

**ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ,  
МЕДИЦИНЫ, БИОЛОГИИ**

УДК 535.016+535.217+535.247.1

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС  
ДЛЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО СКРИНИНГА  
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХЕМОСЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

© 2020 г. Г. А. Юрасик<sup>а,\*</sup>, Д. С. Ионов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Центр фотохимии РАН, Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН  
Россия, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а

\*e-mail: yurasik.georgy@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

После доработки 13.08.2019 г.

Принята к публикации 15.08.2019 г.

Описан экспериментальный комплекс для проведения высокопроизводительного скрининга функциональных характеристик фотолюминесцентных хемосенсорных материалов (х.с.м.), предназначенных для определения летучих органических соединений в газовой фазе и оптимизации характеристик матричных сенсоров на основе х.с.м. в многокомпонентных парогазовых смесях. Комплекс сочетает систему непрерывной генерации многокомпонентных парогазовых смесей, позволяющую автоматизировано контролировать состав смеси и концентрацию ее компонентов в диапазоне от 0.01 мг/м<sup>3</sup> до насыщенных паров, и систему возбуждения и регистрации спектров фотолюминесценции образцов. Приведены экспериментальные данные, полученные при изучении флуоресцентных откликов набора х.с.м. на основе дибензоилметаната дифторида бора DBMBF<sub>2</sub> в смесях ароматических веществ.

DOI: 10.31857/S0032816220010103

**ВВЕДЕНИЕ**

Возможность детектировать и измерять концентрации летучих органических соединений селективно, непрерывно и в реальном времени — необходимое свойство современных систем контроля промышленных зон предприятий нефтепереработки, нефтехимии, транспортировки и хранения продуктов переработки нефтехимии, мониторинга экологии. Это критически важно для успешного решения прикладных задач медицинской диагностики и контроля качества пищевых продуктов. Для большинства летучих органических веществ (например, таких как бензол [1]) в настоящее время отсутствуют датчики, обладающие необходимыми характеристиками, и их детектирование возможно только лабораторными или тест-методами.

Предложенный нами подход позволяет создавать датчики, способные селективно, непрерывно и в реальном времени детектировать ароматические соединения в многокомпонентных смесях [2, 3]. В основе методики детектирования лежат изменения спектров флуоресценции хемосенсорных материалов (х.с.м.) при их взаимодействии с ароматическими молекулами вследствие образования комплексов в возбужденном состоянии (эксиплексов) между молекулой-флуорофором

DBMBF<sub>2</sub> (дибензоилметаната дифторида бора) и метилбензолами. Селективность рассматриваемых материалов обусловлена двумя факторами. Во-первых, форма спектра флуоресценции рассматриваемых материалов изменяется только в присутствии ароматических соединений [4]. Во-вторых, спектральные изменения зависят от типа ароматических молекул [5], что делает возможным селективное измерение их концентраций в газовых смесях, содержащих структурно близкие ароматические молекулы. Возможность создания селективного сенсора для определения концентраций бензола, толуола и п-ксилола в их трехкомпонентных смесях с использованием одного сенсорного материала была продемонстрирована в [2]. Один из подходов, позволяющих увеличить число компонентов, которые могут быть селективно измерены в газовой смеси, — использование матричных сенсоров, включающих несколько материалов [6]. Комбинируя различные флуорофоры-производные DBMBF<sub>2</sub> (в обзоре [7] перечислено около 100 из них) и модифицируя поверхность и структуру твердой матрицы, на которой адсорбирован или ковалентно привязан флуорофор [8], можно управлять чувствительностью сенсорных материалов данного типа к различным ароматическим веществам, а комбини-

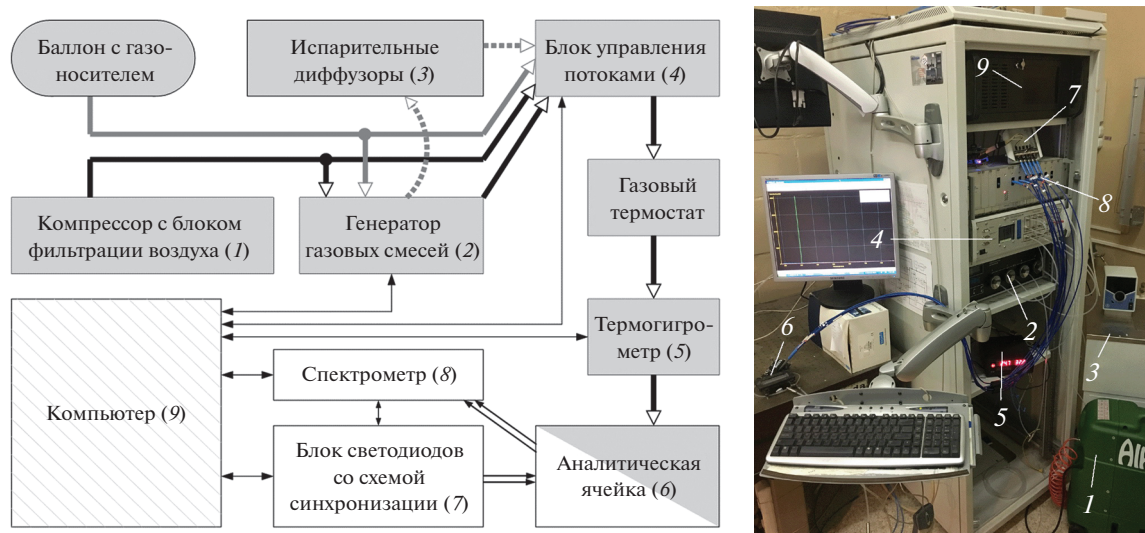
руя наборы материалов, можно получать сенсоры с требуемыми характеристиками.

