

УДК 541.186

С.С. Вознесенский, А.А. Сергеев, А.Ю. Мироненко, С.Ю. Братская, А.В. Непомнящий

Оптические сенсоры для детектирования паров аммиака на основе многослойных биополимерных покрытий с внедренным рН-индикатором

Исследованы оптические и сенсорные характеристики многослойных биополимерных покрытий хитозан/каррагинан с иммобилизованным рН-индикатором. Приводятся характеристики созданных на основе этих покрытий высокочувствительных оптических сенсоров для регистрации аммиака в окружающей среде.

Ключевые слова: интегрально-оптический сенсор аммиака, рН-индикатор, сенсор сорбционного типа, природные полимеры.

В данной работе представлены результаты разработки и исследования новых оптических сенсоров для детектирования паров аммиака. Для создания сенсорного слоя использована наноструктурированная многослойная биополимерная матрица с иммобилизованным рН-индикатором бромтимоловый синий (БТС).

Многослойное биополимерное покрытие создавалось путем самоорганизации противоположно заряженных полиэлектролитов [1] на поверхности эффузионного волновода [2]. В качестве полиэлектролитов выбраны природные полисахариды хитозан (катионный компонент) и каррагинан (анионный компонент), которые позволяют за 4–12 адсорбционных циклов получать полимерные пленки заданной толщины (h) (рис. 1, а) [1]. По данным атомно-силовой микроскопии покрытие имеет высокую однородность и низкую шероховатость (вставка на рис. 1, а), а среднее значение показателя преломления многослойной пленки, определенное методом эллипсометрии, для всех исследованных образцов составило $1,53 \pm 0,01$ ($\lambda = 633$ нм). Иммобилизация индикатора производилась после формирования многослойного покрытия, что позволило контролировать количество введенного индикатора. Зависимость количества внедренного индикатора от толщины полимерного покрытия (количества бислоев $N_{\text{БС}}$) подтверждено исследованиями оптической плотности (A) образцов методами спектрофотометрии (рис. 1, б).

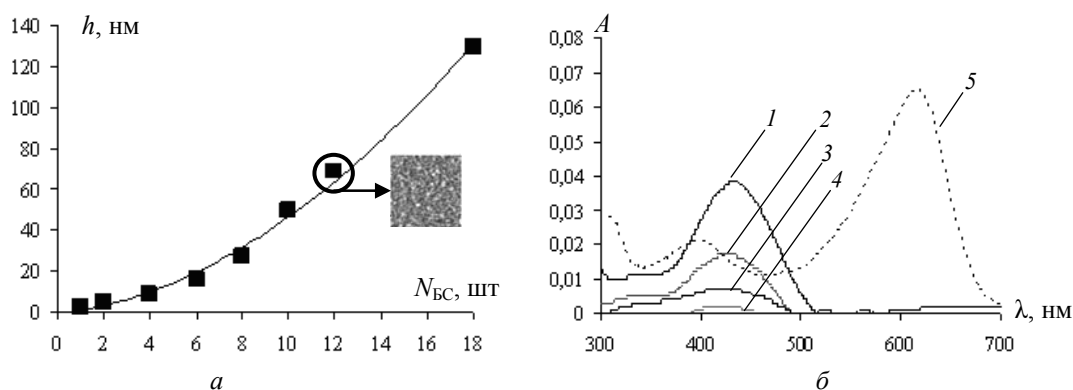


Рис. 1. Зависимость толщины многослойного покрытия от количества бислоев хитозан/каррагинан – а; б – спектральные характеристики многослойных биополимерных структур с иммобилизованным индикатором: 1 – 16 бислоев, 2 – 12 бислоев, 3 – 8 бислоев, 4 – 16 бислоев без индикатора; 5 – спектр поглощения сенсорного слоя в присутствии аммиака (16 бислоев)

Изменение спектральных характеристик индикатора бромтимоловый синий происходит в диапазоне рН 5,8–7,6. При воздействии аммиака появляется дополнительный пик поглощения на длине волны $\lambda = 610$ нм (рис. 1, б, график 5).

Сенсоры для детектирования паров аммиака получены путем нанесения покрытий с различным числом бислоев на эффузионные волноводы. Возбуждение волновода осуществлялось через призматический ввод сфокусированным с использованием сферической или цилиндрической линзы излу-

нием гелий-неонового лазера со средней мощностью 11 мВт. Требуемая концентрация аналита создавалась в герметичной камере, в которую помещался сенсор, путем смешения воздушного потока, содержащего 300 ppm (частей на миллион) аммиака, с лабораторным воздухом. Восстановление исходных оптических характеристик осуществлялось продувкой сенсорного слоя чистым воздухом. Исследования проводились при температуре 21 °С и уровне относительной влажности 30%.

