

УДК 53.082.56

## Принципы организации хемосенсорной системы для регистрации ионов металлов в жидких средах\*

А.А. СЕРГЕЕВ<sup>1</sup>, А.А. ЛЕОНОВ<sup>2</sup>, А.Ю. МИРОНЕНКО<sup>3</sup>,  
С.С. ВОЗНЕСЕНСКИЙ<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 690950, РФ, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, Дальневосточный федеральный университет, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник. E-mail: [aleksandrsergeev@inbox.ru](mailto:aleksandrsergeev@inbox.ru)

<sup>2</sup> 690950, РФ, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, Дальневосточный федеральный университет, магистрант. E-mail: [andreileonov@inbox.ru](mailto:andreileonov@inbox.ru)

<sup>3</sup> 690950, РФ, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории сорбционных процессов. E-mail: [almironenko@gmail.com](mailto:almironenko@gmail.com)

<sup>4</sup> 690041, РФ, г. Владивосток, ул. Радио, 20, Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физических методов мониторинга природных и техногенных объектов. E-mail: [vss@iacp.dvo.ru](mailto:vss@iacp.dvo.ru)

В работе предложен новый тип чувствительного элемента люминесцентной сенсорной системы для определения ионов металлов в водных растворах, представляющий собой пленку гидрофильного полимера, модифицированную люминесцентными ионочувствительными индикаторами. Сенсорный отклик системы возникает вследствие изменения параметров основных характеристик люминесценции – спектра эмиссии, возбуждения и времени жизни люминесценции – в присутствии аналита. В качестве примера, иллюстрирующего перспективность применяемых подходов, представлены результаты определения ионов меди в водных растворах при помощи люминофора 2-(бензоиламино)-3-[4-(диметиламино)фенил]-акриловой кислоты – люмокупферона, внедренного в хитозановую матрицу. Представлены результаты комплексного исследования спектров люминесценции чувствительного элемента в присутствии аналита различной концентрации. Установлено, что воздействие ионов меди приводит к формированию нового люминесцирующего димера люмокупферона и, как следствие, к росту интенсивности люминесценции, сопровождающейся длинноволновым сдвигом ее спектра эмиссии и спектра возбуждения, а также практически трехкратным уменьшением времени жизни люминесценции и изменением характера затухания. Поскольку количество образующихся

\* Статья получена 25 декабря 2015 г.

Исследование характеристик спектров возбуждения и времени жизни люминесценции нанокompозитных покрытий выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-50-00034). Исследование зависимости спектров эмиссии и кинетики формирования сенсорного отклика выполнено за счет гранта Дальневосточного отделения РАН (проект № 0262-2015-0091).

димеров находится в прямой зависимости от соотношения количества ионов меди к количеству сорбционных центров, сенсорный отклик имеет ярко выраженную концентрационную зависимость, что выражается в увеличении интенсивности люминесценции при повышении концентрации аналита. Рабочий диапазон разработанного чувствительного покрытия составляет 1...300 мкМ, выше которого наступает режим насыщения. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность организации нового типа люминесцентной сенсорной системы, сенсорный отклик которой формируется путем одновременного анализа основных характеристик люминесценции чувствительного элемента – спектров эмиссии, спектров возбуждения и времени жизни.

**Ключевые слова:** оптический сенсор, чувствительные покрытия, люминесценция, длинноволновое смещение, спектр возбуждения, время жизни, ионы металлов, биополимер, хитозан, люмокупферон

DOI: 10.17212/1814-1196-2016-2-141-150

## ВВЕДЕНИЕ

Хорошо разработанные к настоящему времени методы аналитической химии позволяют эффективно определять наличие широкого спектра ионов тяжелых металлов в водных растворах [1–3]. Одним из широко используемых методов является использование люминофоров – индикаторов, изменяющих свои люминесцентные свойства в присутствии ионов определяемого вещества (аналита). Однако данный метод в большинстве случаев подразумевает проведение исследований в лабораторных условиях и трудноадаптируем для проведения измерений в условиях реальной среды. В этой связи является актуальной разработка новых подходов к созданию чувствительных элементов сенсоров и организации сенсорной системы в целом, позволяющей совместить чувствительность аналитических методов с возможностью проведения измерений в реальных условиях.