Решение данной задачи требует исследования большого набора комбинаций флуорофор–матрица, что может быть наиболее эффективно реализовано с использованием высокопроизводительного скрининга [9] – подхода, который активно используют в материаловедении для поиска новых материалов и оптимизации их свойств [10–12]. Данный подход успешно применялся для решения задач в области разработки хемосенсоров [13], в частности, для оптимизации свойств резистивных [14–16] и механических газовых сенсоров [17]. Однако в области разработки фотолюминесцентных сенсорных материалов для детектирования химических веществ в газовой фазе о применении данного подхода упоминают только в нескольких работах [18, 19], в которых, к сожалению, не рассматриваются вопросы измерения функциональных характеристик сенсорных материалов, таких как чувствительность, селективность, время реакции в многокомпонентных смесях, содержащих различные концентрации анализируемых веществ, а также вопросы оптимизации матричных сенсоров на основе материалов данного типа. Поэтому целью данной работы была разработка экспериментального комплекса, способного проводить высокопроизводительный скрининг фотолюминесцентных сенсорных материалов по их функциональным характеристикам в многокомпонентных газовых смесях и оптимизацию параметров матричных сенсоров на основе набора фотолюминесцентных хемосенсорных материалов. Данный комплекс является развитием системы, описанной ранее [20].

Отличительные характеристики комплекса:

- возможность исследования временных зависимостей спектров люминесценции и люминесцентных откликов на парогазовые смеси (п.г.с.) до 5 образцов х.с.м. одновременно в ближнем у.ф.- и видимом диапазонах;
- возможность генерировать многокомпонентные п.г.с., содержащие до 4 компонентов с концентрациями в диапазоне от 0.01 мг/м<sup>3</sup> до насыщенных паров, и исследовать люминесцентные отклики х.с.м. на них; для получения малых концентраций компонентов используются источники микропотоков, для получения больших концентраций (вплоть до насыщенных паров) – испарительные диффузоры;
- автоматизированная подача в экспериментальную ячейку газовых смесей, содержащих до 4 компонентов, и управление их составом в процессе эксперимента;
- возможность использования любых поставляемых в баллонах газов и их смесей в качестве газа-носителя;

- термостатирование подаваемых в экспериментальную ячейку п.г.с. и самой ячейки: от –40 до 80°C;
- непрерывный контроль и управление влажностью подаваемых в экспериментальную ячейку п.г.с.;
- возможность использования различных длин волн возбуждения люминесценции х.с.м. за счет использования различных светодиодов;
- возбуждение люминесценции может производиться как в постоянном, так и в импульсном режиме для экономии ресурса х.с.м.;
- возможность независимого управления интенсивностями регистрируемых люминесцентных сигналов от различных образцов х.с.м. в экспериментальной ячейке для одновременного исследования х.с.м. с сильно отличающимися друг от друга квантовыми выходами люминесценции;
- автоматическое управление частотой регистрации спектров люминесценции в импульсном режиме (от 5 мс до нескольких часов) с возможностью отключения возбуждающего излучения между регистрациями;
- высокая степень химической устойчивости материалов, из которых изготовлены элементы газовой схемы, позволяющая работать с большим количеством летучих органических и неорганических соединений (метилбензолы, алифатические соединения, ацетон, аммиак и другие) и исключая выделение из них в п.г.с. посторонних примесей;
- высокая степень автоматизации комплекса, позволяющая в программном режиме задавать состав подаваемой в ячейку с образцами п.г.с. и другие параметры в ходе эксперимента, что предоставляет возможность выполнять большие объемы скрининговых исследований без вмешательства оператора; программно задаваемые параметры:
  - состав и соотношение концентраций компонентов п.г.с.,
  - температура п.г.с.,
  - величина потока п.г.с.,
  - частота регистрации спектров люминесценции х.с.м.,
  - включение/выключение источника возбуждения;
- высокая производительность исследований х.с.м.: оценка минимального времени, необходимого для скрининга люминесцентных откликов 5 образцов х.с.м. на 10 концентраций аналита, не превышает 15 мин; время скрининга определяется временем реакции материалов, оценка выполнена на основе величины мертвого времени системы, при условии времени реакции х.с.м. на парогазовую смесь (выхода люминесцентных откликов на стационарные значения) в 1 с.



**Рис. 1.** Структурная схема комплекса (а): серым цветом выделены элементы газовой подсистемы, белым — оптической подсистемы, сплошными серой и черными стрелками обозначены капиллярные соединения газовой подсистемы и их альтернативный вариант для изменения источника газа-носителя, пунктирными линиями обозначен альтернативный вариант газовых соединений для изменения источника анализируемых веществ; б — внешний вид экспериментального комплекса.

Обработка данных осуществляется с помощью специальной программы, написанной с использованием программного пакета Matlab, позволяющей проводить анализ результатов и гибкую настройку процесса обработки.

### АППАРАТУРА

На рис. 1а представлена структурная схема экспериментального комплекса. Комплекс состоит из двух основных подсистем: газовой подсистемы для приготовления и контроля п.г.с. и оптической подсистемы, предназначенной для возбуждения и регистрации оптических откликов х.с.м. Внешний вид экспериментального комплекса показан на рис. 1б.

