

**Р.В. Христосенко¹, Е.В. Костюкевич¹,
С.А. Зыньо¹, А.С. Павлюченко¹,
А.В. Самойлов¹, Ю.В. Ушенин¹,
С.А. Костюкевич¹, В.И. Кальченко²**

ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНАХ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ СПИРТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК КАЛИКСАРЕНОВ

В работе показана возможность построения многоэлементного газового сенсора спиртов на основе преобразователя поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и сенсорного массива с перекрестной реактивностью. В качестве чувствительных материалов сенсорного массива использовали объемно-пористые сорбенты — каликсарены (терт-бутил-каликс[4,6,8]арены (С[4]А, С[6]А, С[8]А) и тетра-пентил-каликс[4]резорциноларен (С[4]Re), полученные методом термического испарения в вакууме. Для каждого каликсарена исследованы кинетические концентрационные характеристики взаимодействия с парами этанола, пентанола и изопропанола. Экспериментальный многоэлементный ППР прибор построен на основе одноканального прибора с использованием расширителя лазерного пучка, массива фотодиодов и разработанного программного обеспечения.

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс (ППР), газовый сенсор, массив чувствительных элементов, каликсарены, спирты.

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие проблема распознавания запахов превратилась в настоящий вызов физикам, химикам и инженерам. В то время как видеокamеры и микрофоны стали прекрасными искусственными органами зрения и слуха, обоняние остается недостижимым для замены искусственными сенсорами. Современные газоаналитические системы «электронный нос» состоят из массива сенсоров, который при контакте со сложной смесью летучих молекул вырабатывает набор электрических сигналов, пригодных для ввода в компьютер и дальнейшей логической обработки [1]. Чувствительные материалы в таких приборах не проявляют традиционного для биохимических сенсорных систем специфического, высокоселективного взаимодействия. Они характеризуются низкоселективной перекрестной реактивностью [2].

При анализе сложных молекулярных взаимодействий в газовой среде наиболее популярными являются сенсорные массивы на базе оптических принципов преобразования. Появляются сообщения о разработке таких приборов для пищевой и парфюмерной промышленности, решения экологических задач, открытия новых лекарств и даже для космических исследований [3—5]. Оптические преобразователи работают на эффектах поглощения, отражения, дифракции, интерференции, оптоволоконного прохождения света, а также поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [6—8].

В работе [9] успешно реализован метод цифровой регистрации изменения цветных компонентов (*RGB*) интерференционно окрашенных тонких пленок каликсаренов. Суть метода состоит в том, что при связывании летучих молекул органическими пленками каликсаренов происходит изме-

© Р.В. Христосенко, Е.В. Костюкевич, С.А. Зыньо, А.С. Павлюченко,
А.В. Самойлов, Ю.В. Ушенин, С.А. Костюкевич, В.И. Кальченко, 2010

нение их толщины и показателя преломления, которое вызывает изменение цвета. Измеряя коэффициент преломления и толщину молекулярного слоя, можно судить о типе молекулы, которая находится в окружающей атмосфере.

Однако измерение амплитуды отражения для трех длин волн не является наиболее чувствительным методом контроля толщины и показателя преломления органической пленки. Чувствительность эффекта поверхностного плазмонного резонанса к изменению показателя преломления должна быть на порядок выше. Например, в работе [10] продемонстрирована возможность измерения разницы в показателях преломления осушенного воздуха и гелия с помощью метода ППР. Определяющей задачей при создании многоэлементных сенсорных приборов «электронный нос», базирующихся на эффекте ППР, является синтез новых чувствительных материалов для использования в качестве искусственных рецепторных центров сенсорного массива и их исследование в целях решения определенной проблемы. Чувствительный материал должен быть пористым для увеличения адсорбционной емкости, заметно расширяться при адсорбции молекул-аналитов и иметь различную селективность по отношению к различным классам летучих молекул. Настоящая работа посвящена развитию ППР методики для анализа и распознавания газовых сред сложного состава. Проведены эксперименты по исследованию тонких пленок каликсаренов в качестве чувствительных материалов мульти-сенсорного массива для распознавания летучих молекул некоторых спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МАТЕРИАЛЫ