Анализ последних исследований и публикаций показывает, что перспективным способом создания таких сенсорных элементов является закрепление в инертной матрице оптически активного элемента, формирующего хемосенсорный отклик, и обеспечение проникновения к нему молекул аналита. Такие хемосенсорные системы получили большое распространение и различаются типом оптически активного элемента и матрицы, в которой они закреплены [4, 6]. Возможности выбора сочетаний типов оптически активных элементов и матриц определяют широкие возможности синтеза различных хемосенсорных систем с требуемыми характеристиками, такими как селективность, чувствительность, время срабатывания, простота получения, дешевизна. Наиболее распространенными матрицами для фиксации активного элемента являются пористые материалы, синтезированные на основе золь-гель технологий и широко распространенных синтетических полимеров, например полиметилметакрилата и различных силоксанов [7–9].

В то же время вопрос выбора матрицы все еще остается актуальным в первую очередь в связи с необходимостью создания нетоксичных, биосовместимых и биодеградируемых сенсорных элементов для применения в областях, связанных с контролем качества пищевых продуктов и проведения различного рода биомедицинских измерений. Данная задача может быть решена с помощью методов «зеленой химии» [10] – тенденции к использованию воз-

обновляемых природных ресурсов и минимизации применения токсичных реагентов и органических растворителей в процессе синтеза – в частности, использованием биополимерных материалов в качестве матрицы для формирования чувствительного слоя.

Не менее важным является вопрос обеспечения селективности и надежности измерительной системы. В данной работе продемонстрирована возможность создания хемосенсорной системы на основе комплексного анализа основных параметров люминесценции – спектра эмиссии, спектра возбуждения и времени жизни. Указанный подход позволяет использовать несколько взаимодополняющих информативных параметров при регистрации сенсорного отклика, что существенно увеличивает селективность и надежность измерительной системы.

Целью статьи является разработка и исследование нового чувствительного элемента для определения ионов металлов в водных растворах, представляющего собой тонкую пленку из гидрофильного биополимера, модифицированную ионочувствительным люминофором; определение возможности использования нескольких основных характеристик люминесценции индикатора в качестве информативных параметров при регистрации сенсорного отклика.

В качестве примера, иллюстрирующего перспективность применяемых подходов, представлены результаты определения ионов меди в водных растворах при помощи люминофора 2-(бензоиламино)-3-[4-(диметиламино)фенил]-акриловой кислоты – люмокупферона, внедренного в хитозановую матрицу.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения чувствительных покрытий использовался 1 %-й водный раствор хитозана (степень деацетилирования 80 %, молекулярная масса  $\approx 106$  Да), в который при интенсивном помешивании добавлялся насыщенный раствор люмокупферона в ацетоне.

Чувствительные покрытия наносились на кремниевые подложки (Semiconductor Processing, Germany) размером  $1 \times 1$  см методом центрифугирования раствора на приборе Laurell WS-400B-6NPP-LITE при угловых скоростях 1000 об/мин. Толщина покрытий, измеренная методом оптической рефлектометрии (Sentech SE500adv), составила порядка 500 нм.

Растворы ионов меди требуемой концентрации получались путем растворения  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в деионизированной воде.

Исследования люминесцентных и сенсорных характеристик покрытий проводились на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog3 (Япония). Исследования кинетики затухания люминесценции проводились методом временно-коррелированного счета единичных фотонов с импульсным наносекундным диодом в качестве источника возбуждающего излучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существующая в настоящее время флуоресцентная методика определения концентрации химических веществ в водном растворе основана на измерении изменения интенсивности или спектра люминесценции чувствительного по-

крытия в присутствии определяемого вещества (аналита) [11–14]. Так, в случае люмокупферона в присутствии ионов меди происходит образование хорошо люминесцирующего фотодимера из слабо люминесцирующей формы реактива. На рис. 1 приведены зависимости спектров люминесценции чувствительного покрытия от концентрации ионов меди. Можно видеть, что при внедрении в хитозановую матрицу люмокупферон сохраняет свою чувствительность, и в присутствии аналита максимум люминесценции смещается в длинноволновую область и происходит увеличение ее интенсивности.

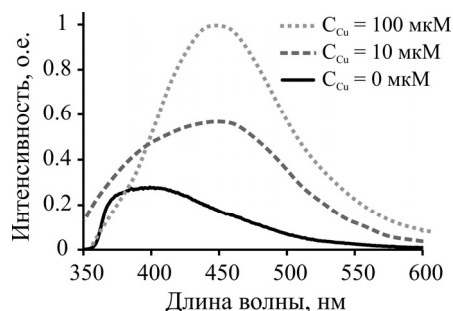


Рис. 1. Изменение спектра эмиссии люминесценции чувствительного покрытия в присутствии ионов меди

Сенсорный отклик имеет ярко выраженную концентрационную зависимость, что выражается в увеличении интенсивности люминесценции при повышении концентрации аналита (рис. 2). Рабочий диапазон чувствительного покрытия составляет 1...300 мкМ, выше которого наступает режим насыщения.

