

УДК: 681.586.5

І.І. Сакалош, І.І. Трикур, М.Ю. Січка, В.М. Різак

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

e-mail: igors@ua.fm

ВОЛОКОННО-ОПТИЧНИЙ ДАТЧИК АМІАКУ З ЧУТЛИВИМ ЕЛЕМЕНТОМ НА ОСНОВІ ПЛІВКИ БАКТЕРІОРОДОПСИНУ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬНІЙ МАТРИЦІ

Розроблено волоконно-оптичний датчик аміаку, на базі волоконно-оптичного Y-подібного розгалужувача, з чутливим елементом на основі плівки бактеріородопсину в золь-гельній матриці. Показано, що основними перевагами представленого датчика аміаку є виняткова селективність, оскільки аміак безпосередньо впливає на механізм фотоциклу бактеріородопсину, а також практично необмежена реверсивність.

Ключові слова: волоконно-оптичний датчик, аміак, чутливий елемент, бактеріородопсин, золь-гель, оптичне волокно, коефіцієнт відбивання.

Вступ

Волоконно-оптичні сенсори отримали широке практичне застосування завдяки наступним перевагам: широка елементна база (джерела випромінювань, фотоприймачі, оптичні волокна); нечутливість до електромагнітних перешкод; хімічна інертність; стійкість до агресивних середовищ; можливість роботи у вибухонебезпечних і займистих середовищах; мініатюрність; доступна вартість.

Розвиток волоконно-оптичних датчиків йде по шляху заміни традиційних датчиків, коли споживача не задовольняють їхні параметри, або по шляху отримання нових функцій.

Розробка та вдосконалення волоконно-оптичних датчиків залишаються надзвичайно актуальними, про що свідчить значна кількість наукових публікацій (рис. 1). Волоконно-оптичні сенсори задовольняють вимогам точного, експресного та надійного моніторингу різного роду хімічних речовин [1].

З практичної точки зору для визначення хімічного складу зручними є датчики з чутливим елементом на торці волокна [2-5]. Причому чутливим елементом може бути як сам торець волокна, так і плівка або шар речовини з матеріалу, чутливого до дії досліджуваного середовища [6].

Вирішення ряду задач в хімії та медицині вимагає розробки нових підходів

до створення сенсорних пристроїв, головною складовою яких є чутливий елемент на основі іммобілізованого аналітичного реагенту (молекули-рецептора) на торці оптичного волокна.

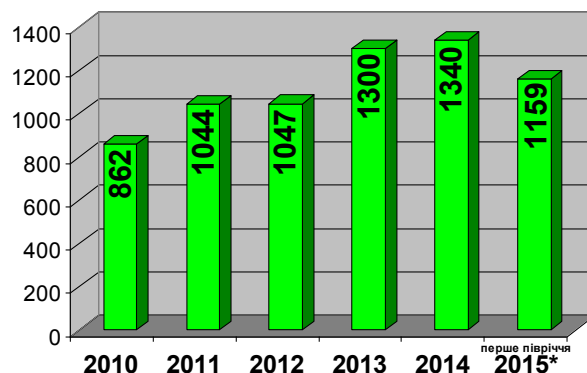


Рис. 1. Кількість наукових публікацій на ScienceDirect.com, одній з найбільших онлайн колекцій опублікованих наукових досліджень, за пошуковим запитом “fiber-optic sensor”.

Однією з найважливіших проблем створення таких чутливих елементів є питання обробки та підготовки поверхні торця оптичного волокна для нанесення плівки чутливого матеріалу, оскільки для нормального функціонування датчика плівкова структура на торці оптичного волокна повинна мати хорошу адгезію та прийнятну оптичну якість.

Схема пристрою

Експериментальні дослідження впливу аміаку на оптичні характеристики

плівки бактеріородопсину (БР) [7] показали, що максимальні зміни пропускання та відбивання відбуваються на довжині хвилі світла 410 та 570 нм. Тому для реєстрації змін, які відбуваються у плівці БР, що виступає в якості чутливого елементу сенсора, при зміні концентрації аміаку достатньо проводити вимірювання величин відбивання на трьох довжинах хвиль, а саме 410, 570 та 800 нм.

