

# Устройства контроля летучих химических веществ на основе флуоресцентных хемосенсорных материалов

Е.В.Дмитриев (ООО «Люмисенсис»), Д.С.Ионов (ЦФ РАН)

---

## Принципы технологии детектирования

Разработанная в ЦФ РАН технология детектирования летучих химических веществ основана на измерении изменения спектрально-люминесцентных свойств оптических хемосенсорных материалов при их взаимодействии с парогазовыми смесями.

Оптический хемосенсорный материал – это материал, изменяющий свои оптические свойства, такие как: спектры поглощения, отражения, люминесценции, коэффициент преломления и другие, под воздействием химических веществ. Изменение свойств материала в дальнейшем может быть преобразовано в полезный аналитический сигнал, который может быть использован для качественного и количественного определения состава окружающих химических веществ.

В основе работы материалов, разработанных в ЦФ РАН, лежит изменение спектра фотолюминесценции, а для их проектирования и получения используется **иерархический подход**[1].

Разработки методологии конструирования материалов, компьютерного моделирования и исследования флуоресцентных хемосенсорных материалов подробно представлены в обзорах: «Флуоресцентные хемосенсорные материалы для детектирования летучих химических соединений в реальном времени» (В.А.Сажников, М.В.Алфимов) и «Многомасштабное атомистическое моделирование иерархических наноматериалов для оптических хемосенсоров» (А.А.Багатурьянц, М.В.Алфимов) в данном сборнике.

В рамках данного подхода материал представляет собой многоуровневую структуру. Элементы, спроектированные на данном уровне, используются в качестве строительных блоков на следующем. Получение элементов заданного уровня происходит в результате самоорганизации и основано на идеологии построения систем снизу-вверх. В проектировании и построении сенсорных материалов можно выделить следующие уровни:

- Молекулярный;
- Супрамолекулярный;
- Наноразмерный;
- Микроуровень.

- Иерархическая модель сенсорного материала представлена на рисунке 1.

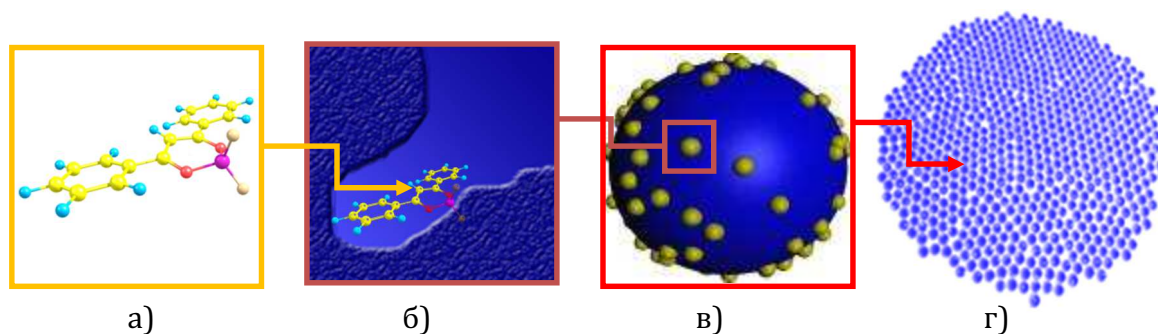


Рисунок 1 – иерархическая структура сенсорного материала: а) молекулярный уровень; б) супрамолекулярный уровень; в) наноразмерный уровень; г) микроуровень.

На низшем, **молекулярном**, уровне основным чувствительным элементом материала является, молекула-индикатор. Выбор молекулы-индикатора определяется ее способностью (избирательно) изменять свои спектрально-люминесцентные свойства при взаимодействии с молекулами анализируемых веществ. Такой выбор осуществляется на основе имеющихся сведений о химической природе и фотофизических свойствах известных красителей или других светопоглощающих и/или светоизлучающих соединений, а также на основе проведения расчетов этих характеристик.

Свойства материала на этом уровне определяются следующими параметрами молекулы-индикатора:

- Структура молекулы и наличие в ней определенных центров взаимодействия с заданными молекулами-аналитами
- Спектральные характеристики индикаторной молекулы (спектры поглощения и люминесценции, положение полос и интенсивности соответствующих переходов)
- Изменение спектральных характеристик комплекса (индикатор-аналит) по сравнению со свободной молекулой-индикатором (оптический отклик), которое определяет принципиальную возможность получения аналитического сигнала

На следующем уровне, **супрамолекулярном**, задаются свойства супрамолекулярного рецепторного центра, который представляет собой молекулу-индикатор и ее ближайшее молекулярное окружение. Это окружение (архитектура супрамолекулярного рецепторного центра) выбирается (конструируется) таким образом, чтобы оптимизировать взаимодействие молекулы-индикатора с молекулой-аналитом, максимально повысить избирательность такого взаимодействия и максимально усилить (если возможно) оптический отклик сконструированного рецепторного центра.

Например, можно оптимизировать взаимодействие индикатора с выбранным аналитом, блокируя те центры молекулы-индикатора, которые не активны по отношению к данному аналиту, но могут взаимодействовать с другими молекулам. Можно, наоборот, подобрать окружение молекулы-индикатора таким образом, чтобы стабилизировать ее комплексы с целевой молекулой-аналитом например за счет связывания невзаимодействующих с молекулой индикатора центров молекул аналита. Использование молекулярного импринтинга, комплексов «гость-хозяин» в сочетании с большим числом известных и возможных молекул индикаторов, обладающих собственной селективностью связывания и спектрально-люминесцентного отклика, позволяют создавать большое разнообразие рецепторных центров, способных детектировать любое заданное вещество[2].

На следующем, **наноразмерном**, уровне, задается структура используемой матрицы носителя, содержащей супрамолекулярные рецепторные центры на ее поверхности или в объеме. Возможны различные варианты структуры, включая наночастицы, нанонити, различные высокопристые структуры. При построение сенсорного материала на наноразмерном уровне необходимо создать пористую структуры, максимально увеличить доступную поверхность, обеспечить легкое проникновение молекул аналита к рецепторным центрам.

На следующем по иерархии **микроуровне** формируется макроэлемент материала (двух- или трехмерный), имеющий определенную геометрию. Данный макроэлемент содержит индикаторные молекулы одного определенного вида. Он характеризуется определенной величиной отклика на конкретную молекулу-аналит. Такой макроэлемент является основным чувствительным элементом и объектом исследования.

Зависимость отклика сенсорного материала от концентрации аналита определяется механизмом взаимодействия аналита с рецепторным центром, а также механизмом взаимодействия остальной поверхности матрицы носителя. В простейшей модели, когда поверхность занята рецепторными центрами много меньше общей поверхности, взаимодействие поверхности носителя с аналитом определяет локальную концентрацию аналита вокруг рецепторного центра. В случае малых концентраций аналита локальная концентрация может быть найдена из линейного соотношения[3]:

$$C_{loc} = K_H C, \quad (1)$$

В более сложном случае могут быть использованы уравнения различных изотерм. Фактически аналит накапливается в сенсорном слое, что приводит к изменению его массы, которая может быть измерена, например, гравиметрическим сенсором. Если известна локальная концентрация, то изменения оптических свойств материала при данной локальной концентрацией аналита могут быть найдены, если известен механизм влияния аналита на оптические свойства индикатора. Круг возможных механизмов ограничен и в настоящее время достаточно хорошо изучен.

Механизмы работы сенсорных материалов[4], основанных на фотолюминесценции, можно разделить на два типа.

Первый тип включает механизмы, в которых участвует молекула-индикатор в основном состоянии. Эти же механизмы также используются в материалах, основанных на изменении цвета (колориметрических[5]). К данному типу относятся следующие механизмы:

- комплексообразование;
- конкурентное комплексообразование;
- разрушение агрегатов;
- сольватохромия.

Второй тип механизмов включает механизмы, в которых участвует молекула-индикатор в возбужденном состоянии[6]. Данные механизмы могут быть использованы только в сенсорах, основанных на регистрации фотолюминесценции:

- динамическое тушение (за счет переноса электрона, переноса энергии, эффекта тяжелого атома, универсальных взаимодействий);
- образование эксиплексов (в том числе флуоресцирующих);
- сольватифлуорохромия;
- разгорание флуоресценции за счет универсальных взаимодействий.

Для каждого механизма известна зависимость оптических свойств от концентрации аналита. Наиболее простой вид зависимости имеет в случае комплексообразования, приводящего к изменению спектра поглощения материала, которое может быть описано формулой:

$$P(\lambda, c) = (1 - e^{\varepsilon_{rc}(\lambda)l \frac{KRC}{1+KC}}) + (1 - e^{\varepsilon_r(\lambda)l \frac{KR}{1+KC}}), \quad (2)$$

где  $K$  – константа комплексообразования,  $R$  – концентрация рецепторного центра,  $\varepsilon_{rc}(\lambda)$  – спектральная зависимость молярного коэффициент экстинкции комплекса,  $\varepsilon_r(\lambda)$  – спектральная зависимость молярного коэффициент экстинкции индикатора,  $l$  – толщина сенсорного слоя.