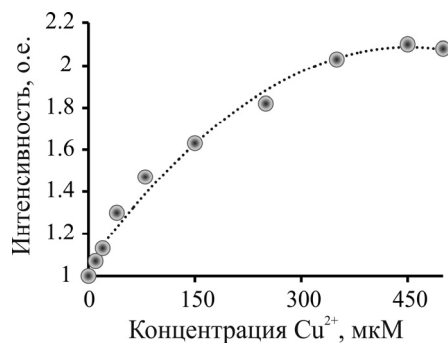


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции нанокompозитного покрытия от концентрации аналита

Для проведения исследований кинетики формирования сенсорного отклика чувствительное покрытие помещалось в кварцевую кювету объемом 3 мл и заливалось 1 мл водного раствора ионов меди с концентрацией 50 мкМ. Затем в кювету добавлялся 1 мл раствора ионов меди с концентрацией 100 мкМ, что позволило получить суммарную концентрацию  $Cu^{2+}$  75 мкМ. На последнем этапе в кювету добавлялся 1 мл раствора ионов меди с концентрацией 225 мкМ, что позволило достичь 100 мкМ общей концентрации  $Cu^{2+}$ . Для всех концентраций  $Cu^{2+}$  время измерений составляло 10 минут.

Исследования кинетики формирования сенсорного отклика (рис. 3) показали, что время отклика покрытия зависит от исходного состояния покрытия. Так, на первоначальном этапе (0...600 с), при погружении сухой пленки в раствор аналита, время сенсорного отклика составило порядка 500 секунд. В то же время для последующих концентраций время отклика составило порядка 200 секунд. Данный эффект может быть связан с вкладом в оптический отклик двух процессов на первоначальном этапе (0...600 с). Первый процесс – сольватация исходной сухой пленки молекулами воды. Второй процесс – диффузия ионов меди сквозь набухшую пленку к молекулам люмокупферона. Набухшая хитозановая пленка обеспечивает лучшую проницаемость для ионов меди, в результате чего сенсорный отклик возрастает. При последующих увеличениях концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  пленка находится уже в набухом состоянии и сенсорный отклик формируется только за счет взаимодействия ионов меди с люмокупфероном.

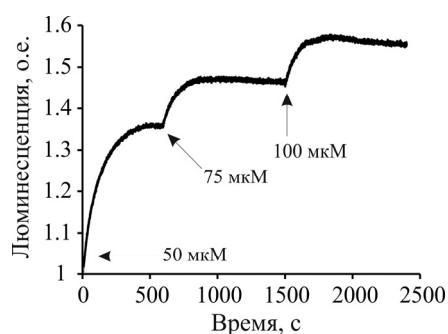


Рис. 3. Кинетика формирования сенсорного отклика нанокompозитного покрытия при пошаговом увеличении концентрации аналита

Некоторыми авторами отмечается ухудшение характеристик оптических сенсоров при длительном воздействии лазерного излучения [12], возникающее вследствие деградации индикатора. Нами предложено использование коротких лазерных импульсов, с одной стороны, уменьшающих тепловое воздействие на люминофор и, как следствие, предотвращающих его деградацию, а с другой – позволяющих определить время жизни люминесценции чувствительного покрытия. Время жизни люминесценции является одной из основных характеристик вещества, зависящей от его химического состава.

Проведенными исследованиями установлено, что в присутствии ионов меди с концентрацией 0,01 мг/л происходит уменьшение времени жизни люминесценции чувствительного покрытия с 430 нс до 150 нс (рис. 4). При этом изменяется и характер затухания люминесценции. Так, функция затухания люминесценции покрытия в исходном состоянии близка к экспоненциальной, в то время как при наличии ионов меди у нее появляется два практически линейных участка с точкой перегиба в районе 30 нс. Кроме того, в течение примерно 15 нс после возбуждающего импульса наблюдается превышение интенсивности люминесценции покрытия в присутствии ионов меди по отношению к базовому.