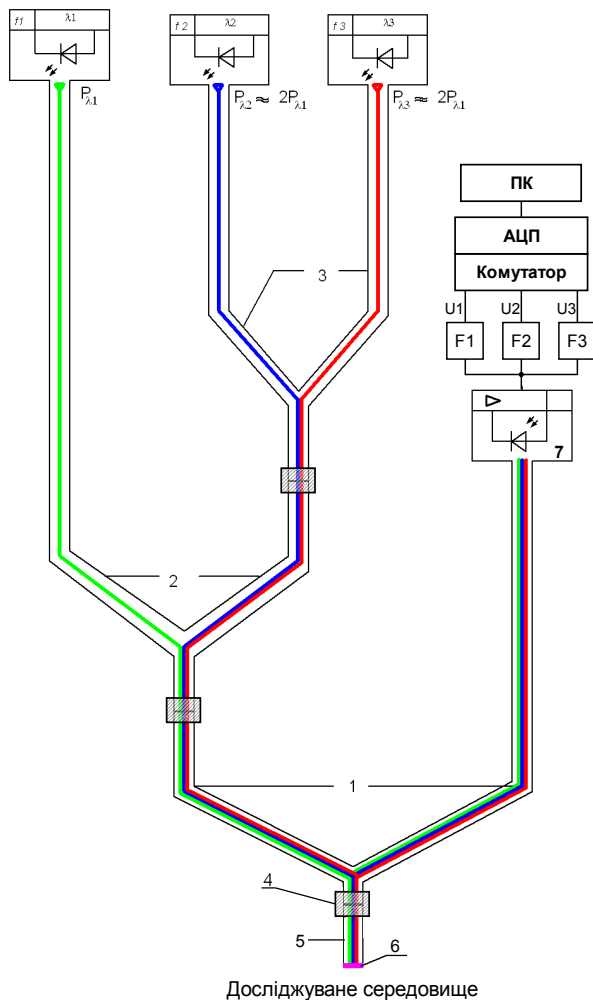


Рис. 2. Блок-схема волоконно-оптичного датчика аміаку з чутливим елементом на основі плівки бактеріородопсину в золь-гельній матриці. 1, 2, 3 – Y-розгалужувачі; 4 – оптичний конектор; 5 – відрізок оптичного волокна; 6 – плівка БР, що виступає в якості чутливого елементу сенсора; 7 – вхідний фотоприймач з підсилювачем; f1, f2, f3 – модуляторні блоки випромінювачів з довжинами хвиль $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$; F1, F2, F3 – частотно-роздільні фільтри для виділення частот модуляції f1, f2, f3.

Датчик представляє собою три послідовно з'єднані за допомогою

стандартних оптичних конекторів (SC, SMA), багатомодові волоконно-оптичні Y-подібні розгалужувачі 1, 2, 3 (рис. 2) з діаметром серцевини оптичного волокна 200 мкм. До спільного торця Y-подібного розгалужувача 1 через стандартний оптичний конектор під'єднується відрізок багатомодового 200-мікронного оптичного волокна 5 на зовнішній торець якого, в якості чутливого елементу сенсора, нанесено плівку БР в золь-гельній матриці 6 (рис. 2). Проблема розчинності плівки бактеріородопсину у желатиновій матриці у воді та водних розчинах привела до пошуку та створення чутливих оптичних елементів з використанням в якості матриці неорганічного SiO_2 -золь-гельного скла. Методики підготовки плівкоутворюючої суміші та отримання плівки в матрицях золь-гелю (SiO_2) описані в [8-10].

Така конструкція забезпечує можливість легкої заміни оптичного волокна 5 з чутливим елементом на торці, а діаметр оптичного волокна 5 дозволяє вводити його, через голку для ін'єкцій або катетер, безпосередньо в тканини організму для проведення вимірювань в режимі *in vivo*. Таким чином сенсор має три вхідні і один вихідний волоконно-оптичні канали. В якості випромінювачів використовуються, спеціальним чином підібрані, напівпровідникові світлодіоди з максимумом випромінювання на довжині хвилі $\lambda_p = 568$ нм (BRIGHT LED ELECTRONICS BL-B2434), $\lambda_p = 410$ нм (Thorlabs LED410L) та $\lambda_p = 800$ нм (epitex L800-03AU) і ширина смуги випромінювання на рівні 0,5 яких складає 30 нм, 20 нм та 35 нм відповідно.