#### Газовая подсистема

Газовая подсистема комплекса состоит из следующих элементов:

- в качестве системы генерации газа-носителя из комнатного воздуха используются поршневой безмасляный компрессор AIRBAG HP 1 (Fiac, www.fiac.ru) и блок фильтрации воздуха, состоящий из мембранного фильтра Microfilter Series X (Zander, www.zanderusa.com) и мембранного осушителя Sunsep-W (Zander);
- в качестве альтернативного источника газа-носителя могут быть использованы баллоны с различными газами или газовыми смесями;
- для введения в поток газа-носителя малых концентраций паров аналитов используется тер-

модиффузионный генератор газовых смесей (ГГС, рис. 2) “Микрогаз Ф-46” (ЗАО “Интера”, inte.ru);

- в качестве испарительных диффузоров для введения в поток газа-носителя насыщенных паров аналитов используются термостатируемые колбы, частично наполненные аналитами в жидком виде при атмосферном давлении, через которые продувается газ-носитель; для управления влажностью п.г.с. могут быть использованы дополнительные термостатируемые колбы с водой, для термостатирования — криостат FT-216-40 (LOIP, www.loip.ru);

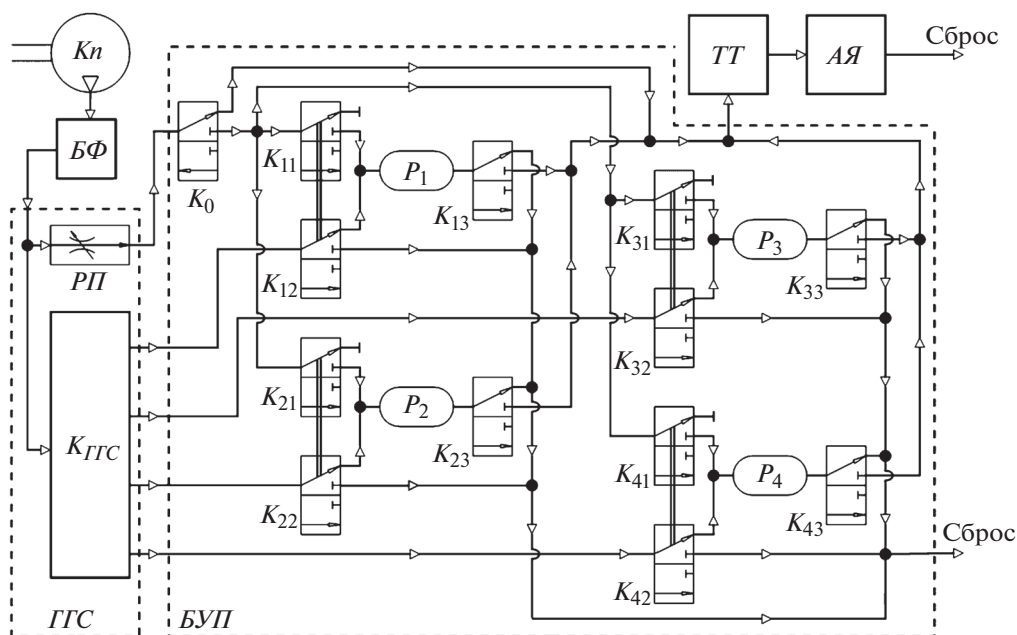
• смешение исходных п.г.с. между собой и с газом-носителем для приготовления подаваемой в экспериментальную ячейку п.г.с. с заданными концентрациями аналитов производится специально разработанным блоком управления потоками (БУП);

• приготовленная п.г.с. и ячейка термостатируются с помощью термостата LT-108а (LOIP);

• термогигрометр ИВТМ-7/1-С-2А (АООТ “Практик-НЦ”, pnc.ru) с проточным преобразователем ИПВТ-03-03-2В-02-М8 используется для измерения температуры и влажности приготовленной п.г.с.;

• аналитическая ячейка, в которую подается п.г.с. для экспонирования в них образцов х.с.м., количество которых может достигать пяти;

• для соединения элементов газовой системы использованы капилляры с диаметрами 2 мм (внутренним) и 4 мм (внешним) из фторирован-



**Рис. 2.** Газовая схема комплекса.  $K_n$  – компрессор,  $БФ$  – блок фильтрации воздуха (входной редуктор, фильтр, осушитель, выходной редуктор),  $ГГС$  – генератор газовых смесей,  $K_{ГГС}$  – каналы  $ГГС$  для термодиффузионной генерации паров аналитов,  $РП$  – регулятор потока,  $БУП$  – блок управления потоком,  $K_0$ – $K_{43}$  – автоматические клапаны,  $P_1$ – $P_4$  – накопительные резервуары,  $ТТ$  – газовый термостат и термогигрометр,  $АЯ$  – аналитическая ячейка. Компрессор и блок фильтрации могут быть заменены на баллоны с газом-носителем. Между  $K_{ГГС}$  и  $БУП$  могут быть подключены термостатируемые колбы с аналитами или водой. Клапаны в парах  $K_{11}, K_{12}; K_{21}, K_{22}; K_{31}, K_{32}; K_{41}, K_{42}$  переключаются синхронно.

ного этилен-пропилена – ФЭП (Parker Hannifin Corp, [www.parker.com](http://www.parker.com)).