Оборудование. Для исследования адсорбционных свойств чувствительных органических пленок сенсорного массива использовали автоматизированный одноканальный прибор BIOSUPLAR-321, разработанный в Институте физики полупроводников НАНУ совместно с Mivitec GmbH-Analytical μ -Systems (www.micro-systems.de). Прибор обеспечивает измерение полной ППР кривой в угловой конфигурации по схеме Кречмана с механической разверткой угла падения в пределах 18° на воздухе (12° в стекле) и точностью $5''$ угловых, а также возможностью абсолютной калибровки по углу. Возбуждение поверхностных плазмонов (ПП) в тонкой пленке золота осуществляется с помощью лазерного луча p -поляризованного света ($\lambda = 650$ нм) и стеклянной призмы (показатель преломления $n = 1,61$, базовый угол 65° , базовая грань 20×20 мм). Это позволяет регистрировать кривые ППР в диапазоне углов падения 56 — 68° (в стекле). Именно в этот диапазон попадает минимум ППР при нанесении на золото чувствительной органической пленки толщиной 50 — 200 нм. В эксперименте измеряли угловую позицию минимума ППР во времени при адсорбции и десорбции молекул-аналитов.

Идея создания многоканального ППР сенсора состоит в том, чтобы расширить лазерный пучок в горизонтальной плоскости и осуществить измерение ППР кривой от каждого из датчиков с помощью массива фотодиодов. Оптическая схема многоканального ППР анализатора показана на рис. 1. Центральным узлом экспериментальной установки является стеклянная призма ($n = 1,51$) с базовым углом 50° и базовой гранью 15×27 мм. На базовой грани призмы через иммерсионную жидкость закрепляется ППР-чип, содержащий несколько сенсорных материалов, и проточная кювета для ввода-вывода исследуемой пробы. Призма расположена на вращающемся столике, обеспечивающем углы падения и отра-

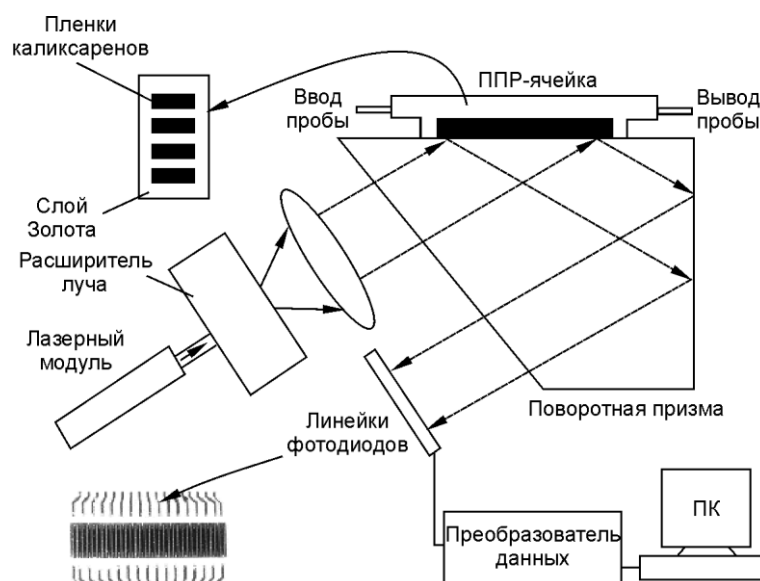


Рис. 1. Схема экспериментальной многоканальной ППР установки

жения в диапазоне 46° — 57° . Вся система сенсоров освещается расширенным в горизонтальной плоскости однородным световым пучком p -поляризованного света ($\lambda = 0,65$ мкм). Свет, отраженный от чувствительной поверхности сенсора фиксируется с помощью массива из 32-х фотодиодов. Таким образом, с помощью многоканальной установки можно измерять последовательно 32 резонансные ППР кривые в течение 60 с (измерение одной кривой происходит за $\sim 1,6$ с). Это позволяет не только определять изменения положения минимума ППР кривой в ходе эксперимента, но и выполнять дальнейший анализ всей кривой с использованием специально разработанного программного обеспечения.

В качестве чувствительного элемента ППР сенсора применяли пленки золота толщиной (45 ± 5) нм на стеклянной подложке. Подложки подвергали механической очистке, химической обработке с последующей промывкой в дистиллированной воде и использованием ультразвуковой ванны, а также окончательной обработке в тлеющем разряде непосредственно перед нанесением золота. Слой металла наносили методом термического испарения в вакууме. Для улучшения адгезии применяли тонкий слой хрома (~ 1 нм). Для повышения стабильности чипы отжигали при $T \sim 120$ °С. Поверх слоя золота наносили тонкие органические пленки каликсаренов. Оптического контакта ППР чипов со стеклянной призмой достигали с помощью иммерсионной жидкости.

