

**О.А. Вахула, В.Ю. Хоруженко,
О.Л. Кукла, І.О. Самойлова,
О.В. Шульженко, П.А. Манорик**

ОПТОЕЛЕКТРОННИЙ КОЛОРИМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР АМІАКУ

Розроблено оптоелектронну колориметричну систему для детектування парів аміаку із застосуванням стрічкового хімічного сенсора на основі високоселективного бромкрезолового індикатора. Досліджено чутливість системи щодо визначення малих концентрацій аміаку, діапазон вимірюваних концентрацій, а також швидкодію та відтворюваність відгуків. Запропоновано методику вимірювання та аналізу *R*-, *G*- *B*-складових зображення сенсорної поверхні, що нівелює нерівномірність освітлення та зменшує вплив оптичного та електричного шумів. Показано перспективність застосування розробленої колориметричної системи реєстрації як складової частини для течешукачів аміаку.

Ключові слова: колориметричний аналіз, *R*-, *G*-, *B*-складові, стрічковий хімічний сенсор, бромкрезоловий індикатор.

Широке застосування аміаку в хімічній промисловості як одного з основних реагентів для виробництва речовин і матеріалів різного призначення, а також не менш інтенсивне використання його в різних сферах техніки як охолоджувального агента зумовлює необхідність виробництва й, відповідно, транспортування або тимчасового зберігання великих обсягів аміаку. З точки зору як охорони навколишнього середовища, так і економії ресурсів, вельми важливою задачею є розробка методів і засобів швидкого діагностування витоків цієї екологічно небезпечної речовини у довкілля та подальше визначення місць розгерметизації заповнених аміаком промислового обладнання, резервуарів, трубопроводів тощо для оперативної ліквідації наскрізних дефектів.

Для детектування аміаку використовується декілька типів сенсорів, що розрізняються за способом перетворення: напівпровідникові [1—5], хімічні [6, 7] та електрохімічні [8—10]. Напівпровідникові датчики виготовляються на основі транзисторних або конденсаторних польових структур типу метал—оксид кремнію—кремній із каталітично активним паладієвим шаром, які реагують на газоподібні речовини, що містять водень, зокрема — аміак [11]. Проте такі сенсори мають малу чутливість, працюють за підвищених температур та мають досить великий дрейф. Це обмежує сферу їх застосування в основному течешукачами аміаку [12]. В газоаналізаторах аміаку найчастіше використовуються електрохімічні сенсори, які базуються на застосуванні окислювально-відновлювальних реакцій в електрохімічній комірі за участю аміаку. Напівпровідникові та електрохімічні сенсори, як правило, працюють у інжекційному режимі напуску з наступною дифузією аналізованої проби крізь сенсорний шар, час вимірювання для них становить одиниці хвилин. Однак малі чутливість і швидкодія обмежують застосування таких сенсорів [13].

Більш зручним методом визначення випарів шкідливих речовин у повітрі є реєстрація зміни кольору спеціального індикаторного порошку або пористого індикаторного шару [14]. Аналізовану газову пробу пропускають через скляну реакторну трубку з таким індикатором, після чого вимірюють довжину забарвленого стовпчика, отриманого внаслідок реакції індикаторного порошку з газом. За цією методикою створено ряд комерційних колориметричних приладів.

© О.А. Вахула, В.Ю. Хоруженко, О.Л. Кукла,
І.О. Самойлова, О.В. Шульженко, П.А. Манорик, 2010

Однак вони мають цілу низку недоліків, що ускладнюють роботу: індикаторні трубки є одноразовими пристроями, мають невелику точність вимірювання, термін їх придатності не перевищує року, крім того, для розкриття трубок необхідно використовувати спеціальні пристрої та дотримуватися безпеки під час роботи зі склом.

Більш перспективними є хімічні індикатори на основі електропровідних полімерів або спеціальних хімічних сполук. На сьогодні в практиці детектування аміаку в навколишньому середовищі широко використовують різні композиції на основі кислотно-лужних індикаторів. Серед них вельми чутливі до аміаку (до одиниць ppm) тонкі плівки електропровідного полімеру поліаніліну, який можна легувати комплексами перехідних металів або ароматичних сполук [15, 16]. Як чутливий реагент кислотно-лужного типу використовується також бромкрезоловий зелений індикатор [17—19]. Обидва наведені матеріали під впливом зростаючої концентрації аміаку змінюють свій колір від жовтого (помаранчевого) до темно-синього. Недоліком сенсора на основі поліаніліну є недостатня стабільність роботи та обмежений концентраційний діапазон детектування аміаку: за досить високих його концентрацій стає незворотною реакція. Разом з тим сенсори на основі бромкрезолового зеленого індикатора, маючи високу чутливість та швидкодію відгуку, крім того, володіють доброю відновлюваністю характеристик у широкому діапазоні концентрацій аміаку, і тому можуть використовуватися багаторазово.

Для реєстрації спектра або кольору чутливої поверхні таких сенсорів можуть використовуватися спектрофотометри, але це значно ускладнює апаратуру аналізу. Тому для створення газоаналітичних сенсорних пристроїв необхідна розробка дешевших і зручніших систем оптичної реєстрації з наступною обробкою відеоінформації про колір об'єкта дослідження. В цьому сенсі новим підходом для створення багатоелементних оптоелектронних сенсорів є застосування сучасних можливостей в галузях телевізійної техніки для зчитування та аналізу миттєвих зображень та їх комп'ютерної обробки. За допомогою ПЗЗ або веб-камери можна ввести і обробити зображення як з великих, так і з досить малих розмірів (до одиниць мікрометрів) чутливої поверхні, і якщо зображення (забарвлення поверхні) несе важливу інформацію про вплив навколишнього середовища, то таким чином можна ефективно вирішувати задачі моніторингу середовища, використовуючи багатоелементні колориметричні сенсорні масиви. Суттєвою перевагою такої сенсорної методики є можливість одночасного спостереження за всією чутливою поверхнею сенсора або його окремих частин. Крім того, можна легко отримувати і спостерігати динаміку процесу сенсорного відгуку з аналізом кожної її стадії: квазістатичного зображення, яке записане у відповідний час процесу [20,21].

Мета роботи — створення лабораторного макета портативного оптоелектронного блоку на підставі колориметричного комп'