

ИНДЕКС УДК 53.087;543.27.-8; 544; 621.37;681.2

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ, ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

© Егоров А.А., Егоров М.А., Царева Ю.И.

yegorov@kapella.gpi.ru

Аннотация

Представлен краткий обзор химических сенсоров. Дана их классификация, описаны принципы работы некоторых датчиков и области их применения. Особое внимание уделено электрохимическим сенсорам, биосенсорам и оптическим химическим сенсорам. Рассмотрены фундаментальные явления, лежащие в основе действия оптических химических сенсоров. Описан принцип работы интегрально-оптического химического датчика абсорбционного типа. Подчеркнуты потенциальные возможности применения интегрально-оптических датчиков, например, в химической промышленности, микроэлектронной промышленности, экологии и медицине.

CHEMICAL SENSORS: CLASSIFICATION, PRINCIPLES OF WORK, AREA OF APPLICATION

The brief review of chemical sensors is represented. The classification of chemical sensors is given, the principles of work of some sensors and areas of their application are described. The special attention is given to electrochemical sensors, biosensors and integrated-optical chemical sensors. The fundamental phenomena underlying operations of optical chemical sensors are considered. The principle of work of the integrated-optical chemical sensor is circumscribed. The potential possibilities of application of integrated-optical sensors, for example, in a chemical industry, microelectronic industry, ecology and medicine are underlined.

Ключевые слова: датчик, химический сенсор, экологические приборы, интегрально-оптический датчик, лазерное излучение, обработка данных

1 Введение

Датчики (сенсоры) позволяют собирать, фиксировать, предавать, обрабатывать и распределять информацию о состояниях физических систем. Это может быть информация о химическом составе, форме, строении, положении и динамике. Существуют различные виды датчиков. Принципы их действия базируются на определенных физических или химических явлениях и свойствах. Примерами могут быть температурные датчики, радары, эхолоты, датчики уровня радиации, датчики давления, гигрометры и др. [1-15].

Успехи в смежных областях (лазерная физика, физика твердого тела, микроэлектроника, микропроцессорная техника, материаловедение, квантовая электроника, интегральная оптика) привели к развитию нового направления в разработке датчиков – созданию химических сенсоров [4]. Одним из самых перспективных видов химических сенсоров по-нашему мнению являются оптические химические сенсоры [3]. Интегрально-оптические химические датчики по-нашему мнению являются среди них наиболее перспективными [9-12]. Принцип работы интегрально-оптических химических датчиков

абсорбционного типа основан на регистрации изменения интенсивности лазерного излучения волноводной моды, распространяющейся через исследуемую среду, на длинах волн, характерных для данного вещества.

Актуальность настоящего обзора обусловлена перспективностью обнаружения целого ряда других критически важных для безопасности людей газов с помощью химических сенсоров. Решение этой проблемы имеет приоритетное значение для химической промышленности, нефтегазовой промышленности (добыча, транспортировка, хранение), экологии, медицины, военных технологий и др.

2 Классификации датчиков

При классификации датчиков часто рассматривают принцип их действия, который может быть обусловлен физическими или химическими явлениями и свойствами. На рис. 1 приведена обобщенная функциональная схема измерения с помощью химического датчика.

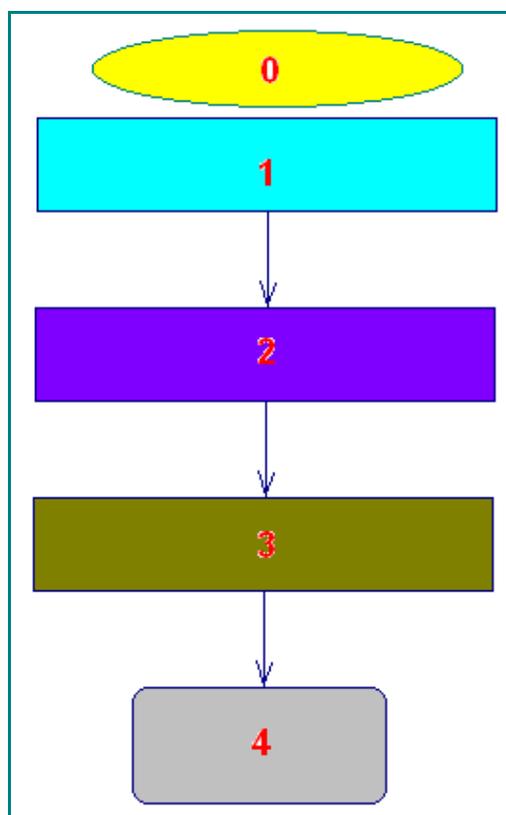


Рис. 1 Функциональная схема измерения с помощью химического сенсора: 0 – исследуемая среда, 1 – химически чувствительный слой; 2 – преобразователь аналитического сигнала; 3 – электронный блок обработки и аналого-цифрового преобразования сигнала; 4 – компьютер.

Существует множество явлений, эффектов и видов преобразования энергии, которые могут быть использованы для построения датчиков [1-17]. В Таблице 1 приведены примеры таких явлений и эффектов (см., например, [1-4]).

Таблица 1.

<i>Эффект, явление, свойство</i>	<i>Физическая сущность преобразования</i>
Теплопроводность (тепловая энергия → изменение физических свойств)	Переход теплоты внутри физического объекта из области с более высокой в область с более низкой температурой
Тепловое излучение (тепловая энергия → инфракрасные лучи)	Оптическое излучение при повышении температуры физического объекта
Эффект Зеебека (температура → электричество)	Возникновение ЭДС в цепи с биметаллическими соединениями при разной температуре спаев
Пироэлектрический эффект (температура → электричество)	Возникновение электрических зарядов на гранях некоторых кристаллов при повышении температуры
Эффект фотопроводимости (свет → электрическое сопротивление)	Изменение электрического сопротивления полупроводника при его облучении светом
Эффект Фарадея (свет и магнетизм → свет)	Поворот плоскости поляризации линейно-поляризованного светового луча, проходящего через парамагнитное вещество
Пьезоэлектрический эффект (давление → электричество)	Возникновение разности потенциалов на гранях сегнетоэлектрика, находящегося под давлением
Эффект Доплера (звук, свет → частота)	Изменение частоты при взаимном перемещении объектов по сравнению с частотой, когда эти объекты неподвижны
Химические свойства (информация о химических связях → сигнал)	Биохимический преобразователь преобразует информацию о химических связях в физическое или химическое свойство или сигнал

Не претендуя на полноту охвата проблемы, приведем некоторую полезную классификацию сенсоров [1-15].