В качестве примера сенсора, основанного на измерении флуоресценции, рассмотрим сенсор, основанный на контактном динамическом тушении[4]. Для данного случая квантовый выход флуоресценции зависит от концентрации аналита по следующей формуле:

$$\varphi(C) = \frac{\varphi_0}{1 + k_q \tau C}, \quad (3)$$

где  $\varphi_0$  – квантовый выход флуоресценции материала в отсутствие аналита,  $k_q$  – константа тушения,  $\tau$  – время жизни флуоресценции аналита. В общем случае константа тушения зависит от природы рецепторного центра, природы анализируемого вещества, а также от структуры материала, которая может влиять на процесс тушения за счет определенной структуры диффузионных потоков, которая влияет на вероятность молекулы оказаться в близи рецепторного центра за время, пока молекула индикатор находится в возбужденном состоянии.

Существенной особенностью данного механизма, является то, что  $k_q$  в общем случае зависит не только от природы аналита и структуры рецепторного центра, но и от структуры и свойств материала, в частности от коэффициентов диффузии аналита в объеме материала и по поверхности внутреннего порового пространства [7; 8]

Интенсивность флуоресценции при этом может быть найдена, как:

$$I(C) = \varphi(C)I_n, \quad (4)$$

где  $I_n$  – интенсивность поглощенного света.

В более сложных случаях не только интенсивность, но и спектральный состав света флуоресценции зависят от концентрации аналита, и в общем случае может быть получена функция  $I(C, \lambda)$ , но в любом случае она будет линейно зависеть от поглощенного света

$$I(C, \lambda) = A(C, \lambda)I_n, \quad (5)$$

Где  $A(C, \lambda)$  – спектр флуоресценции нормированный на квантовый выход.

Интенсивность поглощенного света зависит от взаимодействия рецепторного центра с молекулой аналита в основном состоянии.

$$I_n(C) = \int I'_s(\lambda)P(\lambda, C)d\lambda, \quad (6)$$

где  $I'_s(\lambda)$  – интенсивность света источника, падающая на материал,  $P(\lambda, C)$  – коэффициент поглощения материала, который также может зависеть от концентрации анализируемого вещества. Таким образом в общем случае для интенсивности флуоресценции материала можно получить следующую формулу:

$$I(C, \lambda) = A(C, \lambda) \int I'_s(\lambda)P(\lambda, C)d\lambda, \quad (7)$$

Выражения для  $A(C, \lambda)$  и  $P(\lambda, C)$  могут быть найдены, если известен механизм взаимодействия аналита с рецепторным центром для случая материалов.

Используемый подход к считыванию сигнала материалов, основанный на измерении фотолюминесценции, теоретически позволяет считывать информацию с одного рецепторного центра является одним из наиболее чувствительных. Из спектрально-

люминесцентных характеристик может быть получен большой набор параметров (интенсивность, форма спектральных линий, различные временные характеристики), что в сочетании с высокой чувствительностью делает данный метод наиболее перспективным методом считывания информации о процессах на молекулярном уровне. Данный метод позволяет также использовать все возможности материалов, разработанных для гравиметрических и калориметрических сенсоров. Функционирование материалов осуществляется при нормальных условиях, что существенно упрощает дальнейшее проектирование сенсоров.

Наиболее сложно достижимой характеристикой сенсоров является избирательность. Данная проблема была решена для смесей бензола, толуола, ксилола. В основе предложенного оригинального подхода к решению данной задачи лежит использование сенсорных материалов с селективным оптическим откликом на компоненты смеси БТК[9].

В основе разработанных материалов лежит образование эксиплексов (от английского excited complex), комплексов в возбужденном состоянии, между компонентами смеси БТК и молекулой индикатора дибензоилметанат дифторид бора (ДБМБФ<sub>2</sub>). Структура индикатора представлена на рисунке 2.

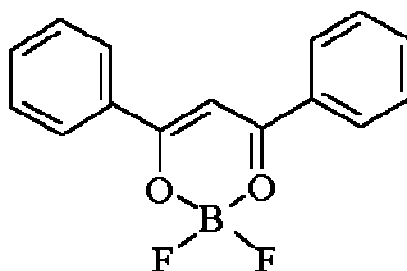


Рисунок 2 – структура красителя ДБМБФ<sub>2</sub>

Механизм образования эксиплекса схематично может быть изображен следующим образом (см. Рисунок 3):



Рисунок 3 – схема образования эксиплекса

Спектр эксиплекса и эффективность его образования зависит от типа молекул, между которыми происходит комплексообразование, а также от параметров микроокружения. При схожести строения молекул, например, таких как БТК и другие производные бензола, основными параметрами, которые определяют возможность образования эксиплекса и его спектральные характеристики, являются потенциал ионизации акцептора и сродство к электрону донора. В данном случае в качестве донора выступает молекула БТК, а акцептора – молекулы ДБМБФ<sub>2</sub>. Чем меньше по абсолютной величине потенциал ионизации донора (*I<sub>0</sub>*) и чем меньше сродство к

электрону акцептора ( $E_A$ ), тем образование эксиплексов термодинамически более выгодно. В простейшей модели свободная энергия образования эксиплекса может быть представлена выражением[10]:

$$\Delta G = I_D - E_A - E_{0-0} - \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (8)$$

где  $E_{0-0}$  – синглетная энергия возбуждения,  $\frac{e^2}{\epsilon r}$  – модельный член, описывающий электростатическое взаимодействие. Условие образования эксиплекса может быть записано, как  $\Delta G < 0$ .

Проявление люминесценции эксиплекса зависит от соотношения констант излучательных и безызлучательных процессов. В дополнение к обычным механизмам распада возбужденного состояния (излучательным и безызлучательным), присущих молекулам, эксиплекс может распасться на два ион-радикала (см. Рисунок 4), которые образуются в результате полного переноса электрона от донора к акцептору. Эффективность последнего процесса также зависит от потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора. Процесс идет более эффективно при уменьшении потенциала ионизации и уменьшении сродства к электрону. Если константа скорости данного процесса значительно больше излучательной константы эксиплекса, то свечение эксиплекса не наблюдается, имеет место только тушение флуоресценции акцептора. При очень “хорошей” термодинамике процесса, то есть при малых потенциалах ионизации донора и сродстве к электрону акцептора, перенос электрона может протекать без образования эксиплекса, что также выражается в тушении.

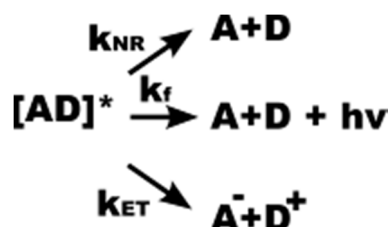


Рисунок 4 – схема распада эксиплекса

В результате существует определенный промежуток значений потенциалов ионизации и сродства к электрону, в котором может наблюдаться эксиплекс. Если зафиксировать акцептор, то для молекул с потенциалом ионизации, больше правой границы интервала, не наблюдается никаких спектральных эффектов, для молекул с потенциалом ионизации меньше левой границы – наблюдается только тушение.

Кроме характеристик молекул, упомянутых выше, на энергетику образования эксиплексов влияет также среда, в которой происходит данный процесс. В общем случае более полярная среда понижает свободную энергию процессов, описанных выше (последний член в уравнении (8)). Это может приводить сразу к двум эффектам. Первый – увеличение эффективности образования эксиплексов, второй – увеличение скорости переноса электрона, которая препятствует наблюдению излучения

эксиплекса. Увеличение полярности среды равносильно смещению интервала потенциалов ионизации, для которых наблюдается образование эксиплексов вправо в область больших потенциалов.

Другим важным фактором, влияющим на образование эксиплексов, является наличие стерических ограничений, что может препятствовать молекулам с меньшим потенциалом ионизации и большим размером сближаться с молекулой акцептора и в целом понижать эффективность образования эксиплекса.

На эффективность образования эксиплексов могут также оказывать влияние диффузионные процессы[11] так как время жизни возбужденного состояния красителя составляет сотни пикосекунд диффузионное равновесие при возбуждении может не успевать устанавливаться, что может приводить к преобладанию молекул с большим коэффициентом диффузии вблизи молекулы флуорофора.

