервалі концентрацій. Значно більша зміна інтенсивності флуоресценції ΔI при адсорбції молекул ацетону порівняно з етанолом, $\left| \frac{k_{ac}}{k_{et}} \right| = 9,7$, вказує на високу сенсорну селективність щодо ацетону.

4. Висновки

В роботі була визначена залежність інтенсивності флуоресценції органічного барвника Cou4 , розчиненого в етанолі, від концентрації ацето-

нового гасника в діапазоні концентрацій ацетону 0–3,89 моль/л та отриманий графік Штерна–Фольмера. Виявилося, що обидві залежності є нелінійними. Для найнижчої концентрації ацетону 1,24 моль/л, що є найбільш близькою до лінійної області, було визначено значення постійної Штерна–Фольмера $K_d = (0,0725 \pm 0,0017)$ л/моль. Гасіння флуоресценції Cou4 молекулами ацетону є ймовірно динамічним. Тим не менш, при високих концентраціях ацетону може бути задіяний статичний механізм гасіння, що приводить до нелінійності співвідношення Штерна–Фольмера.

Були виготовлені зразки плівок аеросилу А-380 з іммобілізованим Cou4 . Встановлено, що при взаємодії з молекулами ацетону в повітряному середовищі флуоресценція плівок гаситься практично без зміщення положення смуги (при $\lambda_{\max} = 330$ нм) у спектрі збудження флуоресценції. Такі зміни у флуоресценції пояснюються двома фізичними процесами: адсорбцією молекул ацетону з повітря на розвиненій поверхні аеросилового сорбенту та, ймовірно, динамічним гасінням флуоресценції молекул Cou4 при їх взаємодії з адсорбованими молекулами ацетону. Визначено зміни інтенсивності флуоресценції плівки (сенсорний відгук) при взаємодії з низькими концентраціями ацетону в повітрі в інтервалі 3–15 ppm. Час відгуку становив близько 100 с і відповідав встановленню рівноваги процесів адсорбції та десорбції, і, як наслідок, інтенсивність флуоресценції досягала сталого значення. Було встановлено, що сенсорна реакція є пропорційною до концентрації ацетону та етанолу з лінійною залежністю (з коефіцієнтом $R^2 = 0,995$). Тим не менш, для ацетону сенсорний відгук був у 9,7 раза вищим, що вказує на його високу вибірковість порівняно з простими спиртами, такими як етанол. Слід зазначити, що для етанолу, на відміну від ацетону, спостерігалось підвищення інтенсивності флуоресценції плівок. Сенсорна реакція була майже повністю і багаторазово відновлювана завдяки десорбції молекул ацетону з поверхні сорбенту в чисте повітря. Зокрема, для концентрації ацетону 15 ppm вона була відновлена на 78% через 300 с.

Виявлені властивості високої флуоресцентної чутливості та селективності до ацетону в діапазоні його низьких концентрацій та багаторазове відновлення сенсорних властивостей після провітрювання свідчать про конкурентоспроможність отрима-

них сенсорних плівок у порівнянні з термokatалітичними, металооксидними, електрохімічними та гравіметричними газовими сенсорами. Разом з тим за вартістю, простотою виготовлення і компактністю вони є кращими за газохроматографічні та мас-спектрометричні аналізатори. Таким чином, досліджувані аеросилові плівки з Co_4 є перспективними в ролі чутливих елементів флуоресцентних сенсорів для моніторингу слідових кількостей ацетону у видихуваному людиною (для неінвазивної медичної діагностики цукрового діабету) або навколишньому повітрі.

