

УДК 543.2.7-43

ОПТИЧЕСКИЕ И РЕЗИСТИВНЫЕ ДАТЧИКИ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА БАЗЕ СОРБИРУЮЩИХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ

© В.И. Земский, Ю.Л. Колесников, А.Ф. Новиков

Санкт-Петербургский государственный институт точной механики и оптики
(технический университет)

Поступила в редакцию 11 января 1999 г.

Рассмотрены предпосылки создания оптических и резистивных датчиков для контроля состава газовой среды на основе композиционных материалов, включающих в себя различные вещества, диспергированные до состояния молекул и их кластеров в объеме пористой стеклянной матрицы. Приведены параметры и характеристики ряда экспериментальных образцов датчиков и анализаторов на их основе.

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительные усилия в области разработки технических средств контроля газовой среды, предпринимаемые как за рубежом, так и в России, обеспечение и поддержание приемлемых параметров и состава атмосферы в зоне обитания человека и на рабочем месте, а также в разнообразных технологических процессах остаются до настоящего времени слабо обеспеченными инструментально [1].

Современные средства газового анализа должны удовлетворять целому комплексу требований, к числу которых относятся: высокая чувствительность и селективность по отношению к анализируемому газу, реверсивность (обратимость) действия, необходимая для обеспечения работы анализатора в автоматическом режиме, возможно низкая постоянная времени, возможно длительный срок службы без деградации и необходимости за-

мены чувствительного элемента, совместимость с современными оптоэлектронными средствами регистрации и обработки сигнала, удобство и надежность в эксплуатации, технологичность и экономичность.

Имея в виду вышесказанное, поиск и разработка более совершенных средств газового анализа остаются актуальной задачей. Ниже приведены некоторые результаты работ, выполненных в указанном направлении в Санкт-Петербургском государственном институте точной механики и оптики (техническом университете) за последние годы.

Свойства и характеристики пористого стекла (ПС) дают основания считать его одним из оптимальных и весьма перспективных материалов для разработок на его основе газочувствительных элементов [2, 3].

Нами, в основном, использовано ПС со средними размерами пор около 8 нм. Малые размеры пор обеспечивают достаточно хорошую прозрач-



Рис. 1. Спектры поглощения пористого стекла при 20°C с закрепленными на его поверхности молекулами индикаторного вещества на основе: а — фенолфталеина, б — хлорида кобальта (II), в — хлорида палладия (II).

Обозначения: 1 — пористый индикатор в исходной воздушной атмосфере с относительной влажностью 50%; 2 — в атмосфере паров аммиака (10 об. %); 3 — в атмосфере углекислого газа (10 об. %); 4 — в атмосфере с относительной влажностью 10%; 5 — в атмосфере с относительной влажностью 90%; 6 — в атмосфере угарного газа (70 об. %).

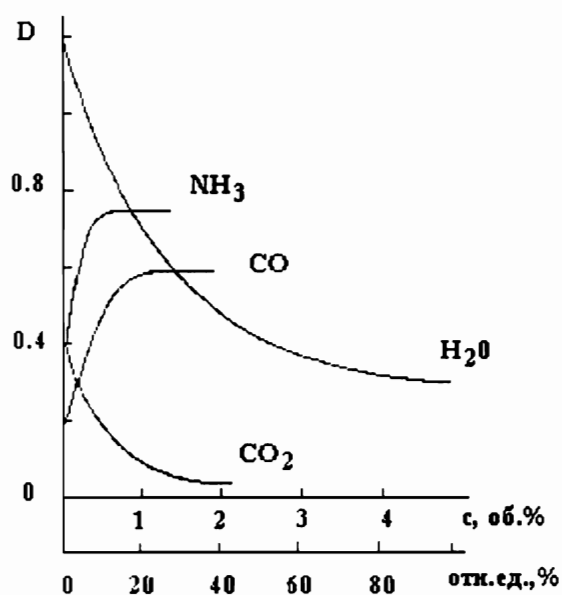


Рис. 2. Градуировочные зависимости оптической плотности сорбционных сенсоров от концентрации различных газов и паров (химические символы указаны на кривых).

ность пористых матриц в видимой и ближней ИК-областях спектра. Развитая поверхность (до 150 м²/см³) и большой объем порового пространства (около 25%) позволяют простыми методами вводить в ПС широкий класс веществ.

