

ОПТИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ И ДАТЧИК НА БУТИЛАМИН

И. Болдов, А. Кучьянов, А. Плеханов,
Институт автоматки и электрометрии СО РАН,
Н. Орлова, И. Каргаполова, В. Шелковников,
Институт органической химии СО РАН; Новосибирск

Термин “химический сенсор” появился сравнительно недавно. Успехи в смежных областях (физика твердого тела, микроэлектроника, микропроцессорная техника, материаловедение) привели к появлению нового направления в аналитической химии – работам по созданию химических сенсоров (ХС). Оптические ХС на основе волоконной оптики нечувствительны к электромагнитным и радиационным помехам. Впервые реализован ХС селективно реагирующий на бутиламин – токсичное вещество, промежуточный продукт в производстве красителей, каучука, пластмасс, полимеров и взрывчатых веществ.

На протяжении едва ли не всей истории аналитической химии одна из самых важных ее задач состояла и состоит в том, чтобы устанавливать связи между составом и каким-либо легко измеряемым свойством и использовать выявленные закономерности, то есть сами связи, для разработки способов определения концентрации и создания необходимых для этого устройств. К таким устройствам относятся датчики или химические сенсоры, которые дают прямую информацию о химическом составе среды (раствора), в которую погружен датчик, без отбора анализируемой пробы и ее специальной подготовки. Термин “химический сенсор” появился сравнительно недавно. Успехи в смежных областях (физика твердого тела, микроэлектроника, микропроцессорная техника, материаловедение) привели к появлению нового направления в аналитической химии – работам в области химических сенсоров (ХС). Сенсорные анализаторы могут работать автономно, без вмешательства оператора, причем предполагается, что они связаны с системами накопления и автоматизированной обработки информации. Значение ХС и созданных на их основе анализа-

торов в контроле состояния среды обитания и охране здоровья человека трудно переоценить.

Типичный химический сенсор состоит из химического селективного слоя датчика, дающего отклик на присутствие определяемого компонента и изменение его содержания, и физического преобразователя (трансдюсера). Последний преобразует энергию, возникающую в ходе реакции селективного слоя с определяемым компонентом, в электрический или световой сигнал, который затем измеряется с помощью светочувствительного и/или электронного устройства. Этот сигнал и является аналитическим, поскольку дает прямую информацию о составе среды (раствора или газа). ХС могут работать на принципах химических реакций, когда аналитический сигнал возникает вследствие химического взаимодействия определяемого компонента с чувствительным слоем, или на физических принципах, когда измеряется физический параметр (поглощение или отражение света, масса, проводимость). В первом случае чувствительный слой выполняет функцию химического преобразователя. Для повышения избирательности на входном устройстве ХС (перед химически чувствительным слоем) могут

размещаться мембраны, селективно пропускающие частицы определяемого компонента (ионообменные, диализные, гидрофобные и другие пленки). В этом случае определяемое вещество диффундирует через полупроницаемую мембрану к тонкому слою химического преобразователя, в котором формируется аналитический сигнал на компонент. На основе ХС конструируют сенсорные анализаторы – приборы, предназначенные для определения какого-либо вещества в заданном диапазоне его концентраций.

В зависимости от характера отклика (первичного сигнала), возникающего в чувствительном слое сенсоров, последние подразделяют на различные типы. В настоящее время наибольший интерес у исследователей и разработчиков вызывают оптические ХС. Чаще всего оптические химические сенсоры классифицируют в зависимости от типа принципов их действия: датчик поглощения, датчик отражения, датчик люминесценции, комбинированный датчик и др. Из оптических ХС перспективны сенсоры на основе волоконной оптики. Применение волоконной оптики в составе сенсоров имеет ряд важных преимуществ. Так, нечувствительность к электро-

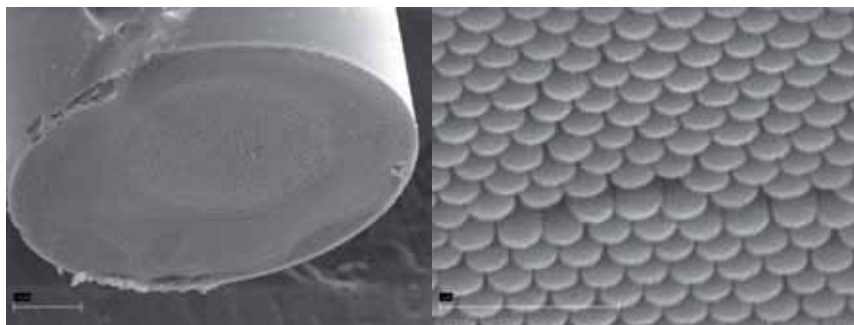


Рис.1. Микрофотография торца оптического волокна с нанесенной ФК-пленкой из лиофильной суспензии монодисперсных сферических частиц кремнезема