Оскільки яскравість світлодіода з $\lambda_p = 568$ нм значно менша від яскравості світлодіодів з $\lambda_p = 410$ нм і $\lambda_p = 800$ нм, тому випромінювання світлодіода з $\lambda_p = 568$ нм вводиться через вхідний канал волоконно-оптичного Y-подібного розгалужувача 2 (рис. 2), а випромінювання світлодіодів з $\lambda_p = 410$ нм і $\lambda_p = 800$ нм вводиться через вхідні канали волоконно-оптичного Y-подібного розгалужувача 3 (рис. 2). З цієї ж причини ми використали лавинний фото-

діод (Hamamatsu S8664-10K), спектральний діапазон чутливості якого складає від 320 до 1000 нм, а пік fotocутливості знаходиться на 600 нм (рис. 3).

Вимірювання коефіцієнтів відбивання досліджуваного середовища [$\bar{R}(\lambda_1)$, $\bar{R}(\lambda_2)$, $\bar{R}(\lambda_3)$] здійснюється за допомогою електронних фільтрів F_1 , F_2 , F_3 відхиленням значень модульованих сигналів частотами f_1 , f_2 , f_3 .

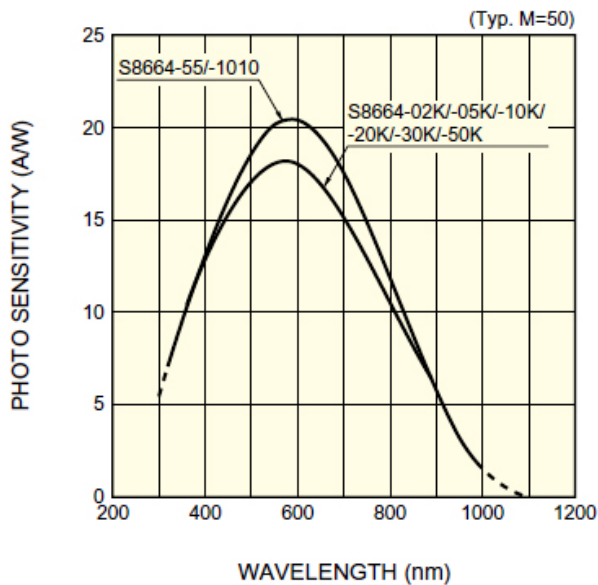


Рис. 3. Спектральна залежність fotocутливості лавинних фотодіодів Hamamatsu S8664 [11].

Напруги U_1 , U_2 , U_3 представляють собою постійні напруги пропорційні коефіцієнтам відбивання для довжин хвиль λ_1 , λ_2 , λ_3 .

Через комутатор сигнали подаються на аналого-цифровий перетворювач (NI USB-6008) з якого дані поступають в комп'ютер де відповідно обробляються за допомогою програмного забезпечення, що базується на вимірюванні коефіцієнтів відбивання $R(\lambda_1)$, $R(\lambda_2)$, $R(\lambda_3)$.

На виході вимірювального блоку ми отримуємо три окремі рівні потенціалу на фотоприймачі, які розділені в часі і відповідають інтенсивності відбитого від торця випромінювання окремих світлодіодів, на характеристичних, для плівок БР, довжинах хвиль 410, 570 та 800 нм.

Результати досліджень та їх обговорення

Для проведення калібрування датчика ми використали аміак наступних концентрацій: 10, 20, 100 та 200 ppm. Найкращу чутливість до аміаку чутливий елемент сенсора, демонструє на довжині хвилі 570 нм [7]. Часові залежності вихідного сигналу волоконно-оптичного датчика з чутливим елементом у вигляді плівки БР в залежності від концентрації аміаку наведені на рис. 4.