Энергетические свойства входных величин датчиков позволяют разделить их **по виду входных величин** на *активные* и *пассивные*. В активных датчиках входные величины имеют энергетическую природу (напряжение, сила и т. д.), в пассивных же входные величины имеют неэнергетический характер (электрические ёмкость, сопротивление и др.).

По числу воспринимаемых и преобразуемых величин можно выделить *одномерные* датчики, оперирующие с одной величиной, и *n-мерные (многомерные)*, воспринимающие несколько (*n*) входных величин. При этом многомерные сенсоры могут иметь общие элементы и поэтому быть проще совокупности одномерных датчиков, воспринимающих столько же величин.

По числу выполняемых (измерительных) функций можно выделить *однофункциональные* и *многофункциональные* датчики. Многофункциональные могут помимо основной функции (восприятие величины и формирование измерительного сигнала) выполнять ряд дополнительных функций.

Многофункциональные датчики иногда называют также *интеллектуальными*. К таким датчикам, в принципе можно отнести *аналоговые* и *цифровые* датчики с суммированием сигналов, с перестраиваемыми адаптивными режимами работы и параметрами, с аналого-цифровым преобразованием, с метрологическим обслуживанием и датчики со встроенными микропроцессорами.

К дополнительным функциям многофункциональных сенсоров можно отнести следующие:

- операции обработки данных и фильтрацию;
- коррекцию погрешностей;
- хранение сигналов;
- преобразование «поля» сигналов в изображение;
- защиту от влияния помех;
- и др.

По числу преобразований энергии и вещества датчики можно разделить на *одноступенчатые* и *многоступенчатые*.

По технологии изготовления сенсоры можно разделить на *элементные*, изготавливаемые из набора отдельных элементов, и *интегральные*, в которых все составные элементы датчика изготавливаются одновременно по интегральной технологии.

Особо выделяются биологические датчики, в которых в качестве чувствительных элементов используется рецепторная часть биологических органов чувств, ферменты и другие вещества, а также – электронная часть, формирующая измерительные сигналы.

По взаимодействию с источниками информации датчики делятся на *контактные* и *бесконтактные* (дистанционного действия).

По виду измерительных сигналов датчики делятся на *аналоговые* и *цифровые*. Для анализа работы аналоговых и цифровых датчиков должен быть использован соответствующий виду анализируемых сигналов математический аппарат.

В настоящее время существует тенденция увеличения числа и усложнения функций, выполняемых сенсорами. Особенно это характерно для интегральных датчиков, которые могут включать в свой состав дополнительные устройства. Такие датчики способны служить основой для создания измерительных систем, позволяющих осуществлять сбор, обработку, хранение и распределение информации (см., например, [2, 12]).

К современным сенсорам предъявляются следующие основные требования:

- высокие качественные характеристики: чувствительность, точность, линейность, воспроизводимость показаний, скорость отклика, взаимозаменяемость, отсутствие гистерезиса и большое отношение сигнал-шум;
- высокая надежность: длительный срок службы, устойчивость к внешней среде, безотказность в работе;
- технологичность: малые габариты и масса, простота конструкции, интегральное исполнение, низкая себестоимость.

3 Химические сенсоры

3.1 История развития химических сенсоров

К настоящему времени разработано огромное количество самых разнообразных химических сенсоров. Началом истории химических сенсоров можно считать конец XIX – начало XX века.

Началом истории химических сенсоров можно считать конец XIX – начало XX века. В это время появился прообраз катарометра (1880 г.), который использовался для определения содержания водорода в водяном паре; двухэлектродная ячейка Кольрауша (1885 г.), металлические электроды Нернста (1888 г.) и стеклянный электрод Кремера (1906 г.). В конце XIX - начале XX вв. под сенсорами (слово «сенсор» от английского слова *sense* – чувство, ощущение) понимали портативные устройства для определения химического состава среды. Типичная конструкция сенсора включала чувствительный элемент и преобразователь [4].

В то время процедура стандартного химического анализа представляла собой многостадийный процесс, основанный на химических реакциях. Таким образом, химический анализ был тогда в полной мере «химическим». А уже в первых сенсорах использовались

физические и физико-химические процессы.

Следующий этап в развитии химических сенсоров связан с появлением проточных методов анализа. В 50-х годах XX в. аналитическое приборостроение достигло такого уровня, что стало возможным создание проточных методов анализа. В 1952 г. Мартином и Джеймсом был предложен газовый хроматограф. Во всех случаях появилась острая необходимость в детекторах – приборах, которые позволили бы в автоматическом режиме определять концентрацию вещества в потоке газа или жидкости.

Следующим важным моментом в развитии сенсорного анализа можно считать предложение Бергфелда объединить чувствительную мембрану с затвором полевого транзистора. Это предложение привело к появлению ионоселективного полевого транзистора. Кроме того, появились перспективы того, что планарная технология, развитая в микроэлектронике, приведет к созданию и массовому производству дешевых сенсоров.

Миниатюрность и относительно небольшие размеры сенсоров позволяет создавать их наборы в небольшом объеме. Так, на одном полупроводниковом кристалле можно разместить несколько чувствительных элементов или в небольшом объеме несколько самостоятельных сенсоров. Таким образом, появилась возможность создания «лаборатории на чипе», снабженной микропроцессором для обработки результатов анализа (см., например, [4]).

3.2 Устройство и принципы работы химических сенсоров

Химические сенсоры представляют собой датчики, в которых два типа преобразователей – химический и физический – находятся в тесном контакте между собой.

Химический преобразователь состоит из слоя чувствительного материала, который формирует селективный отклик на определяемый компонент: он способен отражать присутствие определяемого компонента и изменение его содержания.

Физический преобразователь – трансдьюсер – преобразует энергию, которая возникает в ходе реакции селективного слоя с определяемым компонентом, в электрический или световой сигнал. Этот сигнал затем измеряется с помощью светочувствительного и/или электронного устройства.

Химические сенсоры могут работать на принципах химических реакций и на физических принципах. В первом случае аналитический сигнал обусловлен химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя. Во втором случае измеряется физический параметр (коэффициент поглощения или отражения света, масса, проводимость и др.).