магнитным и радиационным помехам, химическая и термическая устойчивость, относительно низкая стоимость делают такие типы сенсоров в ряде случаев незаменимыми [1].

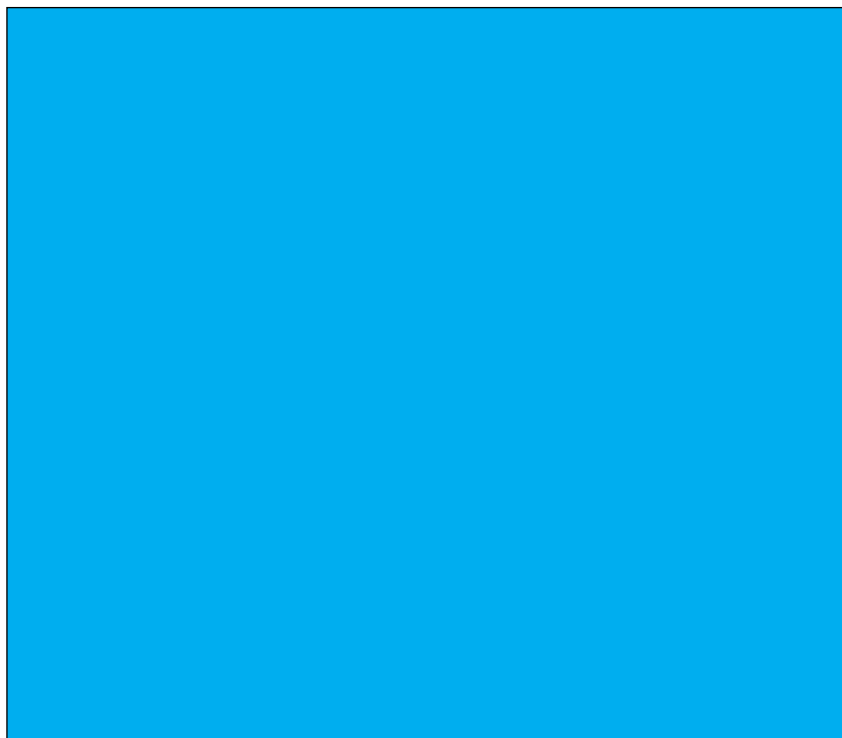
Оптоволоконный сенсор обычно выполняется из кварцевого стекла, пластика или стекла и окружен оптическим изолятором – оболочкой, имеющей более низкий показатель преломления, чем сердцевина. Пластиковые и стеклянные волокна гораздо дешевле, чем волокна из кварцевого стекла, однако область применения кварцевых волокон существенно шире: они могут быть использованы в ультрафиолетовой области спектра, – там, где остальные материалы поглощают излучение. В оптоволоконных сенсорах химический селективный слой закрепляется либо на торце световода либо на его боковой поверхности. Используют как одиночные оптические волокна, так и пучки из многих оптических волокон. Оптические волокна позволяют осуществить передачу оптических сигналов на очень большие расстояния и, следовательно, идеальны для тех случаев, когда объект анализа удален от исследователя. Кроме того, их можно использовать в самых разнообразных оптических светочувствительных устройствах, таких, как проточные ячейки для непрерывного мониторинга. Значительно расширить область применения оптоволокон позволяет нанесение на их поверхность пленочных наноструктур на основе наночастиц кремнезема [2–5]. Такие частицы способны самоорганизовываться на поверхности, образуя упорядоченную

гранецентрованную структуру – фотонные кристаллы (ФК). Такое применение ФК-пленок обусловлено их специфическими оптическими свойствами (из-за наличия запрещенных зон для пропускания определенных длин волн излучения, которые зависят от среды, окружающей наночастицы) и большой площадью поверхности структуры (это позволяет увеличить чувствительность сенсоров, использующих ФК-пленки). Нами разработаны способы нанесения тонких фотонно-кристаллических (ФК) пленок опалов на торцы оптических волокон из лиофильных и лиофобных суспензий монодисперсных сферических частиц кремнезема. На рис.1 приведены фотографии со сканирующего электронного микроскопа торца оптического

волокна с сформированной на его поверхности ФК-пленкой из лиофильной суспензии коллоидных частиц.