На рис. 2 газовая схема экспериментального комплекса представлена более подробно. Для использования в качестве газа-носителя атмосферного воздуха применяется компрессор  $K_n$  и блок фильтрации  $БФ$ . Для удаления механических загрязнений и водяного конденсата из потока воздуха в блоке фильтрации используется мембранный фильтр, входное давление на который составляет 5 бар и определяется входным редуктором. Далее очищенный воздух поступает в мембранный осушитель, относительная влажность на выходе из которого при комнатной температуре составляет не более 10% и фиксируется за счет поддержания постоянного давления на входе и на выходе из него с помощью соответствующих редукторов. Вместо компрессора и блока фильтрации могут быть использованы баллоны с различными газами или газовыми смесями (на рис. 2 не показаны).

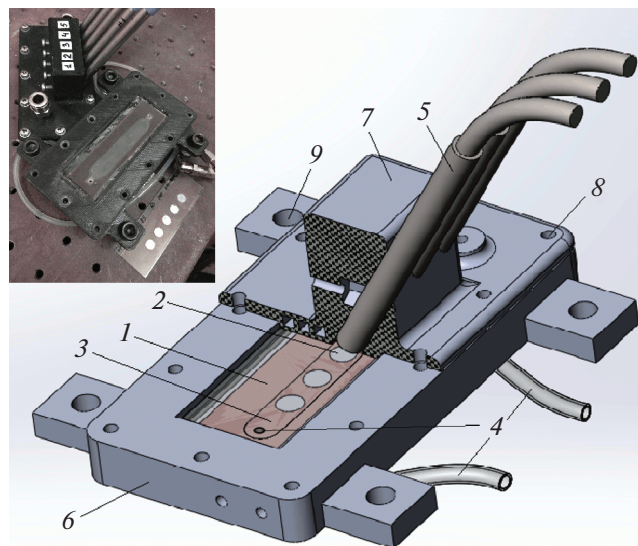
Для непрерывного введения в поток газа-носителя малых концентраций паров аналитов используется генератор газовых смесей  $ГГС$ , который позволяет создавать п.г.с. большинства летучих органических соединений с концентрациями в диапазоне  $0.5$ – $500$  млн $^{-1}$ . Аналит непрерывно выделяется в поток из нагретого до заданной тем-

пературы источника микропотока – заполненной жидким аналитом ампулы с проницаемыми стенками из фторопласта, выдерживающей нагрев до  $150^\circ\text{C}$ . Концентрация аналита в потоке определяется температурой, при которой термостатируется источник микропотока, и величиной потока, которая контролируется тепловым регулятором массового расхода.  $ГГС$  имеет 4 канала, которые позволяют независимо друг от друга генерировать п.г.с. из различных источников микропотока при заданных температурах (на рис. 2 показаны как единый блок  $K_{ГГС}$ ).  $ГГС$  позволяет работать также с парофазными источниками газовых смесей. Погрешность концентраций генерируемых п.г.с. составляет  $<7\%$  и определяется метрологическими характеристиками прошедших поверку источников микропотока, производительность которых определена с погрешностью 3%. При необходимости источники микропотока можно калибровать в лаборатории по стандартным методикам [21].  $ГГС$  “Микрогаз Ф-46” имеет также 2 дополнительных канала без термостатируемых ячеек для источников микропотока, с помощью которых можно создавать потоки исходного газа-носителя заданной величины (один из каналов изображен на рис. 2 в виде отдельного элемента  $РП$  – регулятора потока).

Для генерации п.г.с. с близкими к насыщенным концентрациями аналитов к выходам каналов ГГС подключаются термостатируемые продуваемые колбы объемом 1 л, в которые подают потоки газа-носителя. Нагрев источников микропотока в каналах ГГС при этом выключен, и они выполняют только функцию управления величины потоков газа-носителя с помощью регуляторов массового расхода. Нижние части колб заполнены жидкими аналитами, верхние части выступают в роли диффузоров, в которых образуются пары аналитов с концентрациями, близкими к насыщенным. Криостат LOIP FT-216-40 может поддерживать температуру термостатирования колб в диапазоне от  $-40$  до  $+100^{\circ}\text{C}$ . Вместо аналита для генерации потока газа-носителя с заданной влажностью также может быть использована дистиллированная вода.

Маршрутизация газовых потоков происходит автоматически с помощью блока управления потоками БУП, выполненного на основе автоматических трехходовых клапанов  $K_0-K_{43}$  (модель U-72, Samozzi, www.samozzi.ru) и накопительных резервуаров  $P_1-P_4$ , соединенных с помощью капилляров из ФЭП и металлических фитингов (Samozzi). С помощью БУП потоки п.г.с. из различных каналов блока генерации смесей объединяются в зависимости от положения клапанов произвольные комбинации, формируя мультикомпонентные п.г.с. Максимальное количество аналитов в смеси, концентрации которых можно задавать независимо друг от друга, определяется количеством термостатируемых каналов в ГГС и составляет 4. С помощью накопителей  $P_1-P_4$  можно получать газовые смеси с определенным потоком, не зависящим от потоков газа-носителя и температуры в каналах ГГС. В режиме “Анализ” сформированная п.г.с. подается через газовый термостат и термогигрометр ТТ в аналитическую ячейку АЯ с загруженными в нее образцами х.с.м. Потоки из каналов блока генерации с неиспользованными в текущей смеси аналитами направляются на сброс. В режиме БУП “Продувка” в АЯ подается исходный газ-носитель для удаления остатков предыдущей смеси. Температура подаваемой смеси в АЯ задается термостатом и контролируется вместе с влажностью термогигрометром. Прошедшая через ячейку п.г.с. подается на канал сброса, подключенный к вентиляции помещения.