Для повышения избирательности на входном устройстве перед химически чувствительным слоем размещаются мембраны, которые селективно пропускают частицы определяемого компонента (ионообменные, гидрофобные и другие пленки). При этом определяемое вещество диффундирует через полупроницаемую мембрану к тонкому слою селективного слоя, в котором формируется аналитический сигнал на компонент.

На основе химических сенсоров разрабатываются сенсорные анализаторы, которые представляют собой приборы для определения какого-либо вещества в заданном диапазоне его концентраций. Заметим, что к химическим сенсорам относятся также биосенсоры.

В зависимости от характера отклика (первичного сигнала), возникающего в чувствительном слое химических сенсоров, их подразделяют на следующие типы:

- электрохимические (потенциметрические, кулонометрические и др.);
- электрические (полупроводниковые на основе оксидов металлов и др.);
- магнитные (датчики Холла, магниторезистивные полупроводниковые элементы и др.);
- термометрические;
- оптические (люминесцентные, спектрофотометрические и др.);

- биосенсоры (на основе различного биологического материала: ферментов, тканей, бактерий, антигенов, рецепторов и др.);
- и др.

Остановимся кратко на работе некоторых типов электрохимических сенсоров, биосенсоров и интегрально-оптических химических сенсоров.

3.3 Электрохимические сенсоры

В электрохимическом сенсоре определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода. Среди электрохимических сенсоров выделяют следующие:

- потенциометрические,
- амперометрические,
- кондуктометрические,
- кулонометрические.

Потенциометрические сенсоры основаны на ионоселективных электродах, которые дают селективный отклик на присутствие определяемых ионов или молекул веществ в растворах. Аналитическим сигналом в них является потенциал, который образуется на поверхности твердого материала, помещенного в раствор, содержащий ионы, которые могут обмениваться с поверхностью. Величина потенциала связана с количеством ионов в растворе. Измерить поверхностный потенциал непосредственно невозможно, однако его можно измерить, используя соответствующую электрохимическую ячейку. В этом и заключается суть потенциометрического метода.

Следует отметить, что для измерения потенциала ячейки необходим нулевой ток. Практически, такое условие недостижимо, поскольку сам процесс измерения потенциала предполагает наличие небольшого тока. Но поскольку сила тока здесь находится в микроамперном диапазоне, то она незначительно искажает равновесный потенциал на поверхности. Таким образом, предположение о том, что потенциал измеряется по существу в условиях нулевого тока, достаточно корректно.

Существуют различные виды ионоселективных электродов. Их классификация основана на различии селективных химических реакций, приводящих к образованию межфазного потенциала. Специфическое распознавание потенциометрическим химическим сенсором достигается благодаря химической реакции на поверхности сенсора. Таким образом, поверхность электрода должна содержать реагент, который химически и обратимо взаимодействует с аналитом. Это достигается благодаря использованию ионоселективных мембран, которые представляют собой поверхность сенсора. В потенциометрических сенсорах используются четыре типа мембран:

- *Стеклянные мембраны.* Такие мембраны селективны по отношению к таким ионам, как H^+ , Na^+ и NH_4^+ .
- *Мембраны из плохо растворимых неорганических солей.* К мембранам этого типа относятся монокристаллические органической соли, например LaF_3 , или диски из спрессованного порошка неорганической соли или смеси солей, например, $Ag_2S/AgCl$. Эти мембраны селективны по отношению к таким ионам, как F^- , S^{2-} и Cl^- .
- *Полимерные мембраны с иммобилизованным ионофором.* В этих мембранах ионоселективные комплексообразующие соединения или ионообменники иммобилизованы в полимерной матрице, например, в поливинилхлоридной.
- *Мембраны с иммобилизованными в геле или химически связанными с гелем ферментами.* В мембранах этого типа используются высокоспецифичные реакции, катализируемые ферментами. Фермент содержится внутри матрицы или химически прививается на твердой поверхности.

Благодаря достижениям в области микроэлектроники были разработаны ионоселективные полевые транзисторы. Они представляет собой видоизмененный полевой транзистор с изолированным затвором.

Основная часть ионоселективного полевого транзистора – это полупроводник p-типа, в котором есть два участка, которые представляют собой полупроводники n-типа, называемые, соответственно, истоком и стоком. На поверхность полупроводника наносится металлооксидный изолятор, на который затем вместо металла затвора полевого транзистора наносят ионоселективную мембрану. Сила тока, проходящего между истоком и стоком, определяется входным напряжением.

Исследуемый раствор с погруженным в него электродом сравнения контактирует с ионоселективной мембраной, что приводит к возникновению на поверхности мембраны потенциала, который является входным потенциалом, контролирующим силу тока между стоком и истоком. Сила тока зависит от мембранного потенциала, который, таким образом, зависит от активности определяемых ионов в исследуемом растворе. Такие устройства чрезвычайно малы ($< 1 \text{ мм}^2$) и широко используются для определения разнообразных веществ.

Вольтамперометрия. Данный метод заключается в измерении силы тока в электрохимической ячейке как функции приложенного потенциала.

Многие вещества окисляются или восстанавливаются при определенном потенциале, который характерен именно для данного вещества. Если потенциал зафиксирован на величине, соответствующей окислению или восстановлению определяемого вещества, то сила тока прямо связана с его концентрацией. На этом принципе основано действие амперометрических электрохимических сенсоров.

Например, для измерения концентрации растворенного в воде кислорода используют кислородный амперометрический датчик. В данном датчике есть золотой или платиновый катод, отделенный от серебряного анода пластиковой оболочкой. Газопроницаемая мембрана, которая располагается на внешней стороне нижней поверхности электрода, пропускает внутрь молекулы небольшого размера. При погружении датчика в исследуемый образец воды молекулы кислорода диффундируют в тонкую пленку электролита, контактирующую с электродами. На катоде поддерживают потенциал -800 мВ относительно серебряного анода, и молекулярный кислород восстанавливается в соответствии с уравнением:



Проходящий через ячейку ток измеряют и по его величине определяют концентрацию растворенного кислорода. Такой датчик необходимо калибровать, используя стандартные растворы с известной концентрацией растворенного кислорода.