Наиболее широко применяют анализ, основанный на фотолюминесценции, возбуждаемой УФ-излучением, источником которого служат ртутно-кварцевые и ксеноновые лампы, а также лазеры. Регистрация люминесценции производится визуально и фотоэлектрическим способом (с помощью спектрофотометра). Характеристики фотолюминесценции позволяют сделать вывод о присутствии в исследуемых образцах определенных веществ и их концентрации. Количественный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от количества люминесцирующего вещества.

Примером такого оптоволоконного химического сенсора может служить разработанный в нашей лаборатории сенсор на бутиламин. Бутиламин токсичное вещество, опасное для жизни и здоровья человека, является промежуточным продуктом в производстве красителей, каучука, пластмасс, полимеров, взрывчатых веществ и др. Принцип его работы основан на изменении оптических свойств тонкой пленки функционализированных частиц кремнезема,



нанесенной на торец оптоволоконна. Известно, что пирилоцианиновые красители взаимодействуют с первичными аминами с образованием пиридоцианinov, обладающих люминесценцией, отличной от люминесценции исходных пирилоцианинов. Этот эффект стал основой для синтеза красителей пирилоцианин-2 и пирилоцианин-3 [6], селективно реагирующих с бутиламиноном. Использование этой химической реакции в селективном слое сенсора стало возможным благодаря тому, что пирилоцианиновые красители способны к ковалентному связыванию с остовом кремнеземной наночастицы. Химическая модификация кремнеземных наночастиц в условиях золь-гель синтеза, описанная в [6], позволила получать золь-гель суспензии функционализированных красителями частиц кремнезема размером 8–10 нм. Такие наночастицы, будучи нанесенными на поверхность оптического волокна, формируют тонкую пленку оксида кремния, модифицированного красителем полиметинового типа. Также известно, что в мезопористых наноструктурах кремнезема усиливаются люминесцентные свойства органических красителей и повышается их фотоустойчивость [7, 8]. Поэтому связывание функциональных люминесцентных

красителей с наночастицами кремнезема перспективно для использования оптических химических сенсоров.

На рис. 2 приведена схема установки для определения чувствительности волновода. Пленочную наноструктуру наносили на торцевую поверхность оптического волокна диаметром 600 мкм либо погружая конец волокна в раствор частиц, либо нанося и затем высушивая капли раствора частиц на торец волокна. Спектрально-люминесцентные свойства пленок функционализированных частиц кремнезема (ФЧК) исследовали на спектрометре Avantes AvaSpec-2048TEC (спектральное разрешение 1 нм). Источник вынужденного излучения – полупроводниковый лазер Newport LQC 405 – 85E с длиной волны непрерывного излучения 407 нм и мощностью 85 мВт. Ввод и вывод излучения в торец оптического волокна осуществлялся при помощи волоконного рефлектометрического датчика Avantes FCR-7UV200-2. Эксперименты показали, что полученные пленки устойчивы к различного рода механическим воздействиям и демонстрируют хорошую фотоустойчивость.

Характерный спектр люминесценции пленки ФЧК с пирилоцианином-3 представлен на

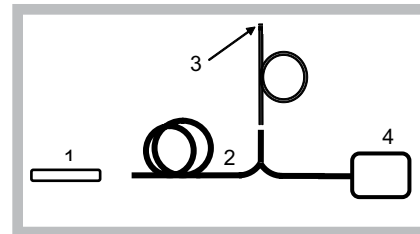


Рис.2. Оптическая схема измерения спектра отражения от оптического волокна с нанесенной на торец наноструктурой: 1 – полупроводниковый лазер; 2 – волоконный рефлектометрический датчик; 3 – торец исследуемого оптоволоконна с нанесенной наноструктурой; 4 – спектрометр