Спектр эксиплекса также зависит от потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора и полярность среды[12]. Простейшая модель описывает зависимость максимуму люминесценции эксиплекса согласно выражению[13]:

$$h\nu_{[AD]}^* = I_D - E_A + const, \quad (9)$$

Сродство к электрону молекулы ДБМБФ<sub>2</sub> подобрано таким образом, что образование эксиплексов наблюдается для молекул с потенциалом меньше или равным потенциалу ионизации бензола. Для молекул с потенциалом ионизации больше чем у п-ксилола свечение эксиплексов почти не наблюдается, присутствует только тушение. Управляя средой, в которой находится ДБМБФ<sub>2</sub>, можно также «отключить» люминесценцию эксиплексов ксилола. На рисунке 5 представлены изменения спектров люминесценции материалов на основе ДБМБФ<sub>2</sub> при воздействии насыщенных паров различных веществ БТК[9].

В общем случае смеси из L-компонентов, только N из них обладают потенциалом ионизации достаточным для того, чтобы оказать влияние на ДБМБФ<sub>2</sub>, при этом только M образуют светящийся эксиплекс, при этом форма спектра эксиплекса зависит от типа молекулы. Выражение для спектра люминесценции  $I(\lambda)$  материала, находящегося в контакте с такой смесью может быть записано следующим образом.

$$I(\lambda) = k_f a_0(\lambda)[R^*] + \sum_{j=1}^M k'_j a_j(\lambda)[A_j R^*], \quad (10)$$

где  $k_f$  – излучательная константа ДБМБФ<sub>2</sub>;  $a_0(\lambda)$  – спектр флуоресценции ДБМБФ<sub>2</sub>, нормированный на единицу;  $[R^*]$  – концентрация молекул в возбужденном состоянии;  $k'_j$  – излучательная константа эксиплекса с  $j$ -ой компонентой из  $M$  излучающих;  $a_j(\lambda)$  – спектр люминесценции эксиплекса  $j$ -ой компонентой смеси, нормированный на единицу;  $[A_j R^*]$  – концентрация эксиплекса с  $j$ -ой компонентой смеси;



Уравнения формальной кинетики для взаимодействия смеси аналитов с материалом будут иметь вид:

$$\begin{cases} \frac{d[R^*]}{dt} = I_n - k_{\Sigma}[R^*] - \sum_{i=1}^N k_q^i[A_i][R^*] \\ \frac{d[A_j R^*]}{dt} = k_e^j[A_j][R^*] - k_{\Sigma}^j[A_j R^*], \quad j=1..M \end{cases} \quad (11)$$

$I_n$  – интенсивность поглощенного света, в данно случае не зависящая от концентрации анализируемого вещества;  $k_{\Sigma}$  – суммарная константа все процессов распада возбужденного состояния молекулы;  $[A_j]$  – концентрация  $j$ -го компонента смеси;  $k_q^i$  – константа тушения  $i$ -го компонента смеси;  $k_e^i$  – константа образования эксиплексов  $i$ -го компонента смеси;  $k_{\Sigma}^i$  – суммарная константа все процессов распада эксиплексов  $i$ -го компонента смеси.

В стационарном случае

$$\begin{cases} \frac{d[R^*]}{dt} = I_n - k_{\Sigma}[R^*] - \sum_{i=1}^N k_q^i[A_i][R^*] = 0 \\ \frac{d[A_j R^*]}{dt} = k_e^j[A_j][R^*] - k_{\Sigma}^j[A_j R^*] = 0, \quad j=1..M \end{cases} \quad (12)$$

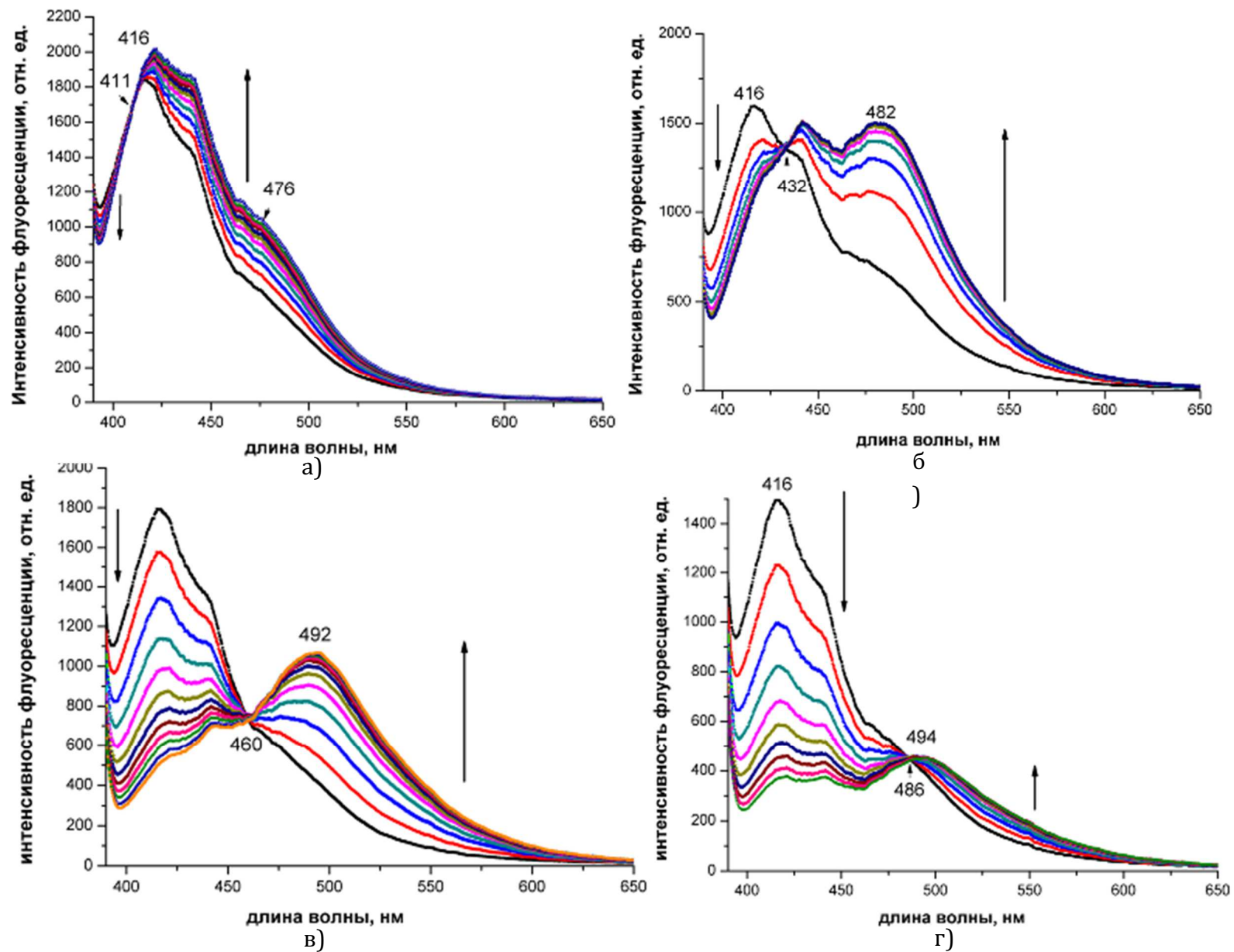


Рисунок 5 – изменение спектров люминисценции сенсорных материалов под воздействием насыщенных паров анализируемых веществ: а) бензол; б) толуол; в) о-ксилол; г) п-ксилол [9].

В этом случае уравнение для спектра люминесценции материала будет иметь вид:

$$I(\lambda) = \frac{I_n k_f a_0(\lambda)}{k_\Sigma + \sum_{i=1}^N k_q^i[A_i]} + \sum_{j=1}^M \frac{I_n k_e^j[A_j] k_f^j a_j(\lambda)}{(k_\Sigma + \sum_{i=1}^N k_q^i[A_i]) k_\Sigma^j}, \quad (13)$$

Заметим, что разделив данное выражение на  $I_n$  можно получить выражение для функции  $A([A_i], \lambda)$ ,  $i=1..N$ , которая обсуждалась в разделе 2.3.2.

$$A([A_i], \lambda) = \frac{k_f a_0(\lambda)}{k_\Sigma + \sum_{i=1}^N k_q^i[A_i]} + \sum_{j=1}^M \frac{k_e^j[A_j] k_f^j a_j(\lambda)}{(k_\Sigma + \sum_{i=1}^N k_q^i[A_i]) k_\Sigma^j}, \quad i=1..N \quad (14)$$

Положим

$$C = \frac{I_n}{k_\Sigma + \sum_{i=1}^N k_q^i[A_i]}, \quad (15)$$

Тогда

$$I(\lambda) = C(k_f a_0(\lambda) + \sum_{j=1}^M k_f^j k_e^j[A_j] a_j(\lambda)), \quad (16)$$

При реальных измерениях функции  $I(\lambda)$  ставится в соответствие столбец  $|I_\lambda|$ ,  $\lambda=1..L$ ,  $L$  - количество точек в измерении. Тогда уравнению (16) будет соответствовать матричное уравнение

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \dots \\ I_L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_0^1 & K_1^1 & \dots & K_M^1 \\ K_0^2 & K_1^2 & \dots & K_M^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_0^L & K_1^L & \dots & K_M^L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ [A_1]C \\ \dots \\ [A_M]C \end{bmatrix}, \quad (17)$$

Для того чтобы уравнение было разрешимо относительно  $C$  и  $[A_i]C$  необходимо, чтобы ранг матрицы  $K$  был не меньше  $M+1$ , что требует чтобы  $L \geq M+1$ . При этом можно выбрать  $M+1$  линейнонезависимых элементов матрицы  $K$  и соответствующих им элементов столбца  $I$ , либо их линейные комбинации. Это возможно если спектры  $a_i(\lambda)$  для  $M$  веществ различны. Если же спектры некоторых веществ совпадают, то в результате решения уравнения, возможно найти только линейную комбинацию концентраций, таких веществ. В общем случае будем считать, что имеется  $M$  веществ с различными спектрами.