Аналитическая ячейка комплекса показана на рис. 3. В аналитической ячейке можно исследовать до 5 образцов х.с.м. одновременно. Ячейка выполнена из двух планарно совмещенных и прижатых друг к другу предметных стекол размером  $25 \times 76 \times 1$  мм, между которыми расположена фторопластовая прокладка толщиной 1 мм с вырезанным в ней продольным отверстием 3, служащим в качестве канала для п.г.с. В рабочем со-

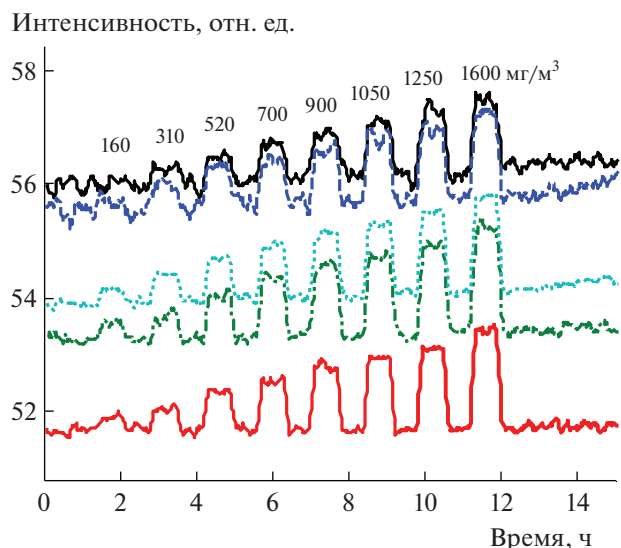


**Рис. 3.** Общий вид аналитической ячейки. 1 – предметное стекло с нанесенными образцами х.с.м. (вид со свободной от образцов стороны); 2 – образец х.с.м.; 3 – газовый канал; 4 – капилляры и отверстия для подачи в газовый канал и отвода парогазовой смеси; 5 – зонд с оптическими волокнами для возбуждения и регистрации флуоресценции (для наглядности изображено 3 зонда из возможных 5); 6 – основание кожуха; 7 – крышка кожуха (изображена в разрезе); 8 – отверстия для крепления крышки кожуха к основанию; 9 – отверстия для крепления ячейки к столу. На врезке – аналитическая ячейка в разобранном виде и образцы х.с.м.

стоянии стекла прижаты друг к другу с помощью изготовленного на 3D-принтере разборного пластикового кожуха 6, 7. Одно из стекол (1) легко извлекается из кожуха в разобранном состоянии, и на него со стороны канала наносят от одного до пяти образцов х.с.м. 2. Позиции образцов и их размеры (диаметр 5 мм, толщина до 0.5 мм) определяются трафаретом при их нанесении. Подача и отвод п.г.с. из канала осуществляются с помощью отверстий в противоположном жестко зафиксированном в кожухе стекле с подключенными к ним капиллярами 4. Данная конструкция ячейки отличается высокой химической устойчивостью и низкой сорбционной емкостью материалов элементов, прямо контактирующих с п.г.с., а также возможностью быстрой замены стекла с нанесенными образцами. Мертвое время системы определяется интервалом, который требуется п.г.с. для того, чтобы дойти по капилляру от БУП до ячейки, и составляет около 10 с. Скорость потока газа-носителя в самой ячейке лежит в диапазоне 10–250 см/с.

#### Оптическая подсистема

Оптическая подсистема предназначена для возбуждения и регистрации спектров флуорес-



**Рис. 4.** Результаты эксперимента № 1 – зависимости интенсивности  $I$  спектров флуоресценции ( $\lambda = 420$  нм) пяти одинаковых образцов из х.с.м. (А380) в чистом атмосферном воздухе и с добавлением паров бензола различных концентраций (160–1600 мг/м<sup>3</sup>).

ценции образцов х.с.м. и состоит из оптоволоконного спектрометра S2000 OEM [22] (Ocean Optics, [www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com)), снабженного основным (master) и 7 дополнительными (slave) измерительными каналами, платы оцифровки данных спектрометра ADC-2000PCI (Ocean Optics), 5 зондов R400-7-UVVIS (Ocean Optics), блока из 5 светодиодов NSHU591A (Nichia Corp., [www.nichia.co.jp](http://www.nichia.co.jp)), совмещенных с коллиматорами 74-UV (Ocean Optics) для эффективного сбора и ввода в оптические волокна зондов излучения светодиодов, а также управляющей светодиодными схемы питания и синхронизации, которая позволяет проводить измерения в импульсном режиме. Для возбуждения флуоресценции и ее регистрации для каждого из 5 загруженных в ячейку образцов х.с.м. используется индивидуальный оптический канал, который состоит из светодиода, канала спектрометра и подключенного к ним через оптические волокна зонда, направленного на образец (5 на рис. 3).

Спектр возбуждающего излучения в каналах зависит от типа используемых в них светодиодов (положение максимума излучения может варьироваться от 365 до 635 нм). Эти источники возбуждения позволяют работать с большинством доступных молекул-индикаторов. Для лучшего разделения возбуждающего света и света фотолюминесценции, а также для подавления “паразитной” части спектра возбуждающего излучения в области фотолюминесценции х.с.м. используются оптические фильтры. Характеристики фильтров подбирают, исходя из спектральных харак-