рис.3. До химической реакции ФЧК с бутиламиноном в спектре люминесценции виден ярко выраженный пик в области 660 нм (кривая 1). Однако после обработки раствором бутиламина (10%-ный раствор в этиловом спирте) пленки ФЧК дают зелено-желтую люминесценцию с максимумом на 560 нм (кривая 2). Следует отметить, что воздействие на ФЧК других аминосодержащих жидкостей приводит лишь к тушению люминесценции красителя в красной области спектра, при этом желто-зеленой люминесценции не появляется, что свидетельствует о селективности протекания реакции ФЧК, модифицированного красителем пирилоцианин-3, с бутиламиноном. Минимальная концентрация бутиламина в этиловом спирте, при

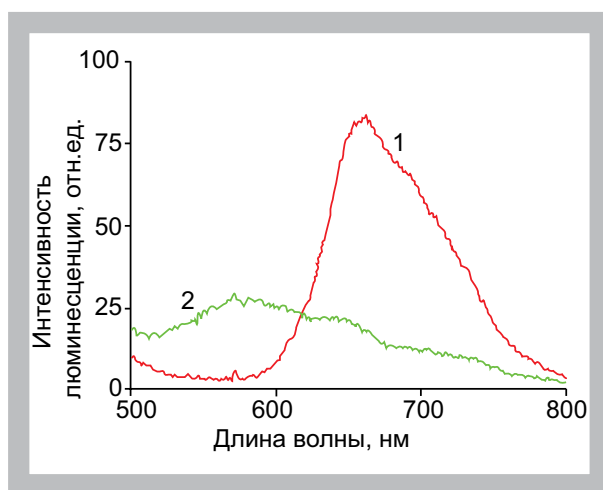


Рис.3. Спектр люминесценции ФЧК-пленки с органическим красителем пирилоцианин-3 до (1) и после (2) химической реакции с раствором бутиламина

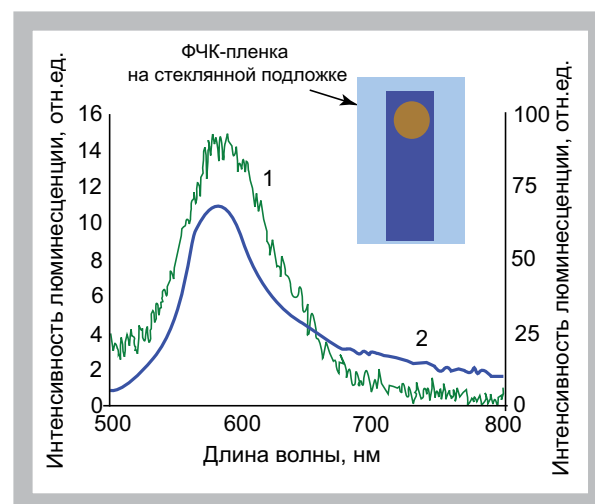


Рис. 4. Спектр люминесценции ФЧК-пленки с органическим красителем пирилоцианин- 2 после химической реакции с раствором бутиламина (1) и спектр отражения от ФК- "зеркала" (2)

которой удалось зафиксировать люминесцентный отклик пирилоцианина, составила 10^{-3} моль/л.

В отличие от ФЧК с пирилоцианином-3, пленки, модифицированные пирилоцианином-2, до химической реакции не имеют люминесценции. После протекания реакции с 10%-ным раствором бутиламина появляется ярко выраженный пик люминесценции красителя в области 580 нм (кривая 2 на рис.4). При взаимодействии с другими аминокислотами пика люминесценции также не наблюдается.

Для увеличения амплитуды люминесцентного отклика с торца оптического волокна от пленки ФЧК на нее наносилось пористое селективное зеркало, в качестве которого использовалась фотонно-кристаллическая (ФК) пленка из искусственного опала. Максимум ее отражения совпадал с пиком люминесценции пирилоцианина в ФЧК после химической реакции с бутиламином. Это достигалось путем выбора диаметра монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК), который составил 260 нм. Пористость фотонно-кристаллической пленки позволяла бутиламину и другим веществам беспрепятственно проникать к пленке ФЧК. ФК-пленки искусственного опала выращивались на поверхности оптических волокон методом подвижного мениска из лиофобных суспензий [9]. Для реализации метода подвижного мениска оптическое волокно фиксируется в объеме суспензии МСЧК относительно поверхности испарения под углом 15 градусов.