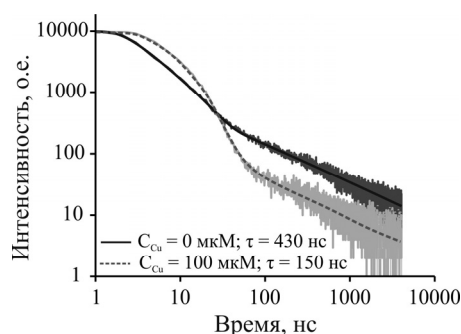


Рис. 4. Изменение времени жизни люминесценции чувствительного покрытия в присутствии 100 мкМ ионов меди

Таким образом, можно выделить как минимум три ключевых фактора при анализе графика времени жизни люминесценции чувствительного покрытия, которые могут служить в качестве дополнительных информативных параметров при регистрации сенсорного отклика: значение времени жизни люминесценции, характер кривой затухания, интенсивность люминесценции через примерно 15 нс после возбуждающего импульса.

Образование димерной формы люмокупферона приводит не только к изменению характеристик спектра люминесценции чувствительного покрытия, но и к изменению его спектра возбуждения. На рис. 5 приведены спектры эффективности возбуждения люминесценции на длине волны максимума эмиссии.

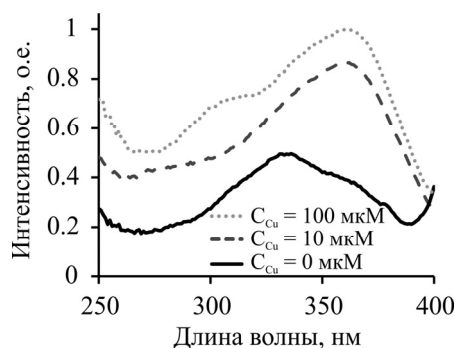


Рис. 5. Изменение спектра возбуждения люминесценции нанокompозитного покрытия в присутствии аналита

Можно видеть, что в присутствии ионов меди происходит смещение максимума возбуждения люминесценции чувствительного покрытия в длинноволновую область на величину не менее 40 нм. Данный эффект может быть использован как дополнительный информативный параметр при регистрации сенсорного отклика.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты исследования изменения в присутствии ионов меди спектральных характеристик люминесценции чувствительного покрытия, представляющего собой тонкую пленку из хитозана, модифицированного люмокупференом, позволяют выделить нескольких основных характеристик в качестве информативных параметров при регистрации сенсорного отклика. К ним можно отнести интегральную интенсивность люминесценции и спектральное положение ее максимума, совокупность которых обеспечивает проведение как качественного, так и количественного определения концентрации ионов меди в водных растворах. Такие характеристики, как значение времени жизни люминесценции и характер кривой затухания относительно базовой, могут обеспечивать повышение чувствительности, избирательности и надежности измерительной системы. Предложенная в данной работе сенсорная система имеет необратимый отклик, что не позволяет использовать ее для непрерывного мониторинга ионов меди в водных растворах. Однако она может использоваться в качестве порогового сенсора, регистрирующего заданную концентрацию аналита.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luminescent chemosensors for transition metal ions / L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Vol. 205, N 1. – P. 59–83.
2. A microporous luminescent metal-organic framework for highly selective and sensitive sensing of Cu<sup>2+</sup> in aqueous solution / Y. Xiao, Y. Cui, Q. Zheng, S. Xiang, G. Qian, B. Chen // *Chemical Communications*. – 2010. – Vol. 46, N 30. – P. 5503–5505.
3. Keefe M.H., Benkstein K.D., Hupp J.T. Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Vol. 205, N 1. – P. 201–228.
4. Koneswaran M., Narayanaswamy R. L-Cysteine-capped ZnS quantum dots based fluorescence sensor for Cu<sup>2+</sup> ion // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – Vol. 139, N 1. – P. 104–109.
5. Microporous metal-organic frameworks with open metal sites as sorbents for selective gas adsorption and fluorescence sensors for metal ions / Y.W. Li, J.R. Li, L.F. Wang, B.Y. Zhou, Q. Chen, X.H. Bu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1, N 3. – P. 495–499.
6. Lee S.H., Kumar J., Tripathy S.K. Thin film optical sensors employing polyelectrolyte assembly // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, N 26. – P. 10482–10489.
7. Wolfbeis O.S. Materials for fluorescence-based optical chemical sensors // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – Vol. 15, N 27–28. – P. 2657–2669.
8. Jeronimo P.C.A., Araujo A.N., Montenegro M.C.B.S.M. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films // *Talanta*. – 2007. – Vol. 72, N 1. – P. 13–27.
9. Adhikari B., Majumdar S. Polymers in sensor applications // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – Vol. 29, N 7. – P. 699–766.
10. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: principles and practice // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39, N 1. – P. 301–312.
11. Prodi L. Luminescent chemosensors: from molecules to nanoparticles // *New Journal of Chemistry*. – 2005. – Vol. 29, N 1. – P. 20–31.
12. Turn-on phosphorescence by metal coordination to a multivalent terpyridine ligand: a new paradigm for luminescent sensors / A. Fermi, G. Bergamini, M. Roy, M. Gingras, P. Ceroni // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136, N 17. – P. 6395–6400.
13. Liu Z., He W., Guo Z. Metal coordination in photoluminescent sensing // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42, N 4. – P. 1568–1600.