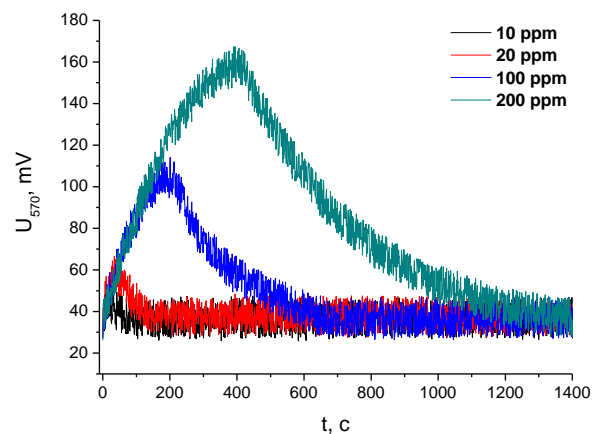


Рис. 4. Часова залежність вихідного сигналу волоконно-оптичного датчика аміаку з чутливим елементом на основі плівки бактеріородопсину в золь-гельній матриці, в присутності аміаку різних концентрацій.

Усереднені значення потенціалів в залежності від концентрації аміаку наведені на рис. 5.

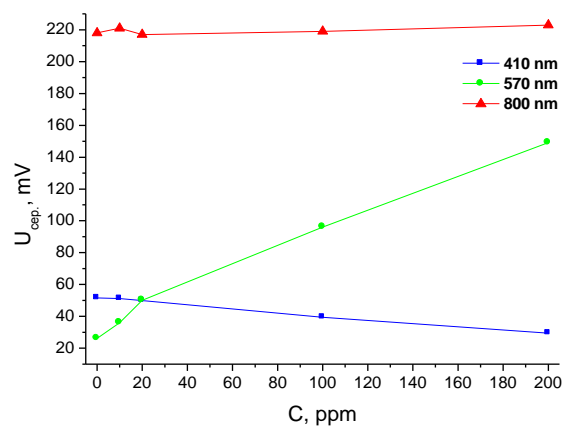


Рис. 5. Залежність рівня потенціалів, які згенеровані відбитим випромінюванням, від концентрації аміаку для датчика концентрації аміаку з чутливим елементом на основі плівки бактеріородопсину в золь-гельній матриці.

Як видно з графіку, при збільшенні концентрації аміаку, на 410 нм відбувається зменшення інтенсивності відбитого сигналу, а на 570 нм – зростання. Це відображає відповідні спектральні зміни у плівці бактеріородопсину в золь-гельній матриці. На 800 нм відбуваються зміни які спричинені зовнішніми факторами. Тому розділивши значення отримані для 480 та 570 нм на величину потенціалу яка фіксується на 800 нм, отримаємо приведені сигнал, з якого виключені випадкові збої в роботі або живленні приладу. Ми отримали дві криві, які відображають зміни у плівці бактеріородопсину в золь-гельній матриці, що спричинені впливом аміаку. Специфіка взаємодії аміаку з бактеріородопсином передбачає необхідність виникнення змін на обох довжинах хвиль одночасно. Тому обидві криві можна розглядати як калібрувальні.

Провівши лінійну апроксимацію одержаних залежностей отримуємо дві калібрувальні криві, які відображають зміну вимірювального сигналу в залежності від зміни концентрації аміаку (рис. 6).

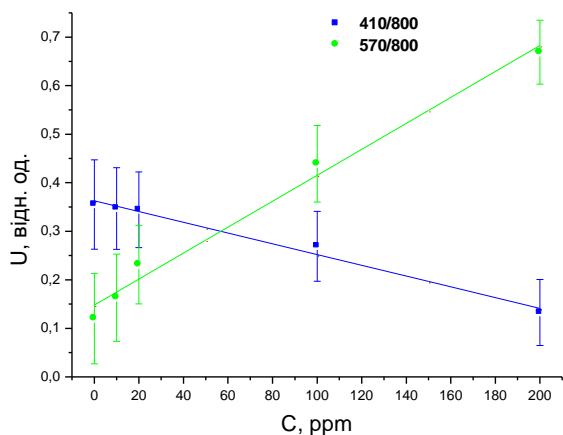


Рис. 6. Калібрувальні криві для зміни сигналу на 410 нм та 570 нм для датчика концентрації аміаку з чутливим елементом на основі плівки бактеріородопсину в золь-гельній матриці.

Використовуючи рівняння апроксимаційної прямої, можна визначити чутливості датчика на окремих довжинах хвиль. На 410 нм дана чутливість складає $-0,0011 \pm 0,00007$ відн. од./ppm, а на 570 нм чутливість складає $0,0027 \pm 0,0002$ відн. од./ppm.