Характерный спектр отражения ФК-“зеркала”, нанесенного на торец оптического волокна, приведен на рис.4 (кривая 2), который практически совпал с полосой люминесценции красителя пирилоцианин-2 в области 580 нм (рис.4, кривая 1). ФК-пленка имела высокоупорядоченную гексагональную плотноупакованную структуру из МСЧК, а кристаллографическое направление (111) нормально к поверх-

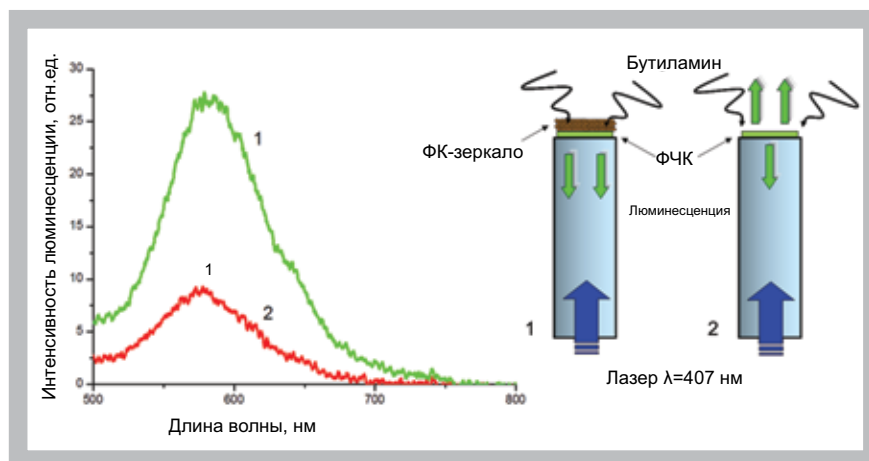


Рис.5. Спектр люминесценции ФЧК-пленки с органическим красителем пирилоцианин-2, нанесенной на торец оптоволокна диаметром 600 мкм с ФК-“зеркалом” (1) и без него (2)

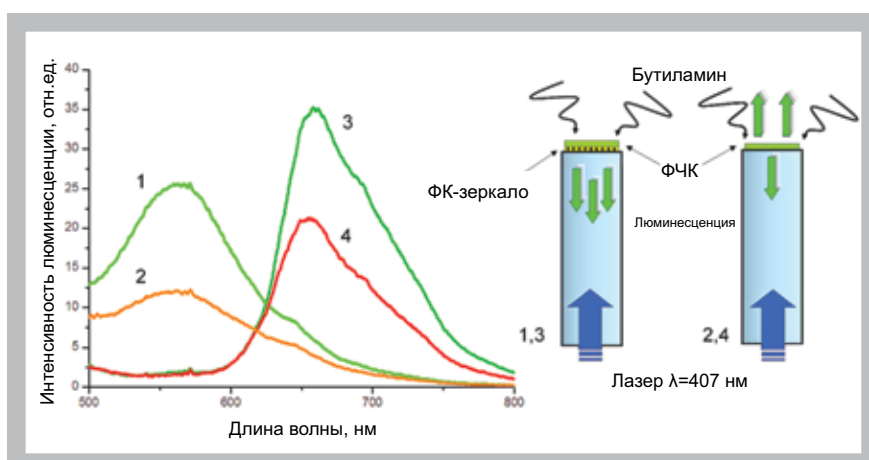


Рис.6. Спектры люминесценции ФЧК-пленки с органическим красителем пирилоцианин-3 на торец оптоволокна диаметром 600 мкм до (3,4) и после химической реакции с бутиламином (1,2) при наличии (1,3) и отсутствии (2,4) коллоидных наночастиц серебра

ности. Эксперименты показали, что нанесение на пленку ФЧК ФК-“зеркала” приводит к увеличению амплитуды отраженного сигнала в 3 – 4 раза (рис.5). При этом наличие ФК-“зеркала” не влияло на скорость изменения оптического отклика сенсорной пленки.

Дальнейшего увеличения амплитуды люминесценции ФЧК удалось добиться путем внесения в пленку коллоидных наночастиц металлов диаметром 5 – 7 нм [10]. На рис.6 приведен характерный спектр люминесценции ФЧК с пирилоцианином-3, нанесенного на пленку гидрозоля коллоидного серебра. Из рис. 5 видно, что присутствие наночастиц серебра приводит к возрастанию люминесценции красителя в 2 – 3 раза.