1. ДАТЧИКИ И АНАЛИЗАТОРЫ ГАЗОВ СПЕКТРАЛЬНО-АБСОРБЦИОННОГО ТИПА

Существенно, что многие адсорбированные на поверхности ПС молекулы или комплексы меняют свои спектральные характеристики при взаимодействии с молекулами газовой среды.

Так, например, в работах [4, 5] показано, что молекулы ряда кислотных индикаторов, адсорбированные в ПС, демонстрируют селективное и обратимое цветоизменение при изменениях концентрации в атмосфере того или иного компонента.

Изменение спектров поглощения пористых образцов, содержащих как органические (фенолфталеин), так и неорганические (хлориды кобальта и палладия), наполнители, представлены на рис. 1. Каждая из этих композиций дает обратимую цветную реакцию с тем или иным компонентом газовой смеси.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости оптической плотности указанных выше

образцов (см. рис.1) в газовой атмосфере, являющиеся, по существу, градуировочными характеристиками сенсоров. Эти зависимости имеют характер экспоненциальных кривых с насыщением, свойственным любым сенсорам сорбционного типа.

Одной из принципиальных проблем при создании сенсорных систем, работающих в реальных атмосферных условиях (без специальной пробоподготовки), является минимизация или компенсация влияния атмосферной влаги на выходной сигнал.

Экспериментальные данные говорят, с одной стороны, об активно протекающих процессах гидратации, так что в течение нескольких минут после отжига ПС поверхность его оказывается покрытой как минимум монослоем сорбированной воды. Но, с другой стороны, в этих же условиях отчетливо проявляется цветная реакция пористых индикаторов на появление в атмосфере малых, на уровне пороговых, концентраций газов. При этом взаимодействие молекул газа и индикатора осуществляется, как это показано в [3], непосредственно, минуя стадию растворения газа в слое сорбированной воды. И, разумеется, нагрев чувствительного элемента практически полностью снимает данную проблему.

Таким образом, молекулы индицируемого газа действуют непосредственно на хромофорную группу адсорбированного индикатора, чем обеспечивается селективность цветной реакции, недостижимая при протонном кислотно-основном взаимодействии, осуществляемом в растворах.

Подобные же механизмы имеют место в случае закрепленных на поверхности пор ПС ионных комплексов переходных металлов: здесь молекулы определяемого газа играют роль лигандов, встраиваясь в координационную сферу сорбированного иона металла, в результате чего изменяется состояние электронной оболочки последнего, что сопровождается изменением окраски пористого элемента.

Закрепленный ион металла при этом должен присоединять или отщеплять интересующие газовой молекулы-лиганды с возможно более низкими активационными барьерами и энергетическими эффектами для обеспечения реверсивности спектральных измерений и быстродействия сенсора.

Для достижения растянутой концентрационной градации по анализируемому газу поверхностный ион должен обеспечивать, по возможности, многоступенчатое комплексообразование с отчетливым цветоизменением на каждой ступени. Проведенные нами эксперименты показали, что этому требованию удовлетворяют ионы Co²⁺ для молекул воды, ионы Pd²⁺ для молекул CO и др.

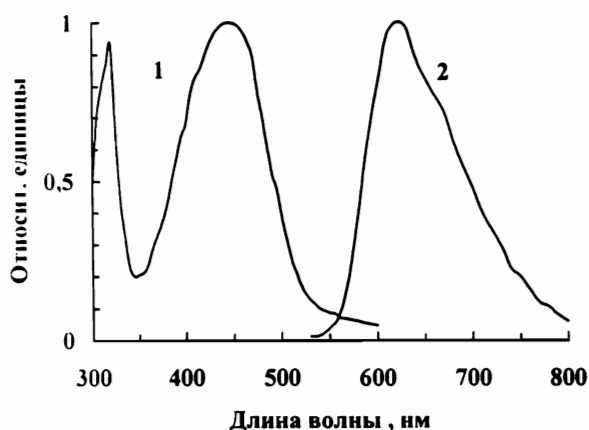


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения (1) и люминесценции (2) комплекса $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3]^{2+}$ в пористом стекле.



Рис. 4. Графики тушения кислородом интенсивности люминесценции комплексов $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3]^{2+}$ (1), $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (2), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (3) в пористом стекле.

Так как снимаемая с датчика информация имеет вид оптического сигнала, для регистрации его должны быть использованы, главным образом, оптоэлектронные средства. Нами использованы как традиционные оптронные схемы, так и современные технические решения на основе волоконно-оптических элементов.

Датчики включались в оптическую схему либо в виде встраиваемого самостоятельного первичного преобразователя, либо в виде интегральной части передающего оптического тракта.