Сенсорный оптический отклик такой системы проявляется в изменении спектральных характеристик сенсорного слоя в присутствии паров аналита, приводящего к уменьшению мощности (P) распространяющегося в волноводе излучения (рис. 2, а). Чувствительность покрытий для каждой концентрации аммиака C_{NH_3} (рис. 2, б) определялась по формуле

$$\Delta S(C_{NH_3}) = \frac{P_0 - P_S}{P_0},$$

где C_{NH_3} – концентрация подаваемого аналита; P_0 – значение выходной мощности до воздействия аммиака; P_S – минимальное значение выходной мощности при воздействии.

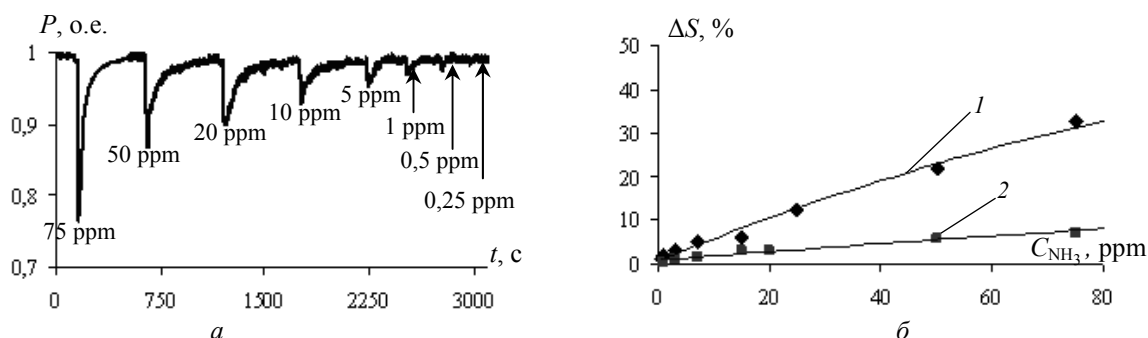


Рис. 2. Сенсорные характеристики многослойных полимерных покрытий при использовании сферической линзы: а – оптический отклик 12-бислойного полимерного покрытия; б – чувствительность: 1 – 12 бислоев, 2 – 8 бислоев

Экспериментально достигнутый предел регистрации аммиака в окружающей среде составил 0,25 ppm, что на два порядка ниже предельно допустимой концентрации. Теоретически достижимый предел определения аммиака для данной системы, рассчитанный по 3σ-критерию [3] равен 0,1 ppm, что свидетельствует о перспективности проводимых исследований. Относительная погрешность измерений не превышает 5%. Время срабатывания сенсора не более 20 с. Сравнение сенсорных характеристик исследованных биополимерных покрытий с существующими аналогами приведено в таблице.

Сенсорные характеристики различных типов покрытий с иммобилизованным рН-индикатором

Тип чувствительного слоя	Сенсорные характеристики		
	Чувствительность, ppm	Время срабатывания, мин	Время восстановления, мин
Золь-гель-пленка, нанесенная на поверхность оптического волокна [3]	10	20	40
ПММА-пленка, нанесенная на поверхность планарного волновода [4]	0,25	60	180
Бислои хитозан/каррагинан, нанесенные на поверхность планарного волновода	0,1	0,3	8

Известно, что одним из способов повышения чувствительности оптического сенсора является увеличение эффективной площади взаимодействия лазерного излучения с сенсорным слоем [5]. Для этого нами в качестве фокусирующей была использована цилиндрическая линза, что позволило увеличить эффективную площадь взаимодействия до 180 мм² (в случае сферической линзы площадь взаимодействия составляла 3 мм²). В результате экспериментально достигнутый уровень регистра-

ции аммиака составил 0,09 ppm, при относительной погрешности 3% (рис. 3). Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составил 0,05 ppm.