Таким образом, впервые реализован химический сенсор на торце оптического волокна, селективно реагирующий на бутамина. Сенсорным элемен-

том такого устройства является тонкая пленка ФЧК с ковалентно связанным пирилоцианином, изменяющим люминесцентные свойства при воздействии аналита. Эксперименты показали, что такие пленочные покрытия, интегрированные с волоконно-оптической технологией, предлагают большой потенциал при отслеживании следов химических веществ как в жидких, так и в газообразных средах. Показано, что внесение наночастиц серебра в пленку ФЧК и нанесение на торец оптического волокна фотонно-кристаллической пленки, как пористого зеркала, позволяет увеличить чувствительность сенсора примерно в 10 раз, что открывает перспективу создания селективных оптических химических сенсоров удаленного мониторинга.

Авторы выражают благодарность Дмитрию Валентиновичу

Калинину за предоставленные суспензии частиц кремнезема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волоконно-оптические датчики. /Под ред. Э. Удда.– М: Техносфера. 2008.
2. Li J., Herman P., Valdivia C. et al. – Optics Express 2005, 13, 6454.
3. Yan H., Wang M., Ge Y. – Optical Fiber Technology, 2009, 15, 324.
4. TJanotta M., Katzir A., Mizai-koff B. – Applied Spectroscopy, 2003, 57, 823.
5. Xiao H., Zhang J., Dong J. et al. – Optics Letters, 2005, 30, 1270.
6. Orlova N., Kargapolova I., Shelkovnikov V. et al. – High Energy Chemistry, 2009, 43, 602.
7. Kievscy Y., Sokolov I., Kaszpurenko J. – Small, 2007, 3, 419.
8. Collinson M. – Trends in analytical chemistry, 2002, 21, 30.
9. Плеханов А., Калинин Д., Сердобинцева В. – Российские нанотехнологии, 2006, 1, 245.



VSEL-ЛАЗЕРЫ

Компания «Коннектор Оптик» анонсировала выпуск новой линейки продукции на базе чипов сверхскоростных вертикально-излучающих лазеров спектрального диапазона 850 нм со скоростью передачи данных 28 и 40 Гбит/с и фотодетекторов со скоростью более 25 Гбит/с. Вертикально-излучающие лазеры и фотодетекторы, производимые компанией, обеспечивают скорость передачи данных по оптическому волокну до 40 Гбит/с на один канал при низкой стоимос-

ти излучателя. Такие устройства найдут применение в волоконно-оптических линиях связи следующего поколения: оптических межсоединениях суперкомпьютеров, датацентрах, оптических кабелях стандартов HDMI и Display Port, а также кабелях будущего стандарта USB. На сегодняшний день «Коннектор Оптик» – единственный в России производитель вертикально-излучающих лазеров.

www.connectoroptics.ru



ЛАЗЕРНЫЙ РЕАКТИВНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ

Аэрокосмический лазерный реактивный двигатель (ЛРД) новый тип двигателя для сверхвысотных беспилотных самолетов, ракетопланов, космических аппаратов (КА). АКЛРД предназначен для перевода КА с околоземной орбиты на геостационарную, коррекции орбит КА и их ориентации. Идею использования лазерной реактивной тяги для осуществления полета летательных аппаратов начали разрабатывать в начале 70-х годов. Главное отличие от традиционных способов создания реактивной тяги – это и одно из преимуществ лазерной тяги: лазерная тяга формируется за счет энергии источника, удаленного от КА. Выигрыш – в значительном сокращении общей массы аппарата за счет сокращения массы топлива и увеличении доли полезного груза. Лазерная тяга характеризуется высоким

удельным импульсом по сравнению с традиционными ракетными двигателями при достаточно высоких значениях тяги. В ФГУП НИИКИ ОЭП разрабатывают аэрокосмический лазерный реактивный двигатель (АКЛРД). Получен Патент РФ N2266420, проведены успешные эксперименты по демонстрационному полету аппарата с макетом аэрокосмического лазерного реактивного двигателя. Достигнут максимальный удельный импульс отдачи 25 дин/Вт при средней мощности лазерного излучения 5 кВт (масса макета 150 г). Сейчас в институте разрабатывают оптические концентраторы лазерного излучения и ведут исследование газодинамических процессов формирования тяги в лазерно-химических реактивных двигателях.

www.niiki.ru