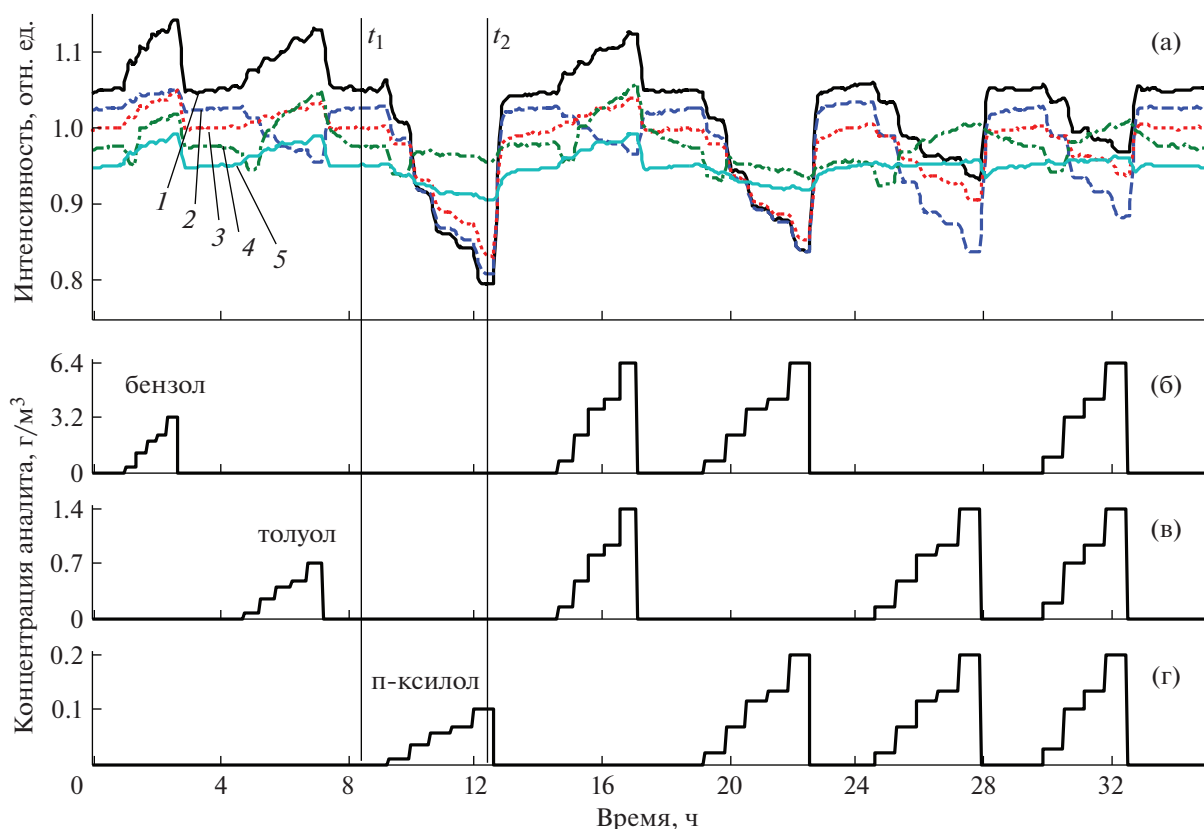
теристик источников возбуждения и спектров люминесценции х.с.м.

Спектры флуоресценции регистрируются спектрометром с рабочим диапазоном 300–900 нм и спектральной разрешающей способностью 3 нм. Минимальное время накопления сигнала для регистрации одного спектра (время интегрирования) в спектрометре составляет 5 мс, максимальное – 3600 мс.

Для возбуждения и регистрации люминесценции каждого из образцов х.с.м. используется зонд с 6 волокнами для возбуждающего света и одним волокном для регистрации люминесценции. Волокна подключаются к блоку светодиодов и спектрометру разъемами SMA 905. Зонд примыкает к стеклу с нанесенными образцами х.с.м. с противоположной стороны под углом 30° к нормали и фиксируется в отверстии верхнего элемента 7 (рис. 3) пластикового кожуха аналитической ячейки. Наклон необходим для устранения отраженного от поверхностей стекла возбуждающего излучения.

Настройка величины регистрируемого сигнала производится за счет изменения времени интегрирования п.з.с.-линейки спектрометров (п.з.с. – приборы с зарядовой связью), управление интенсивностью возбуждающего света и интенсивностью излучения на входной щели спектрометра происходит за счет использования оптических фильтров и изменения расстояния от оптических зондов до образцов х.с.м. в экспериментальной ячейке. Изменяя расстояния от каждого из 5 зондов до стекла с образцами, можно независимо управлять интенсивностью регистрируемых сигналов. Это может быть использовано для их подстройки под динамические диапазоны каналов спектрометра. Размер участка образца, который возбуждается и с которого регистрируется сигнал, составляет от 1 до 5 мм в зависимости от расстояния от зонда до образца.

Регистрация спектров может осуществляться в двух режимах. В первом режиме облучение образца происходит непрерывно, а регистрация спектров спектрометром осуществляется каждый цикл интегрирования п.з.с.-линейки. Во втором, импульсном, режиме запись спектров проходит с заданной скважностью (пропускается заданное количество циклов интегрирования п.з.с.-линейки), а облучение образца осуществляется импульсно только в момент регистрации спектра. Синхронизация световых импульсов возбуждения и интервалов интегрирования проводится с помощью электронной схемы, выполненной на основе универсального контроллера Arduino Leonardo (Arduino Software, [arduino.ru](http://arduino.ru)). В контроллер поступают синхроимпульсы спектрометра, и он генерирует управляющие импульсы для системы питания светодиодов и триггерный им-



**Рис. 5.** Результаты эксперимента № 2: **а** – временные зависимости интенсивности  $I$  спектров флуоресценции ( $\lambda = 420$  нм) пяти образцов из х.с.м. А380 (1), А380ТМС (2), КРОМ (3), КОН (4), НР (5) в чистом атмосферном воздухе и с добавлением паров бензола, толуола и п-ксилола различных концентраций и их смесей; **б, в, г** – концентрации бензола, толуола и п-ксилола соответственно, поданных в экспериментальную ячейку;  $t_1$  и  $t_2$  – моменты времени, для которых на рис. 6 (см. ниже) приведены спектры флуоресценции.