Селективность амперометрических химических сенсоров определяется главным образом природой материала поверхности электрода, а, следовательно, и величиной потенциала, при котором происходят электрохимические реакции с участием анализируемого компонента.

Для повышения селективности отклика поверхность химических сенсоров модифицируют с помощью специальных соединений, которые осуществляют перенос электронов между электродом и определяемым компонентом. Операция закрепления модификатора-переносчика на поверхности химического сенсора называется иммобилизацией. При этом модификатор перестает быть подвижным, не вымывается анализируемым раствором и может работать в потоке жидкости. Модификация электродов для химических сенсоров удлиняет срок их службы.

Чувствительность амперометрических электрохимических сенсоров, как правило, выше

потенциометрических.

Кондуктометрические сенсоры. Их действие основано на измерении электропроводности растворов. Такие электрохимические сенсоры используют, в частности, для определения концентрации CO_2 в воздухе. В этом случае измеряется электропроводность водного раствора уголекислоты, в котором, как правило, в результате ее диссоциации образуются ионы H^+ в количествах, зависящих от парциального давления CO_2 в воздухе. Различие в электропроводности между «холостым» раствором (без CO_2) и анализируемым (с CO_2) фиксируется как аналитический сигнал.

Кулонометрические сенсоры. В основе работы этого типа электрохимических сенсоров лежит зависимость тока, протекающего через электрохимическую ячейку при контролируемом расходе анализируемого газа подающего на катод, от концентрации кислорода (при условии практически полной откачки кислорода из потока). Они менее известны, однако в ряде случаев точность измерения ими выше других видов электрохимических химических сенсоров.

3.4 Биосенсоры

Под термином *биосенсор* понимают устройство, в котором чувствительный слой содержит биологический материал: ферменты, ткани, бактерии, дрожжи, антигены/антитела, липосомы, органеллы, рецепторы, ДНК. Этот слой непосредственно реагирует на присутствие определяемого компонента и генерирует сигнал, зависящий от концентрации этого компонента.

Конструктивно биосенсор аналогичен остальным видам химических сенсоров и состоит из двух преобразователей (биохимического и физического) находящихся в тесном контакте друг с другом. При этом биохимический преобразователь, или биотрансдюсер, выполняет функцию биологического элемента распознавания, преобразуя определяемый компонент, а точнее, информацию о химических связях в физическое или химическое свойство или сигнал, а физический преобразователь позволяет зарегистрировать этот сигнал. Наличие в устройстве биоматериала с уникальными свойствами позволяет с высокой селективностью определять нужные соединения в сложной по составу смеси, не прибегая к дополнительным операциям, связанным с использованием других реагентов.

В качестве трансдюсеров могут быть использованы любые из упомянутых в данной статье: электрохимические, спектроскопические, термические, пьезоэлектрические, на поверхностных акустических волнах и интегрально-оптические.

Действие биосенсоров основано на важнейших химических реакциях живых организмов: реакции антитело/антиген, фермент/субстрат, рецептор/гормон. Такие реакции используются для получения высоко селективных и чувствительных биосенсоров на конкретные определяемые вещества. Для иллюстрации высокоселективных реакций, протекающих между биологическими молекулами, предложен механизм, получивший название «ключ-замок».

В биосенсорах узнающим реагентом обычно является макромолекула, иммобилизованная внутри мембраны, либо химически связанная с поверхностью, которая контактирует с раствором определяемого вещества. Между реагентом и определяемым веществом проходит специфическая химическая реакция. Это может быть либо прямое взаимодействие реагента с определяемым веществом, как в случае реакции антиген/антитело, либо каталитическое взаимодействие иммобилизованного фермента с определяемым веществом с образованием легко определяемого продукта.

Большой интерес, например, представляют биосенсоры на основе иммобилизованных на мембране микроорганизмов, служащих элементом так называемого микробного сенсора. В частности, амперометрический сенсор на аммиак на основе иммобилизованных

нитрифицирующих бактерий и кислородного электрода Кларка используется при решении вопросов охраны окружающей среды.

Следует отметить, что в последнее время стал активно развиваться и применяться лишеноиндикационный мониторинг состояния воздушной среды [15]. Методы лишеноиндикации основаны на индивидуальной реакции различных видов лишайников к действию загрязнителей атмосферы. Растянутая во времени ответная реакция данных организмов-биоиндикаторов даже на микродозы загрязнителей, проявляющаяся в морфологических изменениях, смене видового состава и невысокая собственная изменчивость обуславливают их широкое использование в качестве биоиндикаторов состояния воздуха. Результаты лишеноиндикационных исследований дают интегральную оценку степени загрязненности воздуха за длительный промежуток времени и могут служить хорошим дополнением к санитарно-гигиенической оценке условий среды обитания. Лишайники очень чувствительны к химическим загрязнениям и могут быть хорошими индикаторами состояния окружающей среды как сами по себе, так и в качестве некоторого чувствительного элемента биосенсоров.

Если принять во внимание все разнообразие ферментов, присутствующих и действующих в живых организмах и являющихся потенциальными биологическими преобразователями, то существующее сегодня число конструкций биосенсоров может быть увеличено в десятки и даже сотни раз. Основные трудности связаны с градуировкой биосенсоров и надежностью их показаний. Для улучшения последнего показателя, в частности, может быть использована мультисенсорная система, состоящая из ряда биочипов.

В целом метрологические характеристики биосенсоров вполне приемлемы. Относительное стандартное отклонение определяемой концентрации не хуже 10-12%, при этом нижняя граница определяемых содержаний достигает 10^{-10} - 10^{-15} моль/л. Некоторые биосенсоры работают по принципу «да-нет», что приемлемо, в случае определения присутствия ультра малых количеств высокотоксичных веществ в объектах окружающей среды. Если определяемые компоненты находятся в сложной смеси или матрице, или близки по своим свойствам, то при анализе используются хроматографические методы разделения.

Отметим, что биосенсоры широко используются не только в химии, но также в биотехнологии, медицине и экологии. Перспективно их применение в электронной промышленности и системах безопасности, например, на транспорте (в первую очередь – на авиатранспорте), в угольной промышленности и др. Многочисленные аварии, катастрофы и теракты последних лет настоятельно требуют ускоренного внедрения перспективных научных разработок в критически важных областях жизни.