Реверсивность действия представляет одно из наиболее ценных преимуществ разработанных

сенсоров, так как это позволяет вести контроль за текущей концентрацией газа в реальном масштабе времени.

На данном этапе разработок наибольшее практическое применение нашли датчики в виде пластин в поперечной или продольной (по отношению к падающему оптическому потоку) геометрии. В таблице 1 приведена сводка отдельных параметров разработанных датчиков.

Характеристика чувствительности S здесь является величиной условной. Она определялась по изменениям максимума аналитической линии $\Delta D_{\lambda m}$ в спектре датчика при относительных изменениях содержания газа в атмосфере $\Delta c/c$:

$$S = \frac{\Delta D_{\lambda m} c}{\Delta c \cdot 100} [1/\%]. \quad (1)$$

Стандартные параметры могут быть установлены лишь для конкретных схемных решений анализатора. Постоянная времени определялась из кинетической кривой установления сигнала на уровне 0.63 от установившегося значения.

Указанные особенности датчиков определяют специфику построения аналитических систем рассматриваемого типа, достигаемые при этом преимущества и неизбежные проблемы.

2. ДАТЧИКИ И АНАЛИЗАТОРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ТИПА

Люминесцентные методы определения концентрации различных веществ, как известно, широко используются на практике благодаря их высокой чувствительности и избирательности действия.

Хорошо разработан качественный и количественный люминесцентный анализ [6], который применяется для определения химического состава люминесцирующих веществ и установления процентного состава их компонентов.

Другое направление, которое интенсивно развивается в последние годы, это использование люминофоров как молекулярных информаторов о составе или состоянии окружающей среды. В частности, предложены люминесцентные датчики для измерения концентрации кислорода, оксидов углерода, серы, азота и т.д. [7–9]. Отклик датчика фиксируется по изменениям в интенсивности люминесценции (эффект тушения), времени жизни возбужденного состояния или спектрального состава излучения.

Перспективными молекулярными информаторами являются комплексы рутения со специальным классом лигандов, относящихся к α -диiminaм. Эти материалы имеют длительные времена жизни возбужденного состояния (от десятков наносекунд до микросекунд — в зависимости от типа лигандов), а, следовательно, более высокую чувствительность к тушителям, чем большинство органических люминофоров, для кото-

Таблица 1. Сводка отдельных параметров разработанных датчиков спектрально-абсорбционного типа

	Индикаторное вещество	Концентрация исходного раствора		Индцируемый газ (пар)	Концентрация индицируемого газа (пара), об. %	Чувствительность, 1/%	Постоянная времени, мин
		моль/л	вес. %				
1.	CoCl ₂	1		H ₂ O	5...90 (% отн. влаж.)	0,02	15
2.	Фенолфталеин		0,1	CO ₂	0,05...3,0	0,1	5
3.	Тимолсульфофталеин		0,1	NO _x	0,001...0,01	0,1	2
4.	Фенолфталеин		0,1	NH ₃	0,05...3,0	0,30	1
5.	Бромкрезоловый пурпуровый		0,1	NH ₃	0,03...5,0	0,40	1
6.	Pd-комплекс		1,0	CO	0,01...0,10	0,02	15
7.	Pd-комплекс		1,0	Ni(CO) ₅	0,0001	0,05	5
8.	CuCl ₂	2		CH ₃ OH	0,05...10,0	0,07	1
9.	Pd-комплекс		1,0	CO	0,01...0,10	0,10	3
10.	CoCl ₂	2		H ₂ O C ₂ H ₅ OH CH ₃ OH	5...95 (% отн. влаж.) 0,01...0,50	0,10 0,10	3 3

Примечание: чувствительный элемент датчиков поз. 1-7 представляет собой пластину из стекла размером 10×10×1 мм, пористого на всю толщину. Чувствительный элемент датчика поз. 8 представляет собой пластину тех же размеров, пористую на глубину 0,04 мм. Чувствительный элемент датчиков поз. 9 и 10 представляет собой отрезок волоконного световода диаметром 1 мм длиной 100 мм, на поверхности которого закреплен слой индикаторного вещества толщиной 0,01 мм.

рых характерно наносекундное время жизни. Комплексы рутения имеют интенсивную и широкую полосу поглощения в синей части спектра и обнаруживают большой стоксовский сдвиг полосы люминесценции. Это упрощает конструкцию сенсора, так как расширяет набор возможных источников возбуждения и облегчает оптическую фильтрацию информационного сигнала люминесценции.