Чувствительные материалы. Чувствительные материалы сенсорного массива обладают способностью изменять свои оптические свойства при взаимодействии с исследуемыми аналитами. Для построения газовых сенсоров используются такие материалы, как: фталоцианины, макроциклические соединения, металлопротеины, каликсарены [11, 12]. Объемно-пористые сорбенты — каликсарены, отличаются пористой структурой и значительным коэффициентом расширения при адсорбции молекул-аналитов [13]. При этом, независимо от метода нанесения пленок каликсаренов, адсорбционная способность к молекулам спирта при толщинах 50—1000 нм остается примерно одинаковой и пропорциональной объему пленки.

В качестве чувствительных материалов мультисенсорного массива были исследованы тонкие пленки каликсаренов: терт-бутил-каликс[4,6,8]арены — С[4]А, С[6]А, С[8]А и тетра-пентил-каликс[4]резорциноларен — С[4]Re, синтезированные в Институте органической химии (Киев, Украина). Молекулы данных материалов представляют собой замкнутые образования из нескольких фенольных колец с размером полости от 0,63 (1,36) нм для — С[4]А до 0,79 (1,8) нм для С[8]А. Оп-

тимальной выбрана толщина пленки порядка 100 нм. Поскольку этот класс каликсаренов является термически стабильным, пленки наносили методом термического испарения в вакууме без подогрева подложки. Калибровку пленок по толщине осуществляли с использованием Атомной Силовой Микроскопии.

Аналиты. В качестве аналитов в работе были использованы спирты: этанол, пентанол и изопропанол марки о.с.ч. Для исследования концентрационных зависимостей применяли насыщенные пары спиртов, разбавленные сухим очищенным воздухом. Разбавления осуществляли с помощью шприца-сосуда емкостью 20 мл из материала, инертного к исследуемым веществам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

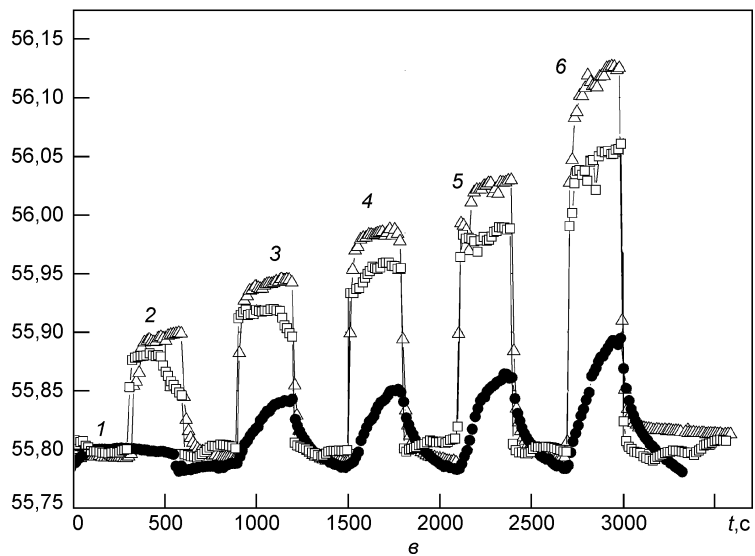
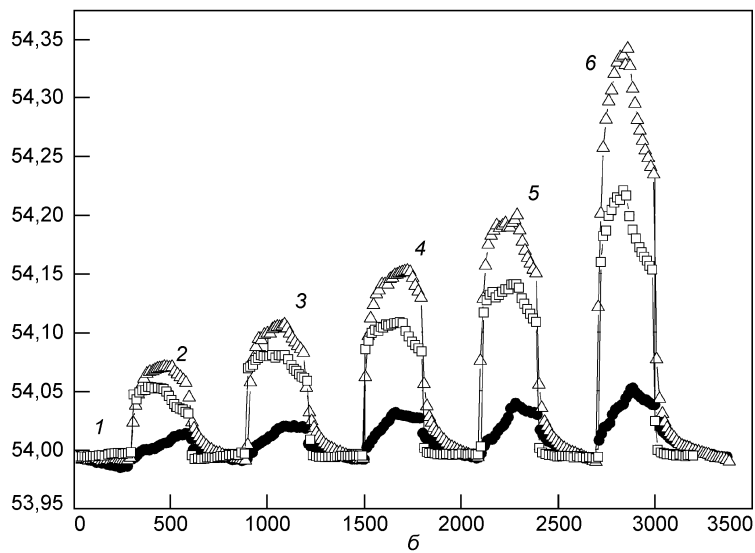
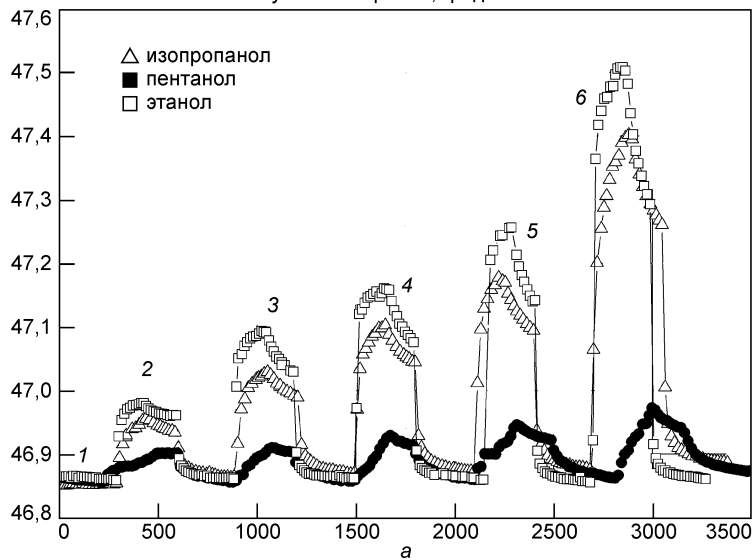
Разработку многоэлементного ППР сенсора для распознавания спиртов мы начали с исследования чувствительности и специфичности органических пленок каликсаренов по отношению к выбранным аналитам. Для этого образцы с пленками каликсаренов (C[4]A, C[6]A, C[8]A, C[4]Re) помещали последовательно в ячейку одноканального прибора BIOSUPLAR-321 и записывали кинетику изменения углового положения минимума ППР кривой во времени при напуске паров этанола, пентанола и изопропанола в различной концентрации, а также при прокачке чистым воздухом. Полученные кривые кинетики ППР сигнала приведены на рис. 2.