3.5 Оптические химические сенсоры

Оптические химические сенсоры являются одной из важнейших категорий химических сенсоров. В зависимости от типа оптических сенсоров их действие основано на следующих принципах [3-6, 9-12, 14, 16, 17]:

- поглощения света (абсорбция);
- отражения первичного (падающего) светового потока;
- люминесценции.

При этом используются зависимости оптических свойств сред (коэффициентов преломления, отражения и др.) от концентраций определяемых веществ.

Рассмотрим фундаментальные явления, лежащие в основе действия оптических химических сенсоров.

Абсорбция. Способность вещества *поглощать* оптическое излучение зависит от строения атомов (молекул), а также от агрегатного состояния вещества, его концентрации, толщины слоя, длины волны и других факторов.

Основные законы поглощения оптического излучения, на которых основано применение эффекта абсорбции для исследования и анализа вещества – закон Бугера-Ламберта и закон Бера [11, 12, 14, 16].

Согласно первому закону, если среда однородна и ее слой толщиной l перпендикулярен монохроматическому световому потоку с интенсивностью I_0 , то интенсивность I прошедшего света определяется по формуле:

$$I = I_0 \exp(-\alpha_{\text{ногл}} l). \quad (2)$$

В формуле (2) $\alpha_{\text{ногл}}$ – коэффициент поглощения, который для данного вещества зависит от длины волны λ падающего монохроматического излучения. В тех случаях, когда нельзя пренебречь рассеянием света, необходимо учитывать его вклад в суммарное ослабление α_{Σ} интенсивности прошедшего через среду света: $\alpha_{\Sigma} = \alpha_{\text{ногл}} + \alpha_{\text{расс}}$.

По закону Бера каждая молекула (или атом) поглощает одинаковую часть падающего излучения, поэтому поглощение пропорционально числу частиц поглощающего вещества N :

$$\alpha_{\text{ногл}} = \sigma N, \quad (3)$$

где N – концентрация определяемого вещества; σ – сечение поглощения определяемого вещества на данной длине волны падающего излучения λ .

Если оба закона выполняются, то справедлив объединенный закон Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I = I_0 \exp(-l\sigma N). \quad (4)$$

В случае изменения концентрации N исследуемого вещества вдоль пути распространения светового излучения, в расчетах используется закон Бугера-Ламберта-Бэра в интегральной форме [17]:

$$P = P_0 \exp\left[-\int_0^L \sigma N(z) dz\right], \quad (5)$$

где P и P_0 – мощность светового излучения на выходе сенсорной ячейки в присутствии и отсутствии исследуемого вещества, соответственно; L – толщина слоя исследуемой среды (соответствует, например, длине сенсорной ячейки); $N(z)$ – распределение концентрации определяемого вещества вдоль оси z (вдоль которой распространяется световое излучение, например, от лазера).

Размерности величин в формулах (2)–(5) в системе СИ: $[I] = [P] = \text{Вт}$, $[\alpha] = \text{м}^{-1}$, $[l] = [L] = [z] = \text{м}$, $[N] = \text{м}^{-3}$, $[\sigma] = \text{м}^2$.

Отражение. При падении потока света на границу раздела двух сред часть его излучения отражается обратно. При этом характер отражения зависит от свойств сред и размеров неровностей на границе раздела этих сред. Интенсивность отраженного света определяется электронным строением атомов, молекул и ионов в поверхностном слое вещества, процессами поглощения и многократного рассеяния в нем, а также зависит от длины волны падающего света, т.к. σ в (2)–(5) может зависеть от λ . Это позволяет использовать эффект отражения для исследования состава и строения поверхностных слоев

твердого тела и мутных сред, а также идентифицировать адсорбированные соединения.

Для исследования тонких пленок используется метод нарушенного полного внутреннего отражения, основанного на отражении, например, ИК-излучения на границе двух сред, находящихся в оптическом контакте (на расстоянии порядка действия молекулярных сил). В этом случае вещество поглощает свет характеристических длин волн и отражает в остальной части спектра.

Люминесценция. Это явление представляет собой свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии возбуждения, и является избыточным излучением по сравнению с тепловым излучением тела при данной температуре.

Фотолюминесценция, источником которой является свет, имеет наибольшее значение для определения состава среды. Фотолюминесценцию характеризуют спектрами поглощения и люминесценции, поляризацией, энергетическим выходом (отношение энергии, излучаемой веществом в виде люминесценции к поглощенной энергии), квантовым выходом (отношение числа излученных квантов к числу поглощенных) и кинетикой.

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 выводы о присутствии в исследуемых образцах определенных веществ и их концентрации. Количественный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от количества люминесцирующего вещества.

Чаще всего оптические химические сенсоры классифицируются в зависимости от типа принципов их действия: датчик поглощения, датчик отражения, датчик люминесценции, комбинированный датчик и др.

Строение оптических химических сенсоров. В оптических химических сенсорах работающих на физических принципах аналитический сигнал обусловлен не химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя, а измеряемым физическим параметром: интенсивностью поглощения, отражения или люминесценции света и т.д.

Оптоволоконный сенсор обычно выполнена 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.

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 изогнуть (однако угол изгиба не должен быть слишком острым), а поэтому их можно использовать в самых разнообразных оптических светочувствительных устройствах, таких, как проточные ячейки для непрерывного мониторинга.

Интегрально-оптический сенсор. Интегрально-оптические химические датчики по нашему мнению являются наиболее перспективными среди оптических химических сенсоров [9-12]. Принцип работы интегрально-оптических химических датчиков абсорбционного типа основан на регистрации изменения интенсивности лазерного излучения волноводной моды, распространяющейся через исследуемую газообразную или жидкую среду (находящуюся рядом с датчиком), на длинах волн, характерных для данного вещества.

На рис. 2 схематически показан поперечный разрез простого трехслойного интегрально-оптического тонкопленочного волноводного химического сенсора. Он

образован тремя средами: воздухом 1, пленкой 2 и подложкой 3 с показателями преломления сред n_1 , n_2 и n_3 соответственно. Для обеспечения направляющих свойств показатели преломления n_i сред волновода выбираются из условия: $n_2 > n_3 > n_1$.