14. Recent advances in luminescent heavy metal complexes for sensing / D.L. Ma, V.P.Y. Ma, D.S.H. Chan, K.H. Leung, H.Z. He, C.H. Leung // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 256, N 23. – P. 3087–3113.

15. Analyses of the ammonia response of integrated gas sensors working in pulsed mode / A.M. Ruiz, X. Illa, R. Diaz, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – Vol. 118, N 1. – P. 318–322.

*Сергеев Александр Александрович*, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Дальневосточного федерального университета. Основные направления научных исследований: лазерная физика, оптическая сенсорика. Имеет более 30 публикаций. E-mail: [aleksandrsergeev@inbox.ru](mailto:aleksandrsergeev@inbox.ru)

*Леонов Андрей Александрович*, магистрант Дальневосточного федерального университета. Основные направления научных исследований: лазерная физика и оптическая сенсорика. Имеет 10 публикаций. E-mail: [andreileonov@inbox.ru](mailto:andreileonov@inbox.ru)

*Мироненко Александр Юрьевич* кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. Основные направления научных исследований: физическая химия, нанофабрикация. Имеет более 30 публикаций. E-mail: [almironenko@gmail.com](mailto:almironenko@gmail.com)

*Вознесенский Сергей Серафимович*, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физических методов мониторинга природных и техногенных объектов Института автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук. Основные направления научных исследований: биофизика, когерентная и нелинейная оптика, нано- и микроструктуры. Имеет более 50 публикаций. E-mail: [vss@iacp.dvo.ru](mailto:vss@iacp.dvo.ru)

### ***Principles of chemosensory system organization for detecting metal ions in aqueous solutions\****

A.A. SERGEEV<sup>1</sup>, A.A. LEONOV<sup>2</sup>, A.Yu. MIRONENKO<sup>3</sup>, S.S. VOZNESENSKIY<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Far Eastern Federal University, 8, Sukhanova Street, Vladivostok, 690950, Russian Federation, PhD (Phys.&Math.), researcher. E-mail: [aleksandrsergeev@inbox.ru](mailto:aleksandrsergeev@inbox.ru)

<sup>2</sup>Far Eastern Federal University, 8, Sukhanova Street, Vladivostok, 690950, Russian Federation, Master's degree student. E-mail: [andreileonov@inbox.ru](mailto:andreileonov@inbox.ru)

<sup>3</sup>Institute of Chemistry Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100-letiya Vladivostoka Prospekt, Vladivostok, 690022, Russian Federation, PhD (Chem.) junior research officer. E-mail: [almironenko@gmail.com](mailto:almironenko@gmail.com)

<sup>4</sup>Institute of Automation and Control Processes, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 5, Radio St., Vladivostok, 690041, Russian Federation, D.Sc. (Phys.&Math.), head of the laboratory of physical methods for natural and industrial object monitoring. E-mail: [vss@iacp.dvo.ru](mailto:vss@iacp.dvo.ru)

This paper presents the results of research and development of a new sensor for the detection of metal ions in aqueous solutions based on a thin hydrophilic polymer film modified with sensitive luminophors. A sensor response occurs as a result of changing the parameters of some basic characteristics of luminescence such as emission spectrum, excitation and luminescence lifetime in the presence of the analyte. Successful detection of copper ions in aqueous so-

\* Received 26 December 2015.