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \dots \\ I_{M+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_0^1 & K_1^1 & \dots & K_M^1 \\ K_0^2 & K_1^2 & \dots & K_M^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_0^{M+1} & K_1^{M+1} & \dots & K_M^{M+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ [A_1]C \\ \dots \\ [A_M]C \end{bmatrix}, \quad (18)$$

Для того чтобы данная задача решалась численно с достаточной точностью, необходимо чтобы и матрица **K**, была хорошо обусловлена. Для этого необходимо, чтобы число обусловленности матрицы  $\mu(K)$  удовлетворяло условию

$$\mu(K) < S \cdot SNR,$$

где **S**- относительная погрешность определения концентрации, **SNR** – соотношение сигнал шум измерительной системы. Что выполняется для разработанных материалов.

В реальном устройстве матрица **K** может быть найдена путем калибровки.

В таблице 1 представлены значения потенциалов ионизации различных ароматических молекул. Исходя из приведенных значений, можно выделить четыре группы молекул, близких по своим значениям потенциала ионизации, а следовательно и спектральным характеристикам. Группа бензола, в которую из приведенных молекул попадает только бензол. Группа толуола, в которую попадают толуол и этилбензол. Группа ксилолов, к которой можно отнести все ксилолы, триметилбензолы, фенол. Последняя группа, группа нафталина, к которой относятся все остальные молекулы, согласно экспериментальным данным, вызывающие только тушение люминесценции. Разница в значениях потенциалов ионизации между группами составляет примерно 0,4 эВ.

Таблица 1 – потенциалы ионизации ароматических молекул[14]

| Молекула             | Потенциал ионизации, эВ |
|----------------------|-------------------------|
| Бензол               | 9,24                    |
| Толуол               | 8,83                    |
| о-Ксилол             | 8,56                    |
| п-Ксилол             | 8,44                    |
| т-Ксилол             | 8,56                    |
| 1,2,3-Триметилбензол | 8,48                    |
| 1,2,4-Триметилбензол | 8,27                    |
| 1,3,5-Триметилбензол | 8,40                    |
| Нафталин             | 8,12                    |
| Этилбензол           | 8,77                    |
| Стирол               | 8,46                    |
| Фенол                | 8,51                    |

Спектры эксиплексов трех первых групп, описанных выше, согласно экспериментальным данным значительно отличаются, что делает возможным разделение их согласно уравнениям. Концентрацию бензола в силу уникального значения его потенциала ионизации среди ароматических молекул, и того что образование эксиплексов ДБМБФ<sub>2</sub> наблюдается с ароматическими молекулам, можно определить независимо от всех остальных компонентов смеси.

## Принципы устройства (Ионов)

Основные принципы работы сенсорных устройств были сформулированы в рамках работ по государственным контрактам № 02.527.11.0009 «Оптические химические сенсорны на основе наночастиц, нановолноводов и фотонных структур», 2009-2011 гг. и № 02.512.13.3056 «Разработка высокочувствительных сенсорных материалов и малогабаритных оптических сенсорных устройств для детектирования фумигантов с участием научных организаций Нидерландов», 2009-2010 гг.

В общем случае оптического сенсора с косвенным измерением имеется материал, оптические свойства которого изменяются в присутствии анализируемого вещества. Для получения информации об анализируемом веществе изменение этих свойств необходимо измерить или преобразовать в изменение электрического сигнала. Для этого используются источники и приемники света. Взаимное расположение источника, приемника и детектора определяется оптической схемой сенсора. Для наиболее общего случая флуоресцентного детектирования взаимосвязь сигнала фотодетектора с параметрами материала  $A(C, \lambda)$  – зависимость спектра фотолюминесценции материала от концентрации,  $P(C, \lambda)$  – зависимость коэффициента поглощения света материала от концентрации и интенсивностью и спектральным составом источника света может быть выражена следующим образом:

$$I_{PD}(C) = K_{FG} \cdot K_{SG} \cdot \int S_{PD}(\lambda) \cdot T_f(\lambda) \cdot A(\lambda, C) \cdot d\lambda \cdot \int I_s(\lambda) \cdot P(\lambda, C) \cdot d\lambda, \quad (19)$$

Где,  $I_s(\lambda)$  – спектральная зависимость света источника;  $P(C, \lambda)$ ;  $K_{FG}$  – коэффициент использования света флуоресценции, связанный с конструкцией. Данный коэффициент определяет, какая доля света флуоресценции, испущенная сенсорным элементом, попадает на приемник.  $K_{SG}$  – коэффициент использования света источника, связанный с конструкцией устройства,  $I_s(\lambda)$  – спектр полного светового потока от источника,  $T_f(\lambda)$  – спектр пропускания оптического фильтра,  $S_{PD}(\lambda)$  – спектральная чувствительность фотодетектора.

Таким образом, сигнал фотодетектора однозначно связан с концентрацией анализируемого вещества, что позволяет решить задачу измерения концентрации аналитов. Хотя нахождение аналитической зависимости для сигнала сенсора в большинстве случаев является сложной задачей, данная зависимость может быть найдена путем построения калибровочной кривой.

Процесс измерения состоит в отслеживании изменений оптических свойств сенсорных элементов при взаимодействии с аналитами и преобразовании этих изменений в изменение электрического сигнала (сигналов), формируемых сенсором. Для этого необходимо спроектирована и реализовать оптическая схема сенсора. При разработке оптической схемы сенсорного устройства необходимо решить три основные задачи:

- Передача возбуждающего излучения от источника к сенсорным элементам;

- Передача излучения флуоресценции сенсорных элементов к фотоприемникам;
- Разделение света флуоресценции и света возбуждения.

Оптическая схема сенсора должна обеспечить выполнение трех указанных выше функций, и именно от ее эффективности зависят характеристики устройства как целого. Сложность в проектировании оптической схемы состоит в невозможности одновременного выполнения трех выше указанных функций из-за их тесной взаимосвязи с оптическими характеристиками сенсорных материалов, которые накладывают жесткие ограничения.

Основная сложность, связанная с материалами, состоит в их малой оптической плотности (коэффициент поглощения  $< 10\%$ ), что требует большого оптического пути в материале для эффективного использования света. Однако, большого оптического пути невозможно достичь, просто увеличив толщину материала, так как это приведет к его нестабильности, связанной с его высокой хрупкостью и увеличит время диффузии анализируемых веществ, и, соответственно, времена реакции и релаксации устройства.

Использование малого оптического пути приводит к наличию большой доли неиспользованного света источника, которая может приводить к засветке фотоприемника. Данная особенность требует проектирования оптической системы таким образом, чтобы избежать попадания неиспользованного света на приемник.

Второй сложностью является рассеяние в материале, которое может быть сравнимо по своей интенсивности с флуоресценцией (коэффициент рассеяния  $\approx 7\%$ ).

Индикатриса рассеяния в большинстве случаев совпадает с индикатрисой флуоресценции, следовательно, сигнал на фотоприемнике получается как сумма сигнала от рассеянного света и света флуоресценции, что значительно ухудшает соотношение сигнал/шум. Для того, чтобы решить данную проблему, необходимо использовать спектральную фильтрацию, так как другие типы фильтрации в данном случае неприменимы. Например, поляризационная фильтрация не подходит из-за деполяризации света при рассеянии, а пространственная фильтрация не подходит из-за схожести индикатрис флуоресценции и рассеяния. В силу слабой спектральной разделенности возбуждающего света и света флуоресценции, которая имеет место при использовании светоизлучающих диодов, спектральные фильтры, выполняющие данную задачу с необходимой эффективностью, являются достаточно дорогими и могут по себестоимости значительно превышать цену всех остальных компонентов сенсора. При использовании данного подхода необходимо производить вычитания постоянной составляющей в электрической схеме считывающего устройства, возникающей от засветки возбуждающим светом.

Третья сложность состоит в том, что свет флуоресценции испускается во все направления равномерно, что достаточно сложно для эффективного его сбора и последующей передачи на детектор.