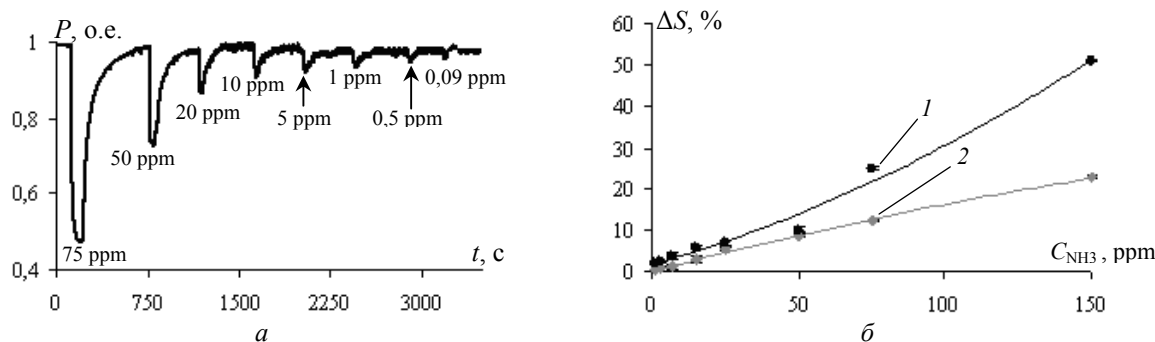


Рис. 3. Сенсорный отклик многослойных полимерных покрытий при использовании цилиндрической линзы: *a* – оптический отклик 12-бислойного полимерного покрытия; *б* – чувствительность: 1 – 12 бислоев, 2 – 8 бислоев

Возбуждение волновода цилиндрической линзой позволяет уменьшить удельную интенсивность проходящего излучения до 3,5 Вт/см² (для сферической линзы 0,3 кВт/см²), предотвратить деградацию индикатора при длительном воздействии лазерного излучения и повысить чувствительность и надежность измерительной системы.

Значительное различие оптической плотности многослойных пленок с иммобилизованным индикатором в зависимости от условий среды (воздух – пары аналита) позволяет рассматривать их в качестве перспективного сенсорного слоя для интегрально-оптических датчиков присутствия паров веществ кислотно-основной природы.

Работа поддержана грантом РФФИ 11-02-98512-р_восток_a.

Литература

1. Adhesion and viability of two enterococcal strains on covalently grafted chitosan and chitosan/ λ -carrageenan multilayers / S. Bratskaya, D. Marinin, F. Simon et al. // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8, № 9. – P. 2960–2968.
2. Даниленко С.С. Распространение света в градиентных волноводах с шероховатой границей при наличии поглощения / С.С. Даниленко, А.Н. Осовицкий // *Квантовая электроника*. – 2011. – Т. 41, № 6. – С. 552–556.
3. Evaluation of pH indicator-based colorimetric films for ammonia detection using optical waveguides / J. Courbat, D. Briand, J. Damon-Lacoste et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2009. – Vol. 143. – P. 62–70.
4. Cao W. Optical fiber-based evanescent ammonia sensor / W. Cao, Y. Duan // *Sensors and Actuators B*. – 2005. – Vol. 110. – P. 252–259.
5. Егоров А.А. Теория абсорбционного интегрально-оптического датчика газообразных веществ // *Оптика и спектроскопия*. – 2010. – Т. 109, № 4. – С. 678–688.

Вознесенский Сергей Серафимович

Д-р физ.-мат. наук, зав. лаб. физических методов мониторинга природных и техногенных объектов (ФММПТО) Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН
Тел.: (423) 231-04-39
Эл. почта: vss@iacp.dvo.ru

Сергеев Александр Александрович

Мл. науч. сотрудник лаб. ФММПТО Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН
Тел.: (423) 232-06-24
Эл. почта: AleksandrSergeev@inbox.ru

МIRONENKO Александр Юрьевич

Мл. науч. сотрудник лаб. сорбционных процессов Института химии ДВО РАН

Тел.: (423) 231-35-83

Эл. почта: mironenko@ich.dvo.ru

БРАТСКАЯ Светлана Юрьевна

Д-р хим. наук, зав. лаб. сорбционных процессов Института химии ДВО РАН

Тел.: (423) 231-35-83

Эл. почта: sbratska@ich.dvo.ru

НЕПОМНЯЩИЙ Александр Владимирович

Инженер-программист лаб. ФММПТО Института автоматики и процессов управления ДВО РАН

Тел.: (423) 232-06-24

Эл. почта: santila001@mail.ru

Voznesenskiy S.S., Sergeev A.A., Mironenko A.Yu., Bratskaya S.Yu., Nepomnyashchiy A.V.

Optical sensors for ammonia detection based on multilayer biopolymer coatings with immobilized pH dye

Optical and sensor properties of chitosan/ carrageenan multilayer of biopolymer coatings with immobilized pH dye were investigated. The features of highly sensitive optical waveguide sensor for ammonia based on these coatings are shown.

Keywords: integrated optic ammonia sensor, pH-indicator, evanescent-field sensor, natural polymers.