Как видим, ППР отклик при адсорбции спиртов пленками каликсаренов C[4]Re и C[8]A имеет форму близкую к прямоугольной: сигнал увеличивается до некоторого значения и возвращается к своему первоначальному положению после прокачки чистым воздухом. При малых давлениях паров (большое разбавление) вершина сигнала достаточно плоская. Однако при увеличении концентрации молекул форма отклика усложняется, демонстрируя выраженный пик. Как было показано в работе [9], такой пик может быть связан с изменением упругих констант пленки при адсорбции. В отличие от C[4]Re и C[8]A, пленки C[6]A практически не демонстрируют максимума в середине импульса действия паров. Их отклик медленно увеличивается во времени вплоть до момента прокачки чистым воздухом. Такое поведение может быть связано с большей адсорбционной емкостью и большей энергией молекулярных связей для этого чувствительного слоя. Максимальные амплитуды сдвига минимума ППР под воздействием паров исследуемых спиртов получены для каликсарена C[4]Re.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости амплитуды ППР отклика пленки каликсарена C[4]Re на воздействие летучих молекул этанола, пентанола и изопропанола. Амплитуда ППР отклика возрастает

Рис. 2. Изменение положения резонансного угла ППР от времени при напуске и откачке паров этанола, пентанола и изопропанола в различной концентрации для пленок каликсаренов: *a* — C[4]Re; *b* — C[8]A; *в* — C[6]A. Изменение концентрации аналитов достигали разбавлением насыщенных паров спиртов чистым воздухом: 1 — пленка каликсарена под воздействием воздуха; 2 — разбавление 1/10; 3 — разбавление 2/10; 4 — разбавление 3/10; 5 — разбавление 4/10; 6 — разбавление 6/10

Угловое положение минимума ППР-кривой, град.