Простейший вариант оптической схемы представлен на рисунке 6.[15]

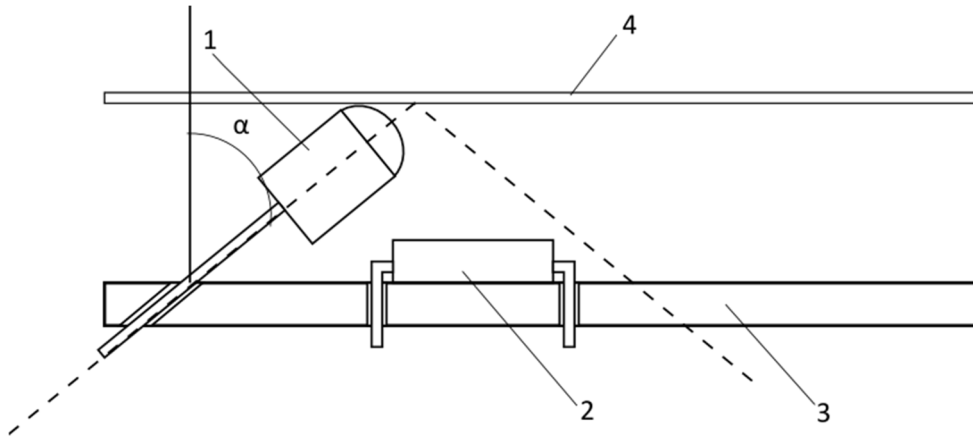


Рисунок 6 – Эскиз рассчитываемой геометрии. 1 – светодиод, 2 – фотодиод, 3 – печатная плата, 4 – хемочип.

В данной схем в качестве источника света используется светодиод, а в качестве детектора фотодиод со спектральным фильтром. Оптимальный угол между светодиодом и нормалью к хемочипу выбирается таким образом, чтобы избежать засветки фотодиода светом, отраженным от хемочипа, с одной стороны, а с другой стороны разместить свето- и фотодиод как можно ближе к сенсорному элементу.

Для поиска оптимальной схемы можно провести простейший расчет. В предлагаемом расчете светодиод моделируется точечным источником с заданным угловым распределением (индикатрисой излучения) -  $a(\varphi)$ . Индикатриса моделируется функцией Гаусса, с интегралом, нормированным на единицу. Если источник располагается на расстоянии  $h$  от плоскости, а угол между нормалью и осью источника  $\alpha$ , то освещенность в точки плоскости с координатами  $(x, y)$ , может быть найдена по формуле:

$$B(x, y) = \frac{I_0 a(\varphi) \cos(\theta)^3}{h^2} = \frac{I_0 \cdot h \cdot a \left( \arccos \left( \frac{x \sin(\alpha) + h}{\sqrt{1 + \sin(\alpha)^2} \sqrt{x^2 + y^2 + h^2}} \right) \right)}{\sqrt{(x^2 + y^2 + h^2)^3}} \quad (20)$$

где  $I_0$  – мощность излучаемая источником,  $\theta$  – угол между осью источника и нормалью,  $\varphi$  – угол между осью источника и прямой, соединяющей источник и рассматриваемую точку.

В расчете предполагалась, что светодиод имеют гауссову индикатрису с параметром  $5^\circ$ . Фотодиод имеет площадку размером  $3 \times 3$  мм. Положение точечного источника на оси было найдено экспериментальным путем и равняется 28 мм.

Освещённость, создаваемая светом флуоресценции, на площадке приемника может быть найдена по формуле

$$C(x_1, y_1) = \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{B(x, y) \cdot H}{\sqrt{((x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + H^2)^3}} dx dy \quad (21)$$

где  $H$  – расстояние между плоскостью детектора и хемочипом. Сигнал на фотодетекторе может быть найден по формуле

$$I_{PD} = \int_{y_0-3}^{y_0+3} \int_{x_0-3}^{x_0+3} C(x,y) dx dy \quad (22)$$

где  $x_0$  и  $y_0$  – координаты центра детектора, при расчете координаты детектора соответствовали максимуму освещённости на плоскости фотодетектора.

Освещенность, создаваемая паразитной засветкой, может быть найдена по формуле (20) если заменить  $h$  на  $h'=h+N$ .

На рисунке 7 представлены результаты расчета освещенности, создаваемой светом флуоресценции и паразитной засветкой, отраженной от хемочипа.

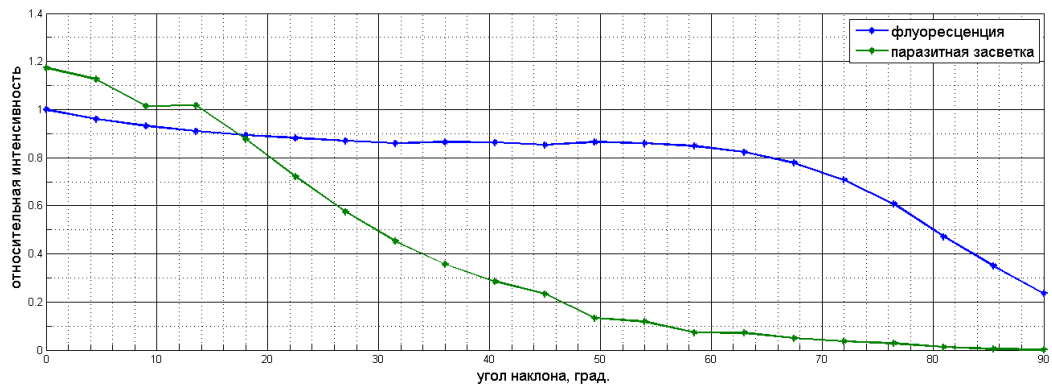


Рисунок 7 – Результаты расчета при различном угле наклона источника света

Из представленного рисунка следует, что при угле наклона более  $60^\circ$  соотношение между флуоресценцией и паразитной засветкой становится больше 10, а интенсивность флуоресценции при угле меньше  $65^\circ$  изменяется незначительно. Поэтому оптимальным является выбор угла в диапазоне  $60^\circ - 65^\circ$ .

Предел детектирования устройств данного типа определяется соотношением сигнал-шум схемы измерения. Условие детектирования может быть записано следующим образом

$$\Delta I_{PD}^{LOD} \gg I_{noise} \quad (23)$$

где  $\Delta I_{PD}^{LOD}$  - изменение электрического сигнала фотодетектора, соответствующее минимальному измеряемому изменению концентрации,  $I_{noise}$  – амплитуда шумом, которая складывается из следующих основных составляющих:

$$I_{noise} = \sqrt{(I_{noise}^{PD})^2 + (I_{noise}^P)^2 + (I_{noise}^F)^2} \quad (24)$$

$I_{noise}^{PD}$  – амплитуда шумов схемы измерения, включающая шумы фотодетектора, шумы схемы усиления, шумы АЦП и др.,  $I_{noise}^P$  – шумы возникающие в следствии наличия паразитной засветки,  $I_{noise}^F$  – шумы в сигнале флуоресценции материала.



Шумы флуоресценции и паразитной засветки в наибольшей степени определяются шумами используемого источника света. В большинстве случаев основным источником шумом является схема измерения, однако, особенно при неправильном питании источника возбуждения, могут проявляться и другие составляющие.

Существенную проблему при работе датчика могут составлять засветки от внешних постоянных источников излучения, таких как солнечный свет, различные источники света в помещении. Для того, чтобы избежать данного негативного влияния необходимо использовать материалы непрозрачные в диапазоне спектральной чувствительности применяемых фотодетекторов. Избавиться от небольших внешних засветок можно используя схему измерения с модулированным, либо импульсным источником света, регистрирующую амплитуду модуляции или импульса на фотодетекторе.

Использование импульсной схемы позволяет снизить энергопотребления датчика, избавиться от влияния внешних засветок, для считывания сигнала применяется импульсная схема. Источник света работает импульсно, длительность импульса составляет 0,1 – 10 мс, скважность более 0,1 с. Например, при длительности импульса 1 мс, и скважности 1 с ресурс материала увеличивается в 1000 раз.

### **Пример конструкции устройства (Ионов)**

На рисунке 8 представлен внешний вид и основные элементы конструкции датчика БТК, разработанного в рамках государственного контракта №16.523.11.3015 от 20.05.2012 г. Основным элементом конструкции датчика является корпус с верхней и нижней крышкой, в котором располагаются все элементы. При проектировании сенсорного устройства основным его элементом является измерительная ячейка, конструкция которой реализует оптическую схему, в ней размещается хемосенсорный материал и в нее подается исследуемый газ. Оптическая схема разработанного устройства, представлена на рисунке 6. Конструкция измерительной ячейки реализующей данную оптическую схему представлена на рисунке 9. Основными параметрами при конструировании ячейки являются конструктивные размеры используемого светодиода, а также рассчитанный угол размещения светодиода относительно плоскости материала.