Як видно з наведених результатів чутливість плівки до зміни концентрації аміаку набагато краща для сигналу на довжині хвилі 570 нм. Однак для того щоб контролювати правильність роботи датчика, необхідним є моніторинг зміни сигналу на обох довжинах хвиль. Завдяки використанню уніфікованого інтерфейсу та можливості підключення датчика до комп'ютера реалізується можливість одночасного моніторингу даних двох показників. Основні характеристики, представленого нами, прототипу волоконно-оптичного датчика з чутливим елементом на основі плівок бактеріородопсину в золь-гельній матриці, одержані в стандартних тестових умовах: при температурі 20 ± 2 °C і відносній вологості 65 ± 5 %, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Основні характеристики прототипу волоконно-оптичного датчика з чутливим елементом на основі плівок бактеріородопсину в золь-гельній матриці.

Час відклику t_{90} , с	145
LOD, ppm	12
Лінійний діапазон, ppm	12-200
Чутливість $\Delta U/\Delta C$, відн. од./ppm	$0,0027 \pm 0,0002$
Співвідношення БР:матриця	5,5:94,5
Площа поверхні, m^2/g , В.Е.Т.	676,6

Примітка: LOD (limit of detection) – межа детектування

Весь спектр датчиків аміаку, що представлені на світовому ринку, можна поділити на такі типи: електрохімічні, напівпровідникові, термокаталітичні (пеллісторні) та оптичні (таблиця 2).

Електрохімічні датчики аміаку характеризуються невеликим часом відклику, хорошою чутливістю та широким діапазоном детектування, але основними недоліками датчиків даного типу є перехресна чутливість до інших газів та обмежена реверсивність.

Напівпровідникові датчики аміаку характеризуються невеликим часом відклику, хорошою чутливістю та реверсивністю, але мають вузький діапазон детектування, в порівнянні з електрохімічними. До недоліків напівпровідникових датчиків аміаку слід віднести перехресну чутливість до інших газів та нездатність детектувати концентрації аміаку менші 25 ppm.

Термокаталітичні (пеллісторні) датчики аміаку характеризуються малим часом відклику, здатні працювати в широкому діапазоні концентрацій аміаку, дані щодо перехресної чутливості відсутні. Основним недоліком термокаталітичних датчиків аміаку є низька роздільна здатність, яка складає 200 ppm.

Таблиця 2

Порівняльна характеристика датчиків аміаку

Тип датчика NH ₃	Модель	Спосіб виготовлення	t ₉₀ , с	Лінійний діапазон, ppm	LOD, ppm	Перехресна чутливість
Електрохімічні	NT-NH3	промисловий	90	0-100	—	SO ₂ , H ₂ S, NO, NO ₂
	ME3-NH3	промисловий	30	0-50	—	SO ₂ , H ₂ S, NO, NO ₂ , Cl ₂
	NH3/MR-100	промисловий	40	0-100	—	
	NH3/CR-200	промисловий	50	0-200	—	
	NH3/MR-500	промисловий	35	0-500	—	
	NH3/CR-1000	промисловий	35	0-1000	—	
Напівпровідникові	PN-705	промисловий	50	25-300	—	CH ₃ OH, C ₄ H ₈ , CO, CH ₄ , NO ₂
	TGS 826	промисловий	—	30-300	—	C ₂ H ₅ OH, C ₄ H ₁₀
Термокаталітичні (пеллісторні)	NP-ANS	промисловий	8	0-5000	200	—
Волоконно-оптичний	ВОД-1	прототип	145	12-200	12	відсутня

Примітка: символ “—” означає, що відповідні дані відсутні в технічних характеристиках, наданих виробником.

Висновки

Таким чином представлений нами прототип волоконно-оптичного датчика аміаку (ВОД-1) з чутливим елементом на основі плівок бактеріородопсину в зольгельній матриці характеризуються порівняно невеликим часом відклику – t₉₀ = 145 с, достатнім для значної кількості застосувань, лінійним діапазоном –