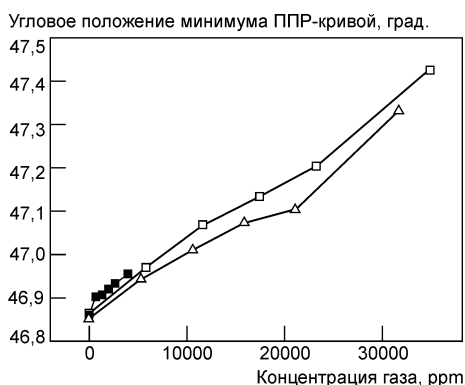


Рис. 3. Амплитудные значения сдвига резонансного ППР угла от концентрации исследуемых спиртов при их воздействии на пленки каликсарена C[4]Re. Обозначения такие же, как и на рис. 2

практически линейно с увеличением концентрации молекул спиртов. Отметим, что ППР отклик на молекулы пентанола связан с низким давлением насыщенных паров (5 мм рт. ст.) этого тяжелого спирта по сравнению с изопропанолом (40 мм рт. ст.) и этанолом (44 мм рт. ст.). Аналогичные зависимости были получены для пленок каликсаренов C[6]A и C[8]A. Результаты этих измерений приведены в таблице.

На основе экспериментальных результатов серии измерений ППР отклика пленок C[4]Re, C[8]A и C[6]A на адсорбцию молекул изопропанола, этанола и пентанола можно провести процедуру распознавания, применяя какой-нибудь математический способ классификации, например использовать статистические методы или нейронные сети. Для этого достаточно представить амплитудные значения полученных ППР откликов в трехмерном пространстве исследованных сенсоров и рассмотреть расстояния между ними. Для предварительной оценки селективности необходимо исследовать дискриминант матрицы S с элементами c_{ij} -размерностью 3×3 (элементы c_{ij} — коэффициенты линейной аппроксимации концентрационных зависимостей (такие данные для C[4]Re можно получить из рис. 3)):

$$|\Delta| = \begin{vmatrix} 1,55 & 1,42 & 2,16 \\ 0,69 & 0,98 & 2,81 \\ 0,54 & 0,93 & 1,47 \end{vmatrix} = 0,864.$$

Полученный результат свидетельствует о том, что рассматриваемая матрица хорошо обусловлена, т.е. отклики сенсоров линейно независимы. Это позволяет нам теоретически решить задачу распознавания смесей указанных аналитов с неизвестным концентрационным составом методом построения обратного преобразования S^{-1} . Однако в общем случае задача количественного анализа состава многокомпонентных смесей является достаточно трудоемкой.

ППР отклик пленок C[4]Re, C[8]A, C[6]A на адсорбцию исследуемых молекул, угл. с

Тип сенсора	Давление паров молекул, p/p_s				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6
Изопропанол					
C[4]Re	35	55	80	90	170
C[8]A	25	40	50	70	110
C[6]A	38	55	70	85	120
Этанол					
C[4]Re	38	75	98	140	200
C[8]A	20	30	38	50	70
C[6]A	30	45	60	70	90
Пентанол					
C[4]Re	15	18	23	27	39
C[8]A	8	11	15	18	23
C[6]A	6	20	24	28	40

ВЫВОДЫ

В работе показана возможность построения многоэлементного газового сенсора спиртов на основе ППР преобразователя и сенсорного массива с перекрестной реактивностью. В качестве чувствительных элементов сенсорного массива использовали тонкие пленки ($d \sim 100$ нм) каликсаренов (терт-бутил-каликс [4,6,8] арены (C[4]A, C[6]A, C[8]A) и тетра-пентил-каликс[4]резорциноларен (C[4]Re)), полученные методом термического испарения в вакууме. Они имеют разный объем нанопористости и способны дискриминировать молекулы-адсорбаты по размеру и химической функциональности. Для каждого каликсарена были исследованы кинетические концентрационные характеристики взаимодействия с парами этанола, пентанола и изопропанола. Для более достоверной оценки возможности анализа многокомпонентной смеси следовало бы выполнить экспериментальную проверку линейности массива сенсоров, а также оценку случайной составляющей погрешности измерения. Однако для получения достоверных оценок этих параметров требуется значительное количество экспериментального материала, получение которого затруднено из-за ограниченного количества калибровочных аналитов и сложности подготовки тестовых проб. Тем не менее даже ограниченный объем материала, рассмотренный в данной работе, позволяет сделать несколько важных выводов. Пленки каликсаренов C[4]Re, C[8]A и C[6]A демонстрировали различную чувствительность и специфичность к адсорбции молекул исследуемых спиртов. Пленки C[4]A не проявляли ощутимой чувствительности к выбранным аналитам, поэтому экспериментальные кривые не приведены в работе. Проведен анализ способности выбранного массива сенсоров к распознаванию исследуемых спиртов, который дал положительный результат. Экспериментальный многоэлементный ППР прибор был построен на основе одноканального прибора с использованием расширителя лазерного пучка, массива светодиодов и разработанного программного обеспечения.