В оптико-лучевом приближении лазерное излучение, введенное в регулярный волновод, распространяется вдоль волновода в виде плоских волн, двигающихся по зигзагообразному пути и испытывающих полное внутреннее отражение на границах волновода [9-12, 14, 16]. Оптическая энергия моды не ослабевает в результате интерференции волн отраженных на границах волновода, если полное изменение фазы в вертикальном направлении кратно 2π . В этом случае говорят, что выполнено резонансное условие. Напряженность поля волноводной моды в волноводном слое 2 имеет синусоидальное распределение, а в средах 1 и 3 экспоненциальное. Обычно используются локализованные ТЕ-моды, поле которых экспоненциально затухает в воздухе и подложке по мере удаления от волноводного слоя 2.

Если рядом с волноводом в воздухе появится газ (или жидкость – на границе волноводный слой-воздух), у которого есть характерная линия поглощения, совпадающая с длиной волны лазерного излучения, то будет наблюдаться затухание мощности волноводной моды. Именно этот эффект и лежит в основе работы интегрально-оптического химического датчика абсорбционного типа.

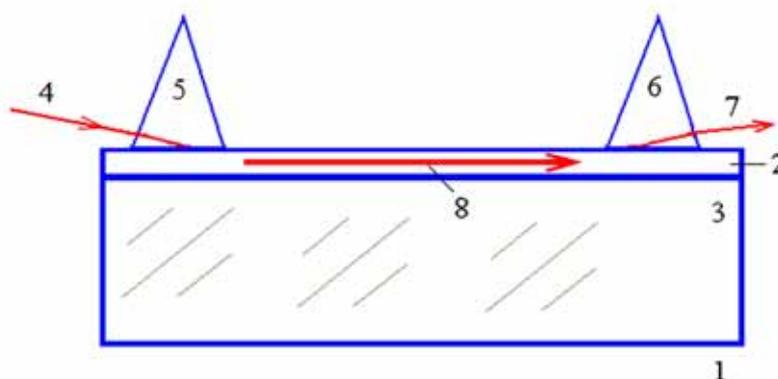


Рис.2 Интегрально-оптический волноводный химический сенсор. Оптический волновод образован средами 1–3: 1 – покровный слой (воздух), 2 – волноводный слой (пленка); 3 – подложка; 4, 7 – вводимое и выводимое излучение лазера; 5, 6 – призмы ввода и вывода лазерного излучения; 8 – направляемая волноводная мода.

Волноводный слой 2 может изготавливаться из полистирола, желатины и ряда других оптически прозрачных материалов. Например, слой из Ta_2O_5 наносится на подложку с помощью катодного распыления. Интегрально-оптический датчик может быть создан на основе диффузного волновода, изготовленного легированием PbO_2 в стеклянную подложку. Толщина пленки (волноводного слоя 2), как правило, сравнима с длиной волны монохроматического света λ и в видимом диапазоне обычно не превышает 1-5 микрон.

Подложка 3 волновода обычно представляла собой пластинку толщиной несколько миллиметров, например, сделанную из стекла с высокой чистотой обработки поверхности (среднеквадратичная величина шероховатости поверхности менее 100 \AA). Длина сенсорной

ячейки интегрально-оптического химического датчика определяется расстоянием между вводом и выводом излучения через призменные устройства связи и может варьироваться от нескольких миллиметров до метров [9-12]. Для ввода и вывода лазерного излучения используются призмы с показателем преломления большим, чем у сред 1-3 образующих волновод.

На рис. 3 приведена обобщенная схема экспериментальной установки, использованной в работах [12, 17] для проверки детекторных способностей интегрально-оптического химического датчика на основе диффузного волновода, изготовленного легированием PbO_2 в стеклянную подложку. В качестве источника когерентного излучения использовался гелий-неоновый (He-Ne) лазер 1 с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, совпадающей с одной из полос поглощения аммиака. Лазерный луч разделяется полупрозрачным зеркалом 2 на опорный и сенсорный лучи. Сенсорный луч вводится в интегрально-оптический волновод 3 через вводную призму под углом, который соответствует резонансному возбуждению TE_0 -моды. Длина сенсорной ячейки $L = 4$ см (соответствует расстоянию между призмами ввода 5 и вывода 6 лазерного излучения на рис. 2).

Введенное в волновод излучение распространяется по волноводу (рис. 2), частично проникая в воздух, и в присутствии аммиака на выходе выводной призмы наблюдается уменьшение интенсивности сигнала, регистрируемого фотоприемником 4. Сигнал опорного луча регистрировался вторым фотоприемником 5. В качестве фотоприемников были использованы фотодиоды ФД-256. Сигналы с фотоприемников поступали на электронную схему сравнения 6. После аналого-цифрового преобразования сигнал регистрировался и обрабатывался компьютером 7. Для регистрации результатов экспериментов в цифровом виде может использоваться виртуальная лаборатория «PC-LAB 2000», возможности которой легко расширяются последующей математической обработкой данных экспериментов [17].

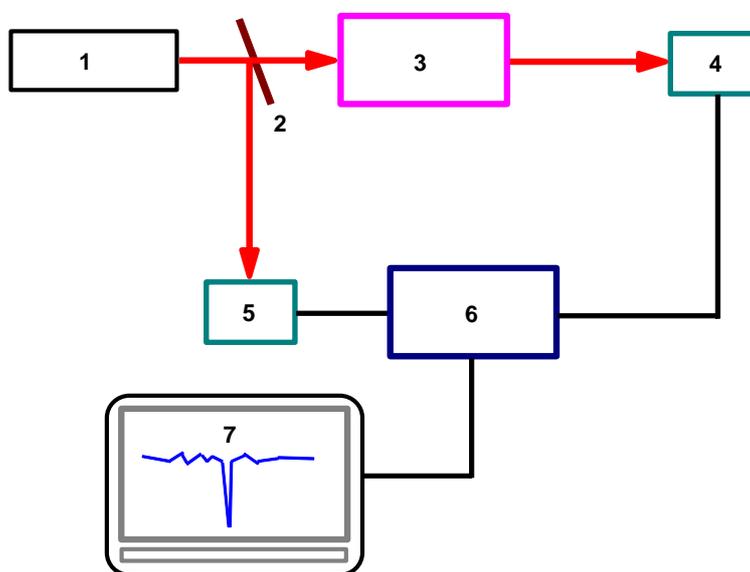


Рис.3 Обобщенная схема экспериментальной установки с интегрально-оптическим химическим сенсором.