12–200 ppm, низьким значенням граничної межі детектування – LOD = 12 ppm. Основними перевагами представленого нами прототипу волоконно-оптичного датчика аміаку є виняткова селективність, оскільки аміак безпосередньо впливає на механізм фотоциклу бактеріородопсину, а також практично необмежена реверсивність.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Udd E. Fiber Optic Sensors: An Introduction for Engineers and Scientists// Wiley-Interscience, 1st edn., 1991.
2. Cusano, A. Cutolo, Michele Giordano, and Luigi Nicolais “Optoelectronic Refractive Index Measurements: Application to Smart Processing” // IEEE Sens. J. 3 (6), 781-787, 2003.
3. Giordano M., Russo M., Cusano A., and Mensitieri G. An high sensitivity optical sensor for chloroform vapours detection based on nanometric film of δ -form syndiotactic polystyrene // Sens. Actuators B, 2004.
4. Cusano G., Persiano V., Russo M., and Giordano M. Novel optoelectronic sensing system for thin polymer films glass transition investigation” // IEEE Sens. J., 1-8, 2004.
5. Wolthuis R., Mitchell G., Hartl J., and Saaski E. Development of a dual function sensor system for measuring pressure and

- temperature at the tip of a single optical fiber // IEEE Trans. Biomed. Eng., 40 (3), 298-302, 1993.
6. Giordano M., Russo M., Cusano A., Mensitieri G., and Guerra G. Syndiotactic polystyrene thin film as sensitive layer for an optoelectronic chemical sensing device // Sens. Actuators B, 2004.
 7. Сакалош І.І., Трикур І.І., Шаркань Й.П., Січка М.Ю., Корпош О.І., Різак В.М. Дослідження впливу аміаку на чутливі елементи на торці Y-подібного волоконно-оптичного розгалужувача // Науковий вісник Ужгородського університету, серія Фізика Т. 35, (2014) С. 79-83.
 8. Korposh S.O., Sichka M.Y., Trikur I.I., Sharkany Y.P., Yang D.H., Lee S.W., Ramsden J.J. Films based on bacteriorhodopsin in sol-gel matrices, Proc. SPIE. 2005. – № 5956. – P. 312-320.
 9. Sharkany J.P., Korposh S.O., Batori-Tarci Z.I., Trikur I.I., Ramsden J.J. Bacteriorhodopsin-based biochromic films for chemical sensors // Sensors Actuators B. – 2005. – 107. – P. 70-81.
 10. Шаркань Й.П., Рамсден Дж.Дж., Сакалош І.І., Січка М.Ю., Корпош С.О., Трикур І.І. Одержання та структурні особливості нанокомпозитних плівок бактеріородопсин – квантові точки CdSe/ZnS – мікропористазоль-гельна матриця // Фізика і хімія твердого тіла.– 2010. – Т.11, №1. – С. 170-175.
 11. http://jp.hamamatsu.com/products/_virtual_sel_ssd_apd_s2/S8664-10K/index_en.html

Стаття надійшла до редакції 12.07.2015

I.I. Sakalosh, I.I. Trikur, M.Y. Sichka, V.M. Rizak
Uzhhorod National University, Voloshina Str., 54, Uzhhorod, 88000

FIBER OPTIC SENSOR OF AMMONIA BASED ON BACTERIORHODOPSIN FILM IN A SOL-GEL MATRIX

The optical fiber sensor of ammonia based on fiber optic Y-shaped splitter with a sensitive element based on bacteriorhodopsin film in sol-gel matrix was developed. It is shown that the main advantages of the presented sensor of ammonia is the exceptional selectivity because ammonia directly affects on the mechanism of the photocycle of bacteriorhodopsin, and also practically unlimited reversibility.

Key words: fiber optic sensor, ammonia, sensitive element, bacteriorhodopsin, sol-gel, optical fiber, reflection coefficient.

И.И. Сакалош, И.И. Трикур, М.Ю. Сичка, В.М. Ризак
Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЙ ДАТЧИК АММИАКА С ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ БАКТЕРИОРОДОПСИНА В ЗОЛЬ-ГЕЛЬНОЙ МАТРИЦЕ

Разработан волоконно-оптический датчик аммиака, на базе волоконно-оптического Y-образного разветвителя, с чувствительным элементом на основе пленки бактериородопсина в золь-гельной матрице. Показано, что основными преимуществами представленного датчика аммиака является исключительная селективность, поскольку аммиак непосредственно влияет на механизм фотоцикла бактериородопсина, а также практически неограниченная реверсивность.

Ключевые слова: волоконно-оптический датчик, аммиак, чувствительный элемент, бактериородопсин, золь-гель, оптическое волокно, коэффициент отражения.