**R.V. Khristosenko, E.V. Kostyukevych, S.A. Zynio,
A.S. Pavlyuchenko, A.V. Samoylov, Yu.V. Ushenin,
S.A. Kostyukevych, V.I. Kalchenko**

SURFACE PLASMON BASED GAS SENSOR FOR ALCOHOLS IDENTIFICATION USING SENSITIVE CALIXARENE FILMS

A possibility to construct the multi-element gas sensor for alcohols, which consists of a surface plasmon resonance (SPR) transducer and sensor array with cross-reactivity is shown in this work. Bulk-porous sorbents — calixarenes (tert-butyl-calix[4,6,8]arenes (C[4]A, C[6]A, C[8]A), tetra-amyl-calix[4] resorcinolaren (C[4]Re)), prepared by thermal evaporation in vacuum as sensitive materials for this multi-sensor array. Kinetic concentration characteristics describing interaction with ethanol, pentanol and isopropanol vapors were studied for each calixarene. The experimental multi-element SPR device was designed on the basis of a single-channel one with the use of a laser beam expander, photodiode array and specially developed software.

Keywords: surface plasmon resonance (SPR), gas sensor, sensor array, calixarenes, alcohols.

1. Gardner J.W., Bartlett P.N. Electronic noses: principles and applications. — Oxford: University Press, 1999. — P. 375.
2. Cross-reactive chemical sensor arrays / K.J. Albert, N.S. Lewis, C.L. Schauer and others // Chemical Reviews. — 2000. — **100**, N 7. — P. 2595—2626.
3. Non-selective NDIR array for gas detection / R. Rubio, J. Santander, L. Fonseca and others // Sensors and Actuators. B. — 2007. — **127**. — P. 69—73.
4. Design, fabrication and test of an electronic nose for the measure of air quality in the International Space Station / E. Martinelli, E. Zampetti, S. Pantalei and others // Proc. Int. Conf. on Science on European Soyuz Missions to the ISS. — Toledo, Spain. — 2006. — P. 27—30.
5. Fish freshness detection by a computer screen photoassisted based gas sensor array / A. Alimelli, G. Pennazza, M. Santonico and others // Analytica chimica acta. — 2007. — **582**. — P. 320—328.

6. *Suslick K.S., Rakow N.A.* A Colorimetric Nose: «Smell-Seeing» // *Artificial Chemical Sensing: Olfaction and the Electronic Nose* / Eds J.R. Stetter, W.R. Pensrose. — 2001. — P. 8—14.
7. *Dostalek J., Homola J., Miler M.* Rich information format surface plasmon resonance biosensor based on diffraction gratings // *Sensors and Actuators. B.* — 2005. — **107**. — P. 154—161.
8. *Ince R., Narayanaswamy R.* Analysis of the performance of interferometry, surface plasmon resonance and luminescence as biosensors and chemosensors (Review) // *Analytica Chimica Acta.* — 2006. — **569**. — P. 1—20.
9. *Rakow N., Suslick K.* A colorimetric sensor array for odour visualization // *Nature.* — 2000. — **406**. — P. 710—712.
10. *Analysis of some alcohol molecules based on the change of RGB components of interferentially colored calixarene films* / Yu.M. Shirshov, V.Y. Khoruzhenko, K.V. Kostyukevych and others // *Sensors and Actuators. B.* — 2007. — **122**. — P. 427—436.
11. *Анализ и численное моделирование ППР-спектрометров с механической разверткой по углу: алгоритм определения угловой позиции минимума* / Ю.М. Ширшов, А.В. Самойлов, Р.В. Христосенко и др. // *Реєстрація, зберігання і обробка даних (Data recording, storage & processing).* — 2004. — **6**, № 3. — С. 3—18.
12. *Parker D.* *Macrocyclic Synthesis. A Practical Approach* // Oxford University Press, 1996. — P. 378.
13. *Wang J., Luthen-Schulten Z.A., Suslick K.S.* Is the olfactory receptor a metalloprotein // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2003. — **100**. — P. 3035—3039.

¹Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 41
03028 Киев

Получено 18.02.2010

²Институт органической химии
НАН Украины
Ул. Мурманская, 5
02094 Киев