*Studies of luminescence decay and excitation spectra in presence of copper ions were supported by the grant of Russian Science Foundation (project 14-50-00034). The studies of emission spectra and sensor response kinetic in presence of copper ions was supported by Far Eastern Branch of the RAS (Project № 0262-2015-0091).*



lutions using luminophor2 modified with 2-(benzoylamino)-3-[4-(dimethylamino) phenyl]-acrylic acid (LCF) embedded in the chitosan matrix illustrates the prospects of the proposed approaches. The existing fluorescent method for measuring the analyte concentration is based on the detection of changes in the intensity and/or profile luminescence spectrum of the sensitive layer. In our case, copper ions promote the formation of strong-luminescent dimeric form from weak-luminescent LCF molecules. In the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, the luminescence maximum is red-shifted and its intensity is higher. A sensor response appears to be concentration dependent resulting in an increase in the luminescence intensity with increasing the analyte concentration. The formation of LCF dimers leads to changes in not only emission but also in the excitation luminescence spectrum. In the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  the luminescence excitation peak is red-shifted by about 40 nm. This could be used as an additional parameter to detect a sensor response. Moreover, the emission lifetime also depends on the copper ion presence and decreases from 430 to 150 ns in the presence of 100  $\mu\text{M}$   $\text{Cu}^{2+}$ . Studies of changes in sensitive coating luminescence spectral characteristics in the presence of copper ions revealed several basic parameters which could be useful to register a sensor response. These parameters, including integrated emission intensity and its maximum position, make it possible to qualitatively and quantitatively determine the  $\text{Cu}^{2+}$  concentration in aqueous solutions. The luminescence lifetime value and the decay curve shape could provide increased sensitivity, selectivity and reliability of the measuring system. The proposed sensor system is irreversible and not applicable for online monitoring of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in aqueous solutions.

**Keywords:** optical sensor, sensitive coatings, luminescence, red shifting, excitation spectrum, luminescence lifetime, metal ions, biopolymer, chitosan, lumocupferon

DOI: 10.17212/1814-1196-2016-2-141-150

## REFERENCES

1. Prodi L., Bolletta F., Montalti M., Zaccheroni N. Luminescent chemosensors for transition metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, vol. 205, no. 1, pp. 59–83.
2. Xiao Y., Cui Y., Zheng Q., Xiang S., Qian G., Chen B. A microporous luminescent metal-organic framework for highly selective and sensitive sensing of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution. *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, no. 30, pp. 5503–5505.
3. Keefe M.H., Benkstein K.D., Hupp J.T. Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, vol. 205, no. 1, pp. 201–228.
4. Koneswaran M., Narayanaswamy R. L-Cysteine-capped ZnS quantum dots based fluorescence sensor for  $\text{Cu}^{2+}$  ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 139, no. 1, pp. 104–109.
5. Li Y.W., Li J.R., Wang L.F., Zhou B.Y., Chen Q., Bu X.H. Microporous metal-organic frameworks with open metal sites as sorbents for selective gas adsorption and fluorescence sensors for metal ions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, no. 3, pp. 495–499.
6. Lee S.H., Kumar J., Tripathy S.K. Thin film optical sensors employing polyelectrolyte assembly. *Langmuir*, 2000, vol. 16, no. 26, pp. 10482–10489.
7. Wolfbeis O.S. Materials for fluorescence-based optical chemical sensors. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, vol. 15, no. 2728, pp. 2657–2669.
8. Jeronimo P.C.A., Araujo A.N., Montenegro M.C.B.S.M. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films. *Talanta*, 2007, vol. 72, no. 1, pp. 13–27.
9. Adhikari B., Majumdar S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, 2004, vol. 29, no. 7, pp. 699–766.
10. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 2010, vol. 39, no. 1, pp. 301–312.
11. Prodi L. Luminescent chemosensors: from molecules to nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 2005, vol. 29, no. 1, pp. 20–31.

12. Fermi A., Bergamini G., Roy M., Gingras M., Ceroni P. Turnon phosphorescence by metal coordination to a multivalent terpyridine ligand: a new paradigm for luminescent sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, no. 17, pp. 6395–6400.
13. Liu Z., He W., Guo Z. Metal coordination in photoluminescent sensing. *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, no. 4, pp. 1568–1600.
14. Ma D.L., Ma V.P.Y., Chan D.S.H., Leung K.H., He H.Z., Leung C.H. Recent advances in luminescent heavy metal complexes for sensing. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, vol. 256, no. 23, pp. 3087–3113.
15. Ruiz A.M., Illa X., Diaz R., Romano-Rodriguez A., Morante J.R. Analyses of the ammonia response of integrated gas sensors working in pulsed mode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, vol. 118, no. 1, pp. 318–322.