- Chunyan Li, Pil Gyu Choi, Kyusung Kim, Yoshitake Masuda. High performance acetone gas sensor based on ultrathin porous NiO nanosheet. *Sensor. Actuat. B* **367**, 132143 (2022).
- V. Saasa, Th. Malwela, M. Beukes, M. Mokgotho, Chaun-Pu Liu, B. Mwakikunga. Sensing technologies for detection of acetone in human breath for diabetes diagnosis and monitoring. *Diagnostics* **8**, 12 (2018).
- A.M. Poff, J.M. Rho, D.P. D'Agostino. Ketone administration for seizure disorders: history and rationale for ketone esters and metabolic alternatives. *Front. Neurosci. Switz.* **13**, 1041 (2019).
- A. Prabhakar, A. Quach, Di Wang, Haojiong Zhang, M. Terrera, D. Jackemeyer, Xiaojun Xian, F. Tsow, Nongjian Tao, E.S. Forzani. Breath acetone as biomarker for lipid oxidation and early ketone detection. *Glob. J. Obes. Diabet. Metab. Syndr.* **1**, 12 (2014).
- B.A. Mamyrin. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *Int. J. Mass Spectrom.* **206**, 251 (2001).
- Guangjie Song, Di Jiang, Jianchang Wu, Xiangzhong Sun, Mengyu Deng, Lei Wang, Changxiang Hao, Jiayan Shi, Hongtian Liu, Yanqing Tian, Meiwan Chen. An ultrasensitive fluorescent breath ammonia sensor for noninvasive diagnosis of chronic kidney disease and helicobacter pylori infection. *Chem. Eng. J.* **440**, 135979 (2022).
- R. Selvaraj, N.J. Vasa, S.M.Sh. Nagendra, B. Mizai-koff. Advances in mid-infrared spectroscopy-based sensing techniques for exhaled breath diagnostics. *Molecules* **25**, 2227 (2020).
- A. Alshareef, R.M. Snari, O. Alaysuy, A.M. Aldawsari, H.M. Abumelha, H. Katouah, N.M. El-Metwaly. Optical detection of acetone using "turn-off" fluorescent rice straw based cellulose carbon dots imprinted onto paper dipstick for diabetes monitoring. *ACS Omega* **7**, 16766 (2022).
- Yanyu Qi, Wenjun Xu, Nannan Ding, Xingmao Chang, Congdi Shang, Haonan Peng, Taihong Liu, Yu Fang. A film-based fluorescent device for vapor phase detection of acetone and related peroxide explosives. *Mater. Chem. Front.* **3**, 1218 (2019).
- Zheng Qiuying, Guo Wu, Lin Xue, Li Ming. Silica aerogel loaded with novel fluorescent probe applied for formaldehyde detection. *New Chem. Mater.* **49**, 222 (2021).
- C.M.R. Almeida, J. Pina, J.M.C.S. Magalhaes, M.F. Barroso, L. Duraes. One-pot synthesis of lanthanide-doped silica film as a ratiometric fluorescent probe for selective amine vapours detection. *Opt. Mater. X* **145**, 114396 (2023).
- R. Mesin, Cheng-Shane Chu, Zong-Liang Tseng. Ratiometric optical oxygen sensor based on perovskite quantum dots and Rh110 embedded in an ethyl cellulose matrix. *Opt. Mater. Expr.* **13**, 945 (2023).
- A. Revilla-Cuesta, I. Abajo-Cuadrado, M. Medrano, M.M. Salgado, M. Avella, M.T. Rodriguez, J. Garcia-Calvo, T. Torroba. Silica nanoparticle/fluorescent dye assembly capable of ultrasensitively detecting airborne triacetone triperoxide: proof-of-concept detection of improvised explosive devices in the workroom. *ACS Appl. Mater. Inter.* **15**, 32024 (2023).
- D. Khan, Shaily. Coumarin-based fluorescent sensors. *Appl. Organomet. Chem.* **37**, e7138 (2023).
- B.D. Wagner. The use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous inclusion systems. *Molecules* **14**, 210 (2009).
- E.R. Ale, A. Olives, L. Martin, M. Martin, B. del Castillo, A. Agnese, M. Ortega, S. Nunez-Montoya, J.L. Cabrera. Estudio del efecto solvatochromico en derivados fenolicos naturales. *Ars Pharm.* **43**, 57 (2002).
- V.K. Sharma, D. Mohan, P.D. Sahare. Fluorescence quenching of 3-methyl 7-hydroxyl coumarin in presence of acetone. *Spectrochim. Acta A* **66**, 111 (2007).
- N. Cabaleiro, I. de la Calle, C. Bendicho, I. Lavilla. Coumarins as turn on/off fluorescent probes for detection of residual acetone in cosmetics following headspace single-drop microextraction. *Talanta* **129**, 113 (2014).
- V.P. Mitsai, Ya.P. Lazorenko, A.G. Misyura, S.O. Mami-lov. Gas-sensing fluorescent nanostructured composites with coumarin dyes and CdTe semiconductor nanoparticles for non-invasive medical diagnostics. *Nanosyst. Nanomater. Nanotekhnol.* **19**, 941 (2021).
- M. Gerboles, E. Diaz, A. Noriega-Guerra. Uncertainty calculation and implementation of the static volumetric method for the preparation of NO and SO_2 standard gas mixtures. *Accredit. Qual. Assur.* **3**, 69 (1998).
- D.E. Schlamadinger, D.I. Kats, J.E. Kim. Quenching of tryptophan fluorescence in unfolded cytochrome c: a biophysics experiment for physical chemistry students. *J. Chem. Educ.* **87**, 961 (2010).
- L.K. Fraiji, D.M. Hayes, T.C. Werner. Static and dynamic fluorescence quenching experiments for the physical chemistry laboratory. *J. Chem. Educ.* **69**, 424 (1992).
- F. Babick, S. Gropp, U. Katzel, M. Vorbau. Dynamic light scattering of dispersed fumed silica aggregates. *Powder Technol.* **217**, 39 (2012).

Одержано 27.11.24

Ya.P. Lazorenko, V.O. Sokolov,
S.V. Kryvets, S.O. Mamilov

FLUORESCENCE INTENSITY RESPONSE
OF FUMED SILICA FILMS WITH IMMOBILIZED
7-HYDROXY-4-METHYLCOUMARIN
TO ACETONE MICROCONCENTRATIONS IN AIR

The spectral-fluorescence properties of the 7-hydroxy-4-methylcoumarin (Cou4) dye dissolved in ethanol and immobilized in the fumed silica (A-380 aerosil) sorbent in the form of films and their changes upon interaction with ace-

tone molecules have been investigated. The dependence of the change in fluorescence intensity of such film samples on the concentrations of acetone and ethanol in the air in the 3–15 ppm range has been determined. The obtained results indicate the possibility of using the films for the sensory determination of acetone in the air selectively to simple alcohols (ethanol), particularly, for non-invasive diagnosis of diabetes by analyzing the exhaled human air.

Keywords: acetone, adsorption, coumarin dyes, fluorescence, fumed silica, optical chemical sensor.