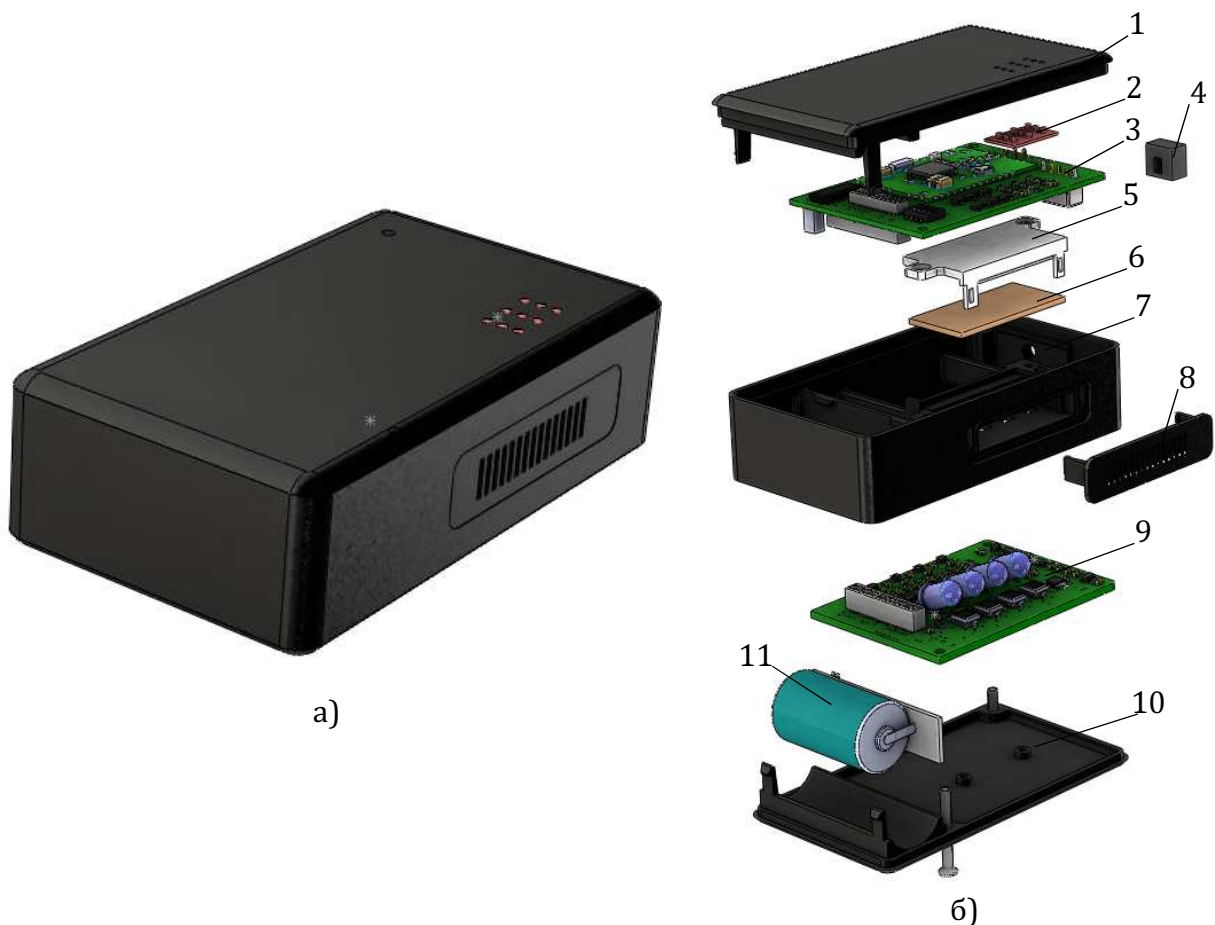


Рисунок 8 – Внешний вид и конструкция датчика БТК. а) – внешний вид датчика; б) – конструкция датчика БТК: 1 – верхняя крышка; 2 – индикаторное окно; 3- плата расширения; 4 – рычажок питания; 5 – крышка измерительного отсека; 6 - хемочип; 7 – корпус; 8 – решетка; 9 – плата датчика; 10 – нижняя крышка; 11 – плата питания.

Количество каналов в ячейке выбирается исходя из числа веществ, которые необходимо одновременно определять, в соответствии с комментариями к формуле (17). В данном варианте для одновременного измерения трех веществ используется четыре измерительных канала. Фильтры выбираются из коммерчески доступных, таким образом, чтобы решение обратной задачи в соответствии с формулой (17) было как можно лучше обусловлено.

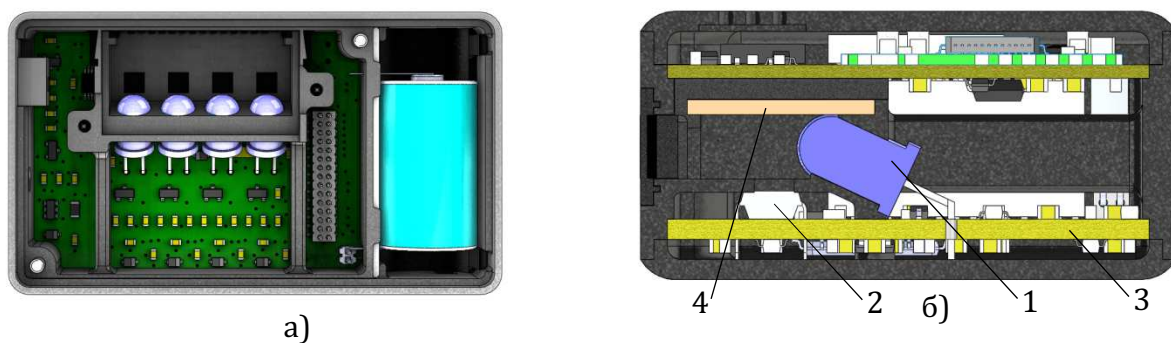


Рисунок 9 – Измерительная ячейка датчика БТК. а) – вид сверху; б) – разрез: 1 –

светодиод, 2 – фотодиод, 3 - печатная плата, 4 – хемочип

Хемочип, представляет собой стеклянную подложку, на которую наносится покрытие из хемосенсорного материала. Хемочип проектируется исходя из параметров оптической схемы - максимального использования света источника, а также удобства его размещения в измерительной ячейке.

Для проникновения газа в измерительную ячейку необходимо спроектировать газовый тракт, в простейшем случае диффузионной подачи пробы это просто щели в корпусе, однако необходимость подачи газа требует размещения ячейки у одной из стенок корпуса. При проектировании щелей необходимо решить следующую задачи с одной стороны щели должны быть проницаемы для газа с другой стороны они должны быть непроницаемы для света. Решение данной задачи достигается путем того что щели иметь изогнутую форму. Необходимо продумать подключения устройства к калибровочному стенду. В датчике БТК данная задача была решена путем использования сменных решеток для подачи газа.

После проектирования измерительной ячейки задаются габаритные размеры корпуса и в размещение ячейки в корпусе. После это задаются размещение плат, их габаритные размеры, а также положение свето- и фотодиодов, при этом учитывается алгоритм сборки будущего устройства.

После того как основные элементы оптической схемы заданы, происходит размещение остальных элементов устройства, таких как элементов питания, светодиодов индикации, модулей связи с другими устройствами и другое. В данном устройстве питание осуществляется от батареи Li-F, форм-фактором 1/2 AA и емкостью 1000 мА·ч, есть девять диодов индикации, а для связи используется радиомодуль, разработанный ОАО «ЗИТЦ».

С точки зрения внешнего пользователя датчик представляет собой устройство, которое может работать в 2-х режимах - пассивном и активном. Режим устанавливается переключателем на корпусе датчика.

- a. Пассивный режим – датчик по внешнему запросу производит измерение, передает информацию о концентрации анализируемого вещества и включает индикацию на заданное время. Данный режим использует при функционировании датчика в автоматизированных измерительных комплексах
- b. Активный режим– датчик производит самостоятельную генерацию запросов на измерение и проверку состояния, сам производит измерения в соответствии с заданной при настройке периодичностью, в случае обнаружения превышения установленных значений концентрации включает индикацию. Данный режим используется при автономном функционировании датчика.

Функционирование датчика в активном режиме осуществляется следующим образом:

1. С заданной периодичностью (программируется с помощью ПК) датчик производит измерение (По умолчанию 1 раз в минуту).
2. Датчик обладает N сигнальными каналами, работающими независимо.
3. Каждый сигнальный канал подчиняется одной и той же схеме работы.