Рассмотрим некоторые результаты исследования датчиков кислорода, в которых люминофорами являются комплексы RuL₃²⁺, где L обозначает бидентатные лиганды, относящиеся к α-дииминам (bpy = 2,2'-бипиридил, phen = 1,10-фенантролин, Ph₂phen = 4,4'-дифенил - 1,10-фенантролин).

На рис. 3 приведены нормированные спектры поглощения и люминесценции [Ru(Ph₂phen)₃]²⁺ в пористом стекле. Наиболее длинноволновая полоса поглощения около 465 нм приписывается переходу с переносом заряда металл — лиганд [10], соответствующий коэффициент экстинкции достигает значения 30000 л/моль см. Спектр люминесценции представляет собой широкую бес-

структурную полосу с максимумом на 620 нм. Квантовый выход люминесценции в отсутствие тушителей составляет около 0,4. Положение и форма полосы люминесценции практически не зависят от длины волны возбуждения и наличия тушащих агентов. Спектры двух других комплексов в пористом стекле имеют подобный вид, хотя и отличаются в деталях.

Люминесценция исследованных комплексов, как и многих других люминофоров, тушится молекулярным кислородом. Для тушения необходим контакт между молекулами кислорода и люминофора. Этому основному требованию очень хорошо удовлетворяет датчик на основе люминофора, внедренного в пористое стекло. Молекулы кислорода быстро диффундируют сквозь пористую матрицу и легко достигают контакта с люминофором. Как известно, при диффузном тушении интенсивность люминесценции связана с концентрацией тушителя уравнением Штерна-Фольмера [11]:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k[\text{O}], \quad (2)$$

где I_0 и I — интенсивность люминесценции в отсутствие и при наличии тушителя, соответственно, $[Q]$ — концентрация тушителя (в нашем случае — кислорода), k — константа Штерна-Фольмера.

На рис. 4 представлены графики тушения интенсивности люминесценции комплексов в пористом стекле в координатах Штерна-Фольмера, то есть зависимости I_0/I от $[Q]$. Если существует один тип люминофоров, одинаково доступных для тушителя, то указанные зависимости должны быть линейными. Если присутствуют два или более типа люминофоров с различными константами тушения, то штерн-фольмеровский график отклоняется от линейности в сторону оси абсцисс. Наблюдаемая на опыте кривизна графиков, вероятнее всего, связана с гетерогенностью поверхности пористой матрицы. Это приводит к неоднородному уширению спектров адсорбированных молекул, а, следовательно, и к вариации константы тушения адсорбированных комплексов. Однако графики хорошо воспроизводятся и не имеют гистерезиса, что является определяющим для применений в аналитической практике.

Чувствительность датчика определяется отношением $\Delta I/\Delta[Q]$, где ΔI — изменение интенсивности люминесценции при изменении концентрации тушителя на величину $\Delta[Q]$. Легко показать, что если тушение люминесценции подчиняется уравнению Штерна-Фольмера, то

$$\frac{\Delta I}{\Delta[Q]} = \frac{kI_0}{(1+k[Q])^2}. \quad (3)$$

Отсюда следует, что максимальной чувствительностью датчик обладает при концентрациях тушителя $[Q] = 1/k$. При наличии кривизны в штерн-фольмеровских зависимостях можно ввести понятие средней константы тушения. Для первого, второго и третьего комплексов (см. рис. 4) они составляют 1,4, 1,1 и 0,35 %⁻¹ соответственно. Это означает, что первый и второй люминофоры лучше использовать для измерений при концентрациях кислорода около 1%, а третий — около 3%. Подчеркнем, однако, что датчик будет работать и при других концентрациях тушителя, но с более низкой чувствительностью. Интенсивность I_0 пропорциональна квантовому выходу люминесценции и поглощаемой доле возбуждающего излучения. Последнее условие предполагает использование высоких концентраций люминофора (порядка 10^{-3} моль/литр). Связано это с тем, что для обеспечения быстрого действия датчика следует уменьшать его толщину, но при этом сохранять высокую оптическую плотность. Большой стоковский сдвиг полосы люминесценции относительно полосы поглощения, характерный для комплексов рутения (см. рис. 3), позволяет использовать высокие концентрации люминофора. При этом отсутствуют характерные для органических

красителей эффекты самопоглощения и концентрационного тушения люминесценции.