пульс для активизации регистрации данных спектрометром.

Для учета искажений формы регистрируемых в процессе исследований спектров, которые возникают из-за использования оптических фильтров и наличия зависимости чувствительности п.з.с.-линейки от длины волны, перед исследованием образцов оптическую схему калибруют с использованием стандартного источника света LS-1-CAL (Ocean Optics) с известным спектром излучения.

### ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

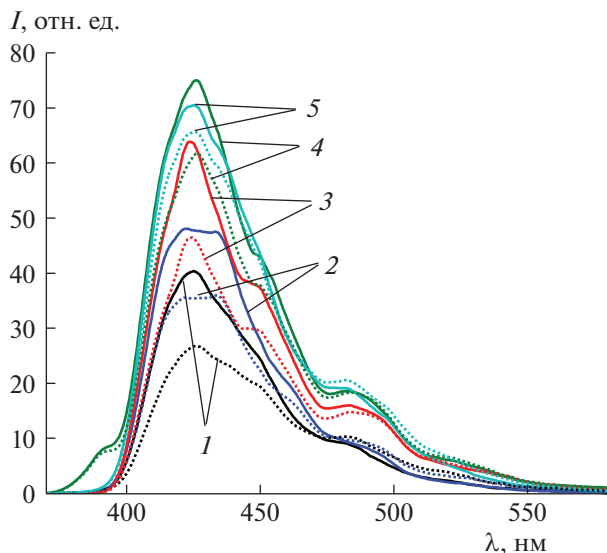
Управление аппаратурой и накопление данных на жестком диске осуществляется с помощью фирменного программного обеспечения соответствующих приборов. Для автоматизированного управления подачей газовых смесей и оптической схемой разработан набор скриптов на основе пакета AutoIt v3. Использование скриптов позволяет автоматизировать наиболее длительную и трудоемкую часть экспериментов, продолжительность которых может достигать нескольких сотен часов при необходимости внесения изменений в

конфигурацию газовой схемы и в режим ГГС каждые 20 мин.

Для обработки и анализа экспериментальных данных используются программы, написанные на платформе Matlab. Реализован метод многокомпонентной нелинейной регрессии данных [23], с помощью которого по исходным спектрам можно вычислять концентрации аналитов в мультикомпонентных п.г.с. при заданной модели отклика и ее калибровке по однокомпонентным п.г.с.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже приведены результаты двух исследований характеристик х.с.м., проведенных в данном комплексе. В эксперименте № 1 исследовались отклики пяти одинаковых образцов х.с.м. на пары бензола различных концентраций, в № 2 – отклики пяти образцов из различных х.с.м. при воздействии на них паров бензола, толуола и п-ксилола различных концентраций. В качестве молекулы-индикатора во всех х.с.м. использовали дибензоилметанат дифторида бора DBMBF<sub>2</sub>.



**Рис. 6.** Спектры флуоресценции исследованных в эксперименте № 2 образцов из х.с.м. А380 (1), А380ТМС (2), КРОМ (3), КОН (4), НР (5) в атмосферном воздухе (сплошные линии) и под воздействием паров п-ксилола концентрацией  $100 \text{ мг/м}^3$  (пунктирные линии) в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  (рис. 5).

Матрицами служили микрочастицы пирогенного кремнезема Aerosil-380 — исходные (А380) и модифицированные триметилсиланольными группами (А380ТМС), микрочастицы силикагеля Kromasil  $\varnothing 5 \text{ мкм}$  (КРОМ), пирогенный кремнезем Konasil (КОН) и синтезированные наночастицы  $\text{SiO}_2 \varnothing 15 \text{ нм}$  (НР).  $\text{DBMBF}_2$  химически прививали к поверхности частиц [24]. Толщина образцов составляла около  $0.35 \text{ мм}$ . Для возбуждения флуоресценции использовали излучение от светодиодов с максимумом на длине волны  $380 \text{ нм}$ . Оптический фильтр УФС-2 использовался для подавления длинноволновой части спектра возбуждающего излучения. В процессе эксперимента регистрировалась временная зависимость спектров флуоресценции материалов.

На рис. 4 приведены зависимости интенсивности спектров флуоресценции пяти одинаковых образцов из х.с.м. А380 на длине волны  $\lambda = 420 \text{ нм}$  от времени. Аналитическая ячейка с образцами продувалась поочередно парами бензола различных концентраций ( $160, 310, 520, 700, 900, 1050, 1250$  и  $1600 \text{ мг/м}^3$ ) и чистым газом-носителем (атмосферным воздухом). Отклики образцов происходили одновременно и с одинаковыми амплитудами, что демонстрирует эквивалентность условий для всех образцов.

На рис. 5а и 5б представлены аналогичные зависимости для эксперимента с образцами из пяти различных х.с.м. (А380, А380ТМС, КРОМ, КОН, НР). В ячейку подавались пары 8 различных концентраций бензола ( $320\text{--}3200 \text{ мг/м}^3$ ), толуола

( $70\text{--}700 \text{ мг/м}^3$ ), п-ксилола ( $10\text{--}100 \text{ мг/м}^3$ ), а также их смеси. Между подачами паров различных веществ ячейка продувалась чистым воздухом. Общая длительность эксперимента составила более  $50 \text{ ч}$ .