Схема работы сигнального канала:

1. Каждый канал представлен на приборе своим светодиодом .
2. Каждый канал имеет 4 порога:
  - a. Порог 1 – 0,5 среднесменного ПДК;
  - b. Порог 2 – 1 среднесменного ПДК;
  - c. Порог 3 – 0,5 максимального разового ПДК;
  - d. Порог 4 – 1 максимального разового ПДК.
3. Сигнальный светодиод, представляющий канал, работает по следующей схеме:
  - a. Исходно индикатор не горит.
  - b. Если измеренная концентрация соединения, контролируемого каналом, превышает Порог 1, то индикатор мигает «зеленым» цветом с частотой 20 раз в минуту.
  - c. Если измеренная концентрация соединения, контролируемого каналом, превышает Порог 2, то индикатор мигает «желтым» цветом с частотой 30 раз в минуту.
  - d. Если измеренная концентрация соединения, контролируемого каналом, превышает Порог 3, то индикатор мигает «красным» цветом с частотой 30 раз в минуту.
  - e. Если измеренная концентрация соединения, контролируемого каналом, превышает Порог 4, то индикатор мигает «красным» цветом с частотой 60 раз в минуту.

В пассивном режиме индикация датчика функционирует также как и в активном, однако считывание показаний осуществляется по запросу от внешних устройств.

Фотография опытного образца датчика БТК представлен на рисунке10.

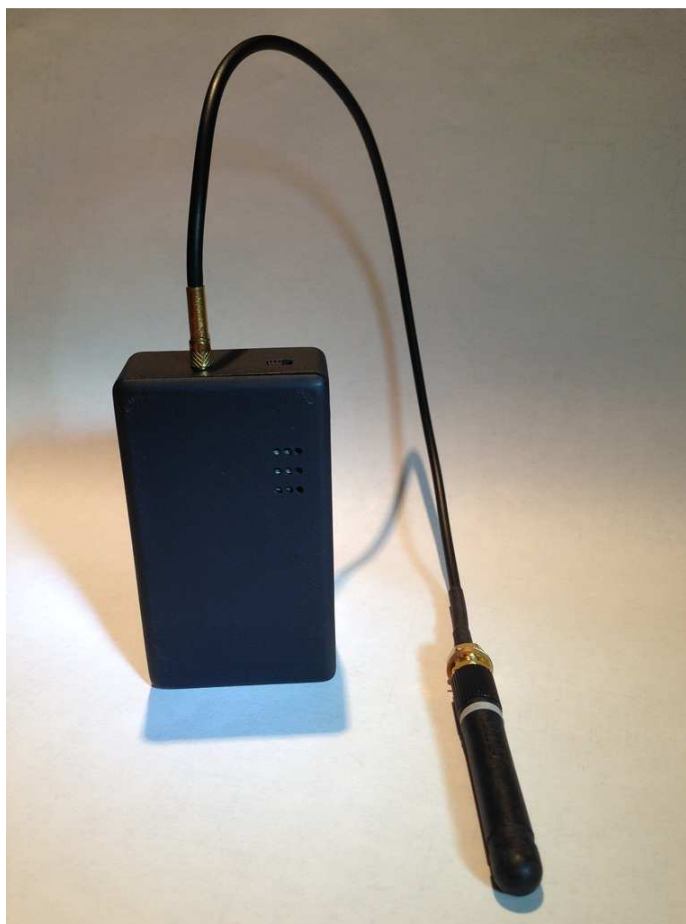


Рисунок 10 – фотография опытного образца датчика БТК

### **Текущее состояние разработок (Дмитриев, Ионов)**

К настоящему моменту ООО «Люмисенсорные системы» выполнен проект разработки опытного образца датчика бензола, толуола и ксилолов (БТК).

Разработка выполнялась в рамках государственного контракта №16.523.11.3015 от 20.05.2012 г.

Основной целью проекта было создание системы датчиков БТК, объединенных в беспроводную сеть, позволяющую мониторить превышение пороговых концентраций БТК в тех или иных зонах промышленных помещений. Для этого в датчики БТК интегрированы модули беспроводной передачи данных, с помощью которых результаты измерений передаются на концентраторы сети, а далее, обычным проводным способом передаются на сервер для обработки и хранения.

Сами по себе датчики БТК представляют собой компактное устройство (габариты 40 x 20 x 70 мм, масса не более 150 г), предназначенное для постоянного, в режиме реального времени, мониторинга малых концентраций БТК в воздухе промышленных помещений. В случае превышения заранее установленных порогов концентраций БТК (отдельно для каждого из контролируемых веществ), датчик формирует и передает на систему сбора и обработки информации сигнал и сопутствующие данные о превышении соответствующего порога. Также датчик

имеет собственную систему сигнализации в виде светодиода. Датчик предназначен для длительной непрерывной автономной работы (не менее одного года). Контроль концентраций компонентов БТК осуществляется в диапазоне от 25 (от 2,5 для бензола) до 1000 мг/м<sup>3</sup>.

Кратковременная опытная эксплуатация датчика БТК на одном из предприятий Газпром-нефти показала необходимость доработки конструктивных решений датчика с целью обеспечения более устойчивых характеристик его работы по отношению к изменяющимся внешним условиям: работа в агрессивной химической среде, различные условия влажности и температуры, взрывобезопасность. Соответственно, решение этих проблем является первоочередными задачами компании по дальнейшей доработке устройства.

Одновременно с этим, специалисты ООО «Люмисенсорные системы» продолжают развитие архитектуры устройства детектирования летучих органических соединений и к концу 2013 года намерены завершить разработку стандартной аппаратно-программной платформы измерителя летучих органических соединений. Базовой платформы, которая позволит быстро создавать новые устройства для измерения концентраций различных органических веществ, путем разработки и встраивания в новое устройство другого оптохимического сенсора, нацеленного на измерение концентраций определенного вещества. Остальные конструктивные элементы изделия и логика его работы при этом останутся неизменными. Дизайн базового устройства (см. рисунок) и его принципиальная схема уже разработаны.

Параллельно ученые ЦФ РАН и специалисты ООО «Люмисенсорные системы» осуществляют направленный поиск и исследование хемосенсорных материалов для детектирования новых аналитов, таких как ацетон, ацетальдегиды, этанол, метанол и другие. Применение этих новых материалов позволит существенно расширить круг задач, решаемых разрабатываемыми устройствами.

## **Области применения и перспективы коммерциализации (Дмитриев, Ионов)**

В современном мире человек сталкивается в повседневной жизни и на производстве с огромным количеством разнообразных летучих химических соединений, как органического, так и неорганического происхождения. Так, согласно данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), в настоящее время в промышленной и бытовой технологии используют до 500 тысяч химических соединений, в основном органических, из которых более 40 тысяч вредны для здоровья, а около 12 тысяч – крайне токсичны и опасны для человека. Опасность используемых веществ для здоровья человека, создает устойчивый спрос на приборы, решения и технологии по определению предельно допустимые концентраций опасных для человека ЛХС в воздухе рабочих помещений, атмосферном воздухе и воде.

Сегодня на мировом рынке присутствуют сотни крупных производителей приборов и оборудования, разработчиков технологий для обнаружения и контроля летучих химических соединений, дистрибьюторов, сервисных компаний и интеграторов. Самые крупные из них имеют в штате тысячи сотрудников и обороты в сотни миллионов долларов США. Оборот всего мирового рынка приборов для детектирования летучих соединений оценивается в \$1.3 млрд. в год, а к 2017 году объем рынка по прогнозам экспертов достигнет 1,6 млрд. (Данные из индустриального отчета "GIA Gas Detection Equipment, 2011).

Основная проблемная область рынка – это мониторинг летучих органических веществ (ЛОС) в режиме реального времени. Существующие на рынке доступные и недорогие технологии и инструменты, такие как газоанализаторы, использующие фотоионизационные сенсоры, инфракрасные и (или) электрохимические сенсоры, и другие – неселективны и плохо определяют уровень искомого органического газа на фоне присутствия других веществ, значительных перепадов температур окружающей среды и высокого уровня влажности. Т.е., фактически, для детектирования ЛОС на уровне ПДК есть только сенсоры ФИД, а более точные и селективные технологии и приборы, такие как газовые хроматографы и масс-спектрометры очень дороги. Это создает спрос на приборы и решения для мониторинга ЛОС с высокой степенью точности и селективности и функциональностью на уровне масс-спектрометров, но способных предложить рынку такие приборы по более низким ценам соизмеримым с ценами массового рынка приборов для неселективного и относительного контроля ЛОС.

Основной продукцией, разрабатываемой ООО «Люмисенсорные системы», будут являться **компактные газовые мониторы (газосигнализаторы и газоанализаторы)** на основе оптохимических сенсоров.

На рынке известны и широко распространены разнообразные компактные приборы (и сенсоры) для детектирования и измерения концентраций «стандартных» газов: кислород ( $O_2$ ), озон ( $O_3$ ), водород ( $H_2$ ), горючий газ ( $CH$ ), метан ( $CH_4$ ), угарный газ ( $CO$ ), углекислый газ ( $CO_2$ ), аммиак ( $NH_3$ ), сероводород ( $H_2S$ ), хлор ( $Cl_2$ ), хлористый водород ( $HCL$ ), оксид азота ( $NO$ ), диоксид азота ( $NO_2$ ) и другие, общим числом не более 30. При этом компактные приборы для анализа и измерения как отдельных газов и паров летучих органических соединений (ароматических углеводородов, альдегидов, кетонов, фенолов, сложных эфиров, алифатических и ароматических аминов и т.д.), так и их смесей на рынке практически отсутствуют.