Для проверки детекторных способностей интегрально-оптического химического датчика использовался газообразный аммиак (NH_3). Аммиак наряду с диоксидом азота, оксидом азота, оксидом углерода, бенз(а)пиреном и диоксидом серы входит, например, в

список приоритетных веществ, определяющих уровень загрязнения атмосферы в г. Москве (по официальным данным последних лет). Заметим, что в природе аммиак часто является продуктом белкового обмена веществ, а также вырабатывается во время азотного цикла. Контроль содержания аммиака в воздухе является также самостоятельной важной задачей, поскольку аммиак считается взрыво- и пожароопасным газом.

При тестировании экспериментальной установки концентрация в воздухе газообразного¹ аммиака составляла в среднем не более 200 ppm (примерно 140 мкг/м³), что ниже предельно допустимой концентрации (максимальной разовой ПДК) данного вещества в воздухе: $N_{NH_3}^{ПДК} = 0.2$ мг/м³. Зарегистрированная в экспериментах минимальная концентрация аммиака была около 5 ppm при уровне сигнал/шум 15 и длине сенсорной ячейки $L = 4$ см.

Для расчетов использовали закон Бугера-Ламберта-Бэра в интегральной форме (5) [17]. Для нахождения распределения концентрации $N(z)$ решали вспомогательную обратную задачу с использованием модели гауссовой турбулентной диффузии газообразного аммиака в воздухе. Подробный анализ данной проблемы будет дан в одной из последующих работ. Здесь заметим, что при известных параметрах задачи (длина сенсорной ячейки, коэффициент затухания волноводной моды, расстояние источника газообразного аммиака от трека волноводной моды и ряд других) подбирался гауссовый профиль аппроксимирующий функцию $N(z)$ [17, 19].

Предельная концентрация аммиака, измеренная датчиком данного типа, находится с помощью следующего выражения [11]:

$$N_{NH_3}^{\min} = \frac{\ln(P_0 / P_{\min})}{\sigma_{NH_3} L}, \quad (6)$$

где $N_{NH_3}^{\min}$ – концентрация аммиака, зарегистрированная на пределе чувствительности волноводной сенсорной ячейки.

Найденная в соответствии с приведенной в [11] методикой теоретическая оценка предельной пороговой чувствительности данного интегрально-оптического химического сенсора на основе диффузного волновода, изготовленного легированием PbO_2 в стеклянную подложку, составляет примерно 1-2 ppm. Оценка сделана при следующих заданных параметрах: длина сенсорной ячейки 4 см, уровень сигнал/шум не менее 10, эффективность ввода лазерного излучения в волновод 30-40%. При этом погрешности величин, входящих в формулу (6), не превышают следующих значений [11]: $\Delta\sigma = 10^{-18}$ см², $\Delta L = 0.05$ см, $\Delta P_0 = \Delta P_{\min} = 0.01$ мВт.

На рис. 4 приведен фрагмент теста повторяемости отклика интегрально-оптического химического сенсора данного типа на сравнительно равную концентрацию аммиака в воздухе на расстоянии в 1 см от поверхности волноводного сенсора. Аммиак поступал на ячейку с интервалом примерно 1 с. Среднеарифметическое отклонение напряжения в моменты детектирования газообразного аммиака от среднего арифметического значения не превышало 5%. Данный тест и сделанная выше оценка предельной пороговой чувствительности свидетельствуют об относительно хороших метрологических характеристиках данного интегрально-оптического химического сенсора.

Для дальнейшего повышения чувствительности интегрально-оптического химического

¹ Как известно, понятия газа и пара почти полностью эквивалентны (см., например [18], С. 527). При исследовании, например, динамики фазовых переходов, явления критической опалесценции и др., по-видимому, требуется уточнение состояния, в котором находится газообразный (пар, газ) аммиак. Описанный здесь эксперимент этого не требовал.

датчика могут быть использованы следующие способы [6, 9-12, 14, 17]:

- увеличение длины сенсорной ячейки (например, использование подложки в виде цилиндрического стержня, брэгговских отражателей, резонаторов и др.);
- оптимизация параметров волноводной системы;
- увеличение отношения сигнал/шум;
- интеграция элементов датчика на единой подложке, включая источник излучения, сенсорную ячейку и фотоприемник;
- и ряд других.

Для увеличения доли мощности волноводной моды в регистрируемой среде следует использовать пленки с большим значением показателя преломления или использовать тонкий слой на поверхности волновода с оптимизированными параметрами. Возможны и другие пути решения данной проблемы [14].

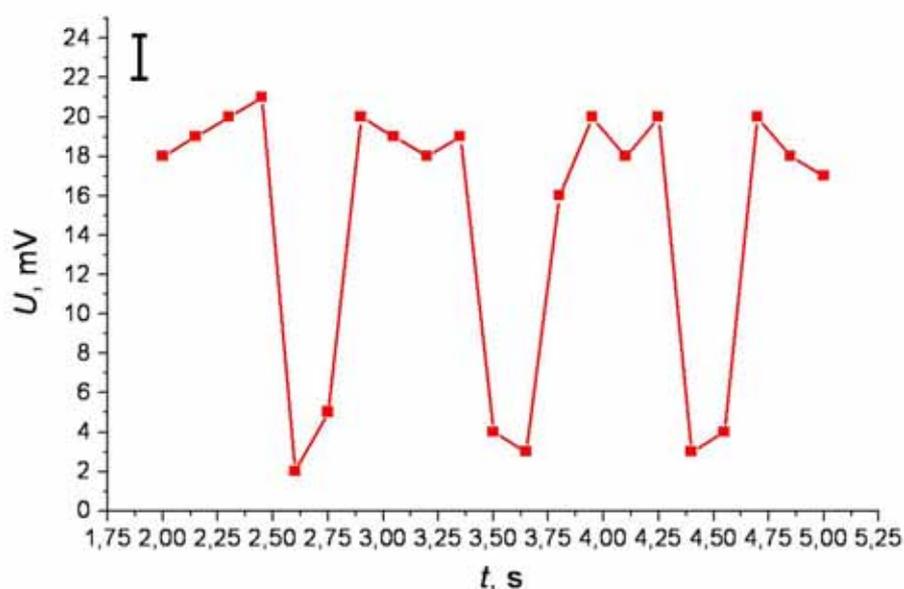


Рис.4 Тест повторяемости отклика интегрально-оптического химического сенсора на основе диффузного волновода, изготовленного легированием PbO_2 в стеклянную подложку. Вертикальная черта вверху слева – максимальная погрешность измерений.