На рис. 6 представлены полученные в эксперименте № 2 спектры флуоресценции образцов х.с.м. в чистом воздухе и под воздействием паров п-ксилола в отмеченные на рис. 5 моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан экспериментальный комплекс для автоматизированных высокопроизводительных скрининговых исследований фотолуминесцентных хемосенсорных материалов в многокомпонентных парогазовых смесях летучих органических соединений. Комплекс позволяет проводить систематические исследования функциональных характеристик х.с.м. и оптимизировать характеристики матричных сенсоров на их основе. Основные технические характеристики комплекса: количество одновременно анализируемых образцов х.с.м. — до 5; минимальное среднее время скрининга образцов х.с.м. по 10 концентрациям парогазовой смеси  $< 15 \text{ мин}$ , количество компонентов парогазовой смеси — до 4; диапазон относительных концентраций аналитов в смесях — от  $0.5 \text{ млн}^{-1}$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spinnelle L., Gerboles M., Kok G., Persijn S., Sauerwald T. // *Sensors*. 2017. V. 17. № 7. P. 1520. doi 390/s17071520
2. Ionov D.S., Yurasik G.A., Kononevich Y.N., Sazhnikov V.A., Muzafarov A., Alfimov M.V. // *Procedia Eng.* 2016. V. 168. P. 341. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.115>
3. Arias Espinoza J.D., Sazhnikov V.A., Smits E., Ionov D.S., Kononevich Y., Yakimets I., Alfimov M., Schoo H.F.M. // *J. Fluoresc.* 2014. V. 24. № 6. P. 1735. <https://doi.org/10.1007/s10895-014-1462-4>
4. Johansson C.I. Doctoral dissertation. Simon Fraser University. 1994. December. <http://summit.sfu.ca/system/files/iritems1/6530/b16962734.pdf>
5. Ionov D.S., Sazhnikov V.A., Yurasik G.A., Antonov A.V., Kononevich Y.N., Alfimov M.V. // *High Energy Chem.* 2015. V. 49. № 3. P. 210. <https://doi.org/10.1134/S0018143915030091>



6. *Askim J.R., Mahmoudi M., Suslick K.S.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 22. P. 8649.  
<https://doi.org/10.1039/C3CS60179J>
7. *Chen P.-Z., Niu L.-Y., Chen Y.-Z., Yang Q.-Z.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 350. P. 196.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.026>
8. *Ионов Д.С., Сажников В.А., Юрасик Г.А., Сафонов А.А., Кононевич Ю.Н., Алфимов М.В.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 473.
9. High-Throughput Analysis / Eds. R.A. Potyrailo, E.J. Amis. Boston, MA: Springer US, 2003.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8989-5>
10. Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials / Eds. R.A. Potyrailo, W.F. Maier. Boca Raton: CRC Press, 2006.  
<https://doi.org/10.1201/9781420005387>
11. *Maier W.F., Stöwe K., Sieg S.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2007. V. 46. № 32. P. 6016.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200603675>
12. *Potyrailo R., Rajan K., Stoeve K., Takeuchi I., Chisholm B.* // ACS Comb. Sci. 2011. V. 13. № 6. P. 579.  
<https://doi.org/10.1021/co200007w>
13. *Potyrailo R.A., Mirsky V.M.* Combinatorial Methods for Chemical and Biological Sensors. NY: Springer, 2009.  
[https://doi.org/10.1007/978-0-387-73713-3\\_21](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73713-3_21)
14. *Hubble L.J., Cooper J.S., Sosa-Pintos A., Kiiveri H., Chow E., Webster M.S., Wiczorek L., Raguse B.* // ACS Comb. Sci. 2015. V. 17. № 2. P. 120.  
<https://doi.org/10.1021/co500129v>
15. *Mao Z., Wang J., Gong Y., Yang H., Zhang S.* // Micro-machines. 2018. V. 9. № 11. P. 606.  
<https://doi.org/10.3390/mi9110606>
16. *Siemons M., Koplin T.J., Simon U.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. № 3. P. 669.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.073>
17. *Potyrailo R.A., May R.J.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 3. P. 1277.  
<https://doi.org/10.1063/1.1448905>
18. *Potyrailo R.A., Leach A.M., Surman C.M.* // ACS Comb. Sci. 2012. V. 14. № 3. P. 170.  
<https://doi.org/10.1021/co200112s>
19. *Samain F., Dai N., Kool E.T.* // Chem. – A Eur. J. 2011. V. 17. № 1. P. 174.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201002836>
20. *Хлебунов А.А., Ионов Д.С., Комаров П.В., Аристархов В.М., Сажников В.А., Петров А.Н., Алфимов М.В.* // ПТЭ. 2009. № 1. С. 145.
21. МИ 3097-2008 “Методика приготовления аттестованных газовых и парогазовых смесей с использованием динамических установок “Микрогаз-Ф”.
22. S2000 Spectrometer Data Sheet. Ocean Optics, Inc. 2019.  
<https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/OEM-Data-Sheet-S2000.pdf>
23. Data handling in science and technology (Book Series). Practical data analysis in chemistry (V. 26) / Eds. *M. Maeder, Y.-M. Neuhold*. Amsterdam: Elsevier, 2007. V. 26. P. 326.
24. *Ионов Д.С., Юрасик Г.А., Кононевич Ю.Н., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Сажников В.А., Музафаров А.М., Алфимов М.В.* // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 7–8. С. 13.