Первой разработкой компании для этого рынка является детектор низких концентраций бензола, толуола, ксилолов. Наибольшая потребность в детектировании и мониторинге концентраций БТК в смеси существует у нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, что связано с процессом производства нефтехимических продуктов. Потребность в мониторинге БТК также существует для задач:

- Контроля воздуха рабочей зоны коксохимических производств, в том числе металлургических предприятий, на которых есть коксохимическое производство
- Контроля воздуха рабочей зоны химических предприятий (хранение сырья, производственные зоны, лаборатории, группы насосов, компрессорные станции, зоны погрузки/разгрузки):
  - лакокрасочное производство;
  - производство синтетической резины;
  - производство пластмасс;
  - производство поверхностно-активных веществ (ПАВ);
  - производство синтетического волокна.
- Контроля транспортных контейнеров и емкостей для хранения топлива.
- Контроль утечек.
- Экологического контроля окружающей среды (контроля токсичных выхлопных газов):
  - автомобильные туннели;
  - подземные и закрытые автостоянки;
  - пешеходные туннели;
- Управление вентиляцией в офисных и жилых помещениях.

Для детектирования и измерения концентрации газов БТК в воздухе в настоящее время используются широкий спектр портативных и стационарных приборов: одноразовые индикативные трубки, портативные и стационарные газоанализаторы, хроматографы, масс-спектрометры. Многие стационарные приборы объединяются в сложные системы мониторинга и контроля и, как правило, поставляются при строительстве нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), компаниями-владельцами технологических лицензий переработки нефти (Uhde, GTC Technology и др.).

На сегодняшний день на рынке отсутствуют простые, недорогие, портативные приборы для обнаружения БТК и его отдельных компонентов в смеси. Самый ближайший аналог по функционалу – одноразовая индикативная трубка-пробник. Однако, понятно, что такая трубка не обеспечивает решения задачи непрерывного контроля концентраций БТК в воздухе предприятий.

Существующие портативные приборы (построенные на принципах ФИД) дороги и не обладают требуемой селективностью.

Практические те же самые области применения могут быть сформулированы и для устройств, обеспечивающих детектирование и измерение низких концентраций других летучих органических соединений.



К числу основных факторов, влияющих на развитие рынка систем детектирования и мониторинга опасных концентраций ЛОС в атмосфере, относятся:

- Изменение технологий переработки/производства нефти и технологий производства синтетических материалов и пластмасс;
- Изменение правил и законодательств, введение более тщательного контроля;
- Упрощение/удешевление технологии обнаружения ЛОС в смеси;
- Изменение общественного мнения (повышение важности задач мониторинга ЛОС).

Дешевый, простой, легкий, носимый или стационарный ЛОС-газосигнализатор мог бы получить и более широкое и массовое распространение среди большего числа потребителей. Такой прибор также обладает потенциальной привлекательностью для людей, проживающих поблизости от промышленных объектов и обеспокоенных экологической безопасностью. Только в США около 17 миллионов людей проживает в зонах опасной близости от нефтеперерабатывающих и химических производств (Источник: "Needless Risk", PennEnvironment Research & Policy Center August 2005). Во всем мире в зоне риска проживают сотни миллионов человек, которые потенциально могут быть заинтересованы в персональном контроле концентраций ЛОС.

Существуют и другие, принципиально новые возможные области применения технологий и устройств детектирования и измерения низких концентраций ЛОС, связанные с решением медицинских задач.

В настоящий момент установлены взаимосвязи между целым рядом болезней и острых патологических состояний, возникающих вследствие этих болезней, а также и появлением в выдохе больного человека различных органических молекул. В случае выхода концентраций летучих органических соединений из диапазона значений, характерных для здорового человека, можно однозначно утверждать о наличии соответствующего заболевания или возникновении патологического состояния.

Так, например, наличие в выдохе ацетона может свидетельствовать о сахарном диабете или о повышении уровня сахара в крови, что может быть использовано для предупреждения больных сахарным диабетом о необходимости проведения профилактических процедур. Это может существенно снизить объем инвазивных процедур, необходимых больному сахарным диабетом, а также избежать тяжелых последствий несвоевременного приема лекарств. По данным всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) сегодня в мире насчитывается 220 млн. больных сахарным диабетом (СД). При этом наблюдается тенденция роста количества больных СД. Так, с 2000 по 2010 количество больных СД увеличилось на 29% (средний прирост в год – 3%). К 2030 году всемирная организация здравоохранения ожидает увеличение количества больных сахарным диабетом до 366 млн. человек. В России по данным государственного регистра сахарного диабета

в 2010 году зарегистрировано 3,1 млн. больных, из которых 2,8 млн. пациентов страдают от СД 2 типа – инсулиннезависимый диабет, требующий постоянного контроля за уровнем содержания сахара в крови. Многочисленные исследования, проводимые, в том числе и ВОЗ, показывают, что реальное число больных сахарным диабетом в России 9,6 млн. человек, из которых порядка 8,5 млн. больны СД 2 типа. Таким больным необходимо ежедневно не менее 2 раз в день (в ряде случаев до 5 раз в день) контролировать содержание сахара в крови для правильной дозировки инсулиновых инъекций. Для этих целей пациенты сегодня используют разнообразные средства для самостоятельной диагностики уровня сахара в организме. Все они являются инвазивными, т.е. связаны с непосредственным забором образца крови у человека.

Появление новых продуктов, позволяющих контролировать содержание сахара в крови неинвазивными методами, способно радикально перераспределить рынок устройств контроля в пользу новых технологий, что означает появление очень емких бизнес-возможностей, связанных с производством и поставкой такой продукции на рынок.

Таким образом, выход на рынок медицинских решений, решений для персонального использования в целях мониторинга и контроля состояния человека, открывает практически неограниченные возможности коммерциализации разрабатываемых ООО «Люмисенсорные системы» совместно с ЦФ РАН технологий и устройств детектирования летучих органических соединений.

## Литература

1. Алфимов М.В. и др. Многомасштабный компьютерный дизайн материалов для оптических хемосенсоров на основе фотонных кристаллов // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 3–4. С. 84–91.
2. Safonov A.A. и др. Atomistic simulations of materials for optical chemical sensors: DFT-D calculations of molecular interactions between gas-phase analyte molecules and simple substrate models. // J. Mol. Model. 2011. Т. 17. № 8. С. 1855–62.
3. Киселев А.В. Термодинамическая и молекулярно статистическая теория адсорбции. Межмолекулярные взаимодействия при адсорбции. Хроматоструктурный метод определения молекулярных параметров. // Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. Москва: Высшая школа, 1986. С. 126–248.
4. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy / под ред. Т. Edition. : Springer, 2006.
5. Suslick K.S., Rakow N.A., Sen A. Colorimetric sensor arrays for molecular recognition // Tetrahedron. 2004. Т. 60. № 49. С. 11133–11138.

6. Плотников В.Г., Сажников В.А., Алфимов М.В. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 5. С. 349–362.
7. Овчиников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. Москва: Химия, 1986.
8. Popov A. V., Gladkikh V.S., Burshtein A.I. Stern–Volmer Law in Competing Theories and Approximations † // J. Phys. Chem. A. 2003. Т. 107. № 40. С. 8177–8183.
9. Сажников В.А. и др. Тушение флуоресценции дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле, парами полярных растворителей // Доклады Академии наук. 2011. Т. 437. № 2. С. 201–204.
10. Weller A. Electron-transfer and complex formation in the excited state // Pure Appl. Chem. 1968. Т. 16. № 1. С. 115–124.
11. Ivanov A.I., Burshtein A.I. Luminescence Quenching by Reversible Ionization or Exciplex Formation/Dissociation // J. Phys. Chem. A. 2008. Т. 112. № 46. С. 11547–11558.
12. Beens H. Dipolar Nature of Molecular Complexes Formed in the Excited State // J. Chem. Phys. 1967. Т. 47. № 3. С. 1183.
13. Knibbe H., Rehm D., Weller A. Bildung von Molekülkomplexen im angeregten Zustand; Zusammenhang zwischen Emissionsmaximum und Reduktionspotential des Elektronakzeptors // Zeitschrift für Phys. Chemie. 1967. Т. 56. № 1\_2. С. 95–98.
14. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / под ред. В.Н. Кондратьева. Москва: Наука, 1974.
15. Алфимов М.В. и др. Способ анализа содержания летучих органических соединений в газовой среде и матричный анализатор для его осуществления // 2001.