Одной из важных характеристик газочувствительного элемента является время установления стационарного сигнала после резкого (ступенчатого) изменения концентрации тушителя. Для измерения этой переходной характеристики чувствительный элемент толщиной 60 мкм помещался в кювету объемом 1 см³, при этом расход газа составлял — 200 мл/мин. Время срабатывания датчика при увеличении концентрации кислорода было менее 0,5 с, при уменьшении концентрации кислорода — около 2 с. Затягивание отклика в последнем случае связано, вероятнее всего, с более затянутым характером десорбции молекулярного кислорода с поверхности пористого стекла по сравнению с адсорбцией.

В заключение отметим еще одно преимущество комплексов рутения перед органическими красителями для применений их в качестве датчиков концентрации кислорода. Это их высокая фотостабильность, которая определяет ресурс газочувствительного элемента.

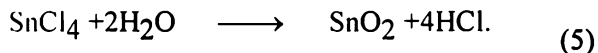
3. РЕЗИСТИВНЫЕ ДАТЧИКИ ПАРАМЕТРОВ И СОСТАВА СРЕДЫ

Помимо возможностей матриц из ПС, рассмотренных ранее и изученных в применении к спектрально-оптическим сорбционным газовым сенсoram, названные матрицы открывают новые перспективы в сенсорах и датчиках ряда других параметров окружающей среды. Матрица может служить носителем веществ, проявляющих чувствительность не только по оптическому поглощению или люминесценции — здесь могут быть использованы также эффекты изменения электрофизических свойств закрепленных частиц. Кроме этого, пористая стеклянная матрица может служить эффективной дисперсионной средой.

С применением ПС как носителя могут быть созданы полупроводниковые датчики восстанавливающих газов, таких как, водород, угарный газ, метан, пропан и другие, и окисляющих газов, например, таких, как кислород.

Нами предложен и реализован полупроводниковый газочувствительный элемент на основе системы оксидов олова: SnO₂-SnO [3]. Система эта была выбрана потому, что в ней происходит (сравнительно с малыми энергиями активации) переход из монооксида в диоксид под действием окисляющих компонентов газа и наоборот. Для получения названной оксидной системы внутри пор использован известный способ получения пленок, модифицированный с учетом особенностей технологии ПС:

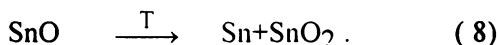




В дальнейшем, в зависимости от характера анализируемого газа, проводился пиролиз осадка на поверхности пор в окислительной или восстановительной атмосфере:



Отжиг в инертной среде приводит к диспропорционированию оксида:



Таким образом можно регулировать сопротивление и чувствительность элемента к газам.

Пластина из ПС как жесткий носитель позволяет наносить на внешние поверхности проводящее покрытие по единообразной технологии путем пиролиза спирта на оксиде олова:

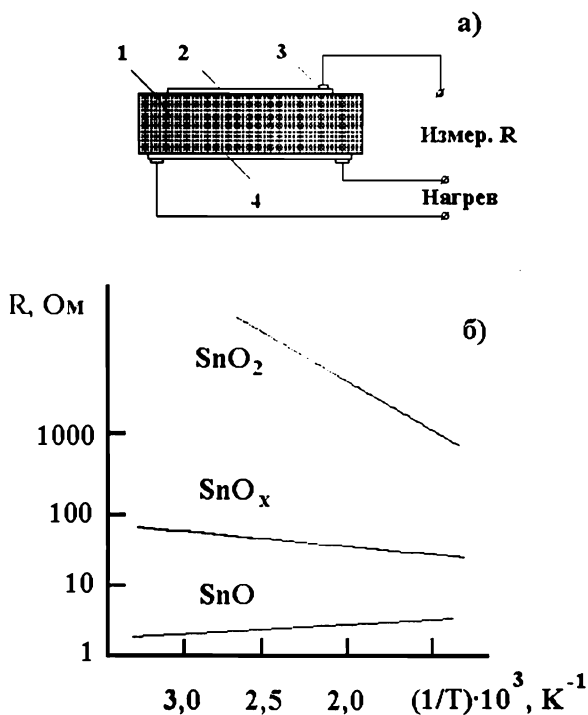
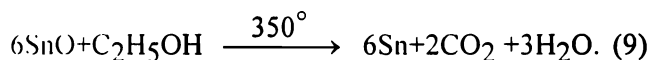


Рис. 5. Полупроводниковый сенсор на основе пористого стекла и оксида олова (а) и температурные зависимости его сопротивления (б). Обозначения: 1 — резистивный элемент; 2 — проводящий электрод; 3 — нагреваемый электрод; 4 — контактные площадки.