Отношение сигнал/шум может быть увеличено, во-первых, путем оптимизации параметров электронной схемы сравнения и, во-вторых, уменьшением потерь в волноводной системе из-за рассеяния лазерного излучения, в частности, путем использования подложки с малой шероховатостью поверхности. При достижении предельных характеристик интегрально-оптического сенсора эта проблема будет дополнительно исследована.

Предварительное компьютерное моделирование с использованием модели турбулентной диффузии газообразного аммиака в воздухе показало, что величина минимальной концентрации, которая может быть измерена с помощью датчика рассмотренного типа, составляет примерно 0.1 ppm при длине сенсорной ячейки не менее 4 см, величине сигнал/шум около 20, эффективности ввода лазерного излучения в волновод не менее 40% и расстоянии источника газообразного аммиака от поверхности волноводного сенсора 10-20 см.

4 Заключение. Выводы

Загрязнение окружающей среды и в первую очередь атмосферы вредными химическими веществами является в настоящее время самым мощным и постоянно действующим фактором воздействия на здоровье человека и окружающую среду. Задачи контроля состояния окружающей среды требуют разработки и создания датчиков для определения различных параметров, в частности температуры, давления, влажности, концентрации химических веществ и др.

Аналогичные задачи актуальны также и в таких областях как химия, биотехнология и медицина. Несомненно, перспективно применение химических сенсоров в электронной промышленности и в системах безопасности, например, на авиатранспорте, в угольной промышленности, на военных и других, критически важных объектах.

Существующий в последние годы и все возрастающий интерес к разработке и использованию оптических химических сенсоров связан со следующими их наиболее важными преимуществами:

- высокая чувствительность;
- высокая скорость отклика;
- возможность бесконтактного обнаружения;
- высокая помехозащищенность;
- нечувствительны к электромагнитным полям (не оптической частоты);
- нечувствительны к радиационным полям;
- способность передавать аналитический сигнал без искажения на большие расстояния (например, по оптоволокну);
- удобство мультиплексирования сигналов;
- высокая плотность передачи данных;
- стойкость к вредным воздействиям окружающей среды;
- удобство применения интегральной технологии.

Основными недостатками оптических химических сенсоров являются: достаточно высокая, хотя и селективная чувствительность к световым помехам, а также определенная подверженность влиянию температуры (в случае использования полупроводников при изготовлении сенсора).

Установлено, что при использовании высоко устойчивой миниатюрной электронной схемы сравнения на основе прецизионных операционных усилителей и компьютерной регистрации и обработке данных измерений интегрально-оптический химический сенсор демонстрирует хорошие метрологические характеристики.

Датчики на основе интегрально-оптических волноводов могут найти применение, например, в системах контроля качества воздуха. По нашему мнению есть хорошая перспектива использования датчиков этого типа для исследования также веществ, растворенных в жидкостях, например, в биомедицинских, физико-химических и экологических исследованиях.

Литература

1. Виглеб Г. Датчики. – М.: Мир, 1989.
2. Како Н., Яманэ Я. Датчики и микро-ЭВМ. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отделение, 1986.
3. Шмидт Д., Шварц А. Оптоэлектронные сенсорные системы. – М.: Мир, 1991.
4. Каттралл Роберт В. Химические сенсоры. – М.: Научный мир, 2000.
5. Граттан К.Т.В. Волоконно-оптические датчики и измерительные системы // Датчики и системы, 2001, № 3, С. 46-50.
6. Whitenett G., Stewart G., Atherton K., Culshaw B., and Johnstone W. Optical fibre instrumentation for environmental monitoring applications // J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2003, 5, pp. S140-S145.
7. Posani K.T., Tripathi V., Annamalai S., Weisse-Bernstein N.R., and Krishnaa S. Nanoscale quantum

- dot infrared sensors with photonic crystal cavity // *Appl. Phys. Let.*, 2006, 88, pp. 151104-1–151104-3.
8. Hiroyuki S., Masahiro Y., Masuyoshi Y., Nagaaki O., Hideaki T., and Takashi O. Experimental evaluation of fingerprint verification system based on double random phase encoding // *Optics Express*, 2006, 14, pp. 1755-1766.
 9. Wiesmann R., Muller L., Klein R., Neyer A. Low cost polymer-optical ammonia sensor // *ECIO'95, Proceedings of 7th European Conference on Integrated Optics*, April 3-6, 1995, Delft, The Netherlands, Wc A4, 453.
 10. Чехлова Т.К., Тимакин А.Г., Попов К.А. Волноводные датчики концентраций веществ в газовых смесях и жидкостях // *Приборы и техника эксперимента*, 2002, 45, С. 145-148.
 11. Egorov A.A., Egorov M.A., Tsareva Yu.I., and Chekhlova T.K. Study of the integrated-optical concentration sensor for gaseous substances // *Laser Physics*, 2007, 17, pp. 50-53.
 12. Egorov A.A., Egorov M.A., Smoliakov R.B., Chekhlova T.K., Timakin A.G. Integrated-optical low-loss PbO₂ diffusion waveguide sensitive chemical sensor // *Journal of Radio Electronics*, No. 5, 2007.
 13. Алейников А.Ф., Цапенко М.П. О классификации датчиков // *Датчики и системы*, 2000, № 5, С. 2-3.
 14. Хансперджер Р. Интегральная оптика: Теория и технология. – М.: Мир, 1985.
 15. Кулябина Е.Ю., Сидоренко М.В. Лихеноиндикационный мониторинг качества воздушной среды нижегородской области // *Известия Самарского научного центра РАН. Биология и Экология*, 2002, 4, С. 216-222.
 16. Демтрёдер В. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента. – М.: Наука, 1985.
 17. Егоров А.А., Егоров М.А., Чехлова Т.К., Тимакин А.Г. Исследование компьютеризированного интегрально-оптического датчика концентрации газообразных веществ // *Квантовая электроника* (принята к печати).
 18. *Физическая энциклопедия* / Гл. ред. Прохоров А.М. – М.: Большая Российская энциклопедия, Т. 3, 1992.
 19. Уорк К., Уорнер С. Загрязнение воздуха. Источники и контроль. – М.: Мир, 1980.