Пленка олова на одной из поверхностей элемента может служить нагревательным элементом (рис. 5, а) [5]. Подбором концентраций пропитывающего раствора удастся обеспечить весьма низкий температурный коэффициент сопротивления (ТКС) полупроводникового пористого элемента (рис. 5, б). Это достигается, по-видимому, компенсацией отрицательного ТКС оксида положительным ТКС восстановленного металла в порах. Слабая температурная зависимость сопротивления представляет очевидное эксплуатационное преимущество сенсора.

Для сенсоров данного типа установлено еще одно важное достоинство: возможность понижения рабочей температуры до 100°C и сохранение чувствительности на определенном уровне даже при комнатной температуре. Найденные значения чувствительности по отношению к водороду: 3%/‰ (100°C) и 1%/‰ (20°C). По отношению к угарному газу — в 2,5 раза ниже. Для сравнения, чувствительность оптического датчика к угарному газу, рассчитываемая по оптической плотности составляет 2%/‰, а по пропусканию — 4,5%/‰, то есть она сравнима с чувствительностью полупроводникового стannатного сенсора. Оптический датчик, однако, отличается более высокой селективностью по отношению к молекулам CO. С другой стороны, полупроводниковый сенсор показывает более полную реверсивность — в пределах погрешности измерений $\pm 10\%$.

Таким образом, здесь, как и в прочих случаях, необходимо выбирать сенсор исходя из конкретных технических требований и условий эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании приведенных в данной статье результатов наших исследований и описания некоторых разработок в области спектрально-оптических сенсоров состава окружающей среды можно резюмировать:

- к настоящему времени проведен комплекс исследований спектрально-абсорбционных, люминесцентных, сорбционных и ряда электрофизических свойств как самого пористого стекла, так и большого числа композиций на его основе. Проанализирована возможность его применения в качестве носителя для различных органических и неорганических индикаторных веществ.
- исследованы спектрохимические, спектрально-абсорбционные и фотолуминесцентные характеристики композиционных систем на основе пористого носителя с введенными в поры цветными и люминесцентными индикаторами состава окружающей газовой среды.
- проведены разработки на этой базе ряда спектрально-оптических датчиков и анализаторов га-

зовой среды, включая приборы для определения компонентов нормальной атмосферы и приоритетных ее загрязнителей (оксидов углерода, азота, серы, паров аммиака и так далее).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Таланчук П.М., Глубков С.П., Маслов В.П. и др.* Сенсоры в контрольно-измерительной технике. 1991. Киев. Техника. 175 с.
2. *Мешковский И.К.* Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. 1998. СПб. Изд-во ИТМО СПб. 332 с.
3. *Новиков А.Ф.* Автореферат дисс. на соиск. ученой степ. докт. техн. наук. СПб. 1995. ИТМО. 42 с.
4. *Новиков А.Ф.* // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. 1995. СПб. Изд-во СПбГУ. Вып. 6. С. 126–144.
5. *Новиков А.Ф.* // Журнал прикладной спектроскопии. 1992. Т.57, №3–4. С. 234–238.
6. *Бабушкин А.А., Башулин П.А., Королев Ф.А. и др.* Методы спектрального анализа. 1962. М. Изд-во МГУ. 509 с.
7. *Wolfbeis O.S., Carlini F.M.* // *Analitica Chimica Acta*. 1984. V. 160. P.301–304.
8. *Guthrie A.J., Narayanaswamy R., Russel D.A.* // *Trans. of Inst. of Meas. and Contr.* 1987. V. 9, №2. P. 71–80.
9. *Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors / Eds. R.A. Lieberman and M.T. Wlodarczyk. Proc. SPIE.* 1990. V. 1172. 324 p.
10. *Falix F., Ferguson J., Gudel H.U., Ludi A.* // *Journ. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102, № 12. P. 4096–4102.
11. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. 1986. М. Мир. 496 с.

OPTICAL AND RESISTOR SENSORS OF GAS ENVIRONMENT PARAMETERS BASED ON SORBENT OF POROUS MATRIXES

V.I. Zemskii, Yu.L. Kolesnikov, A.F. Novikov

Sankt-Petersburg State Institute of Fine Mechanics and Optics (Technical University), St. Petersburg

The premises for creation of optical and resistor sensors to control the gas environment on the basis of composite materials including various substances dispersed to molecules and their clusters inside a porous glass matrix are considered. Parameters and characteristics of a number of experimental samples of sensors and analyzers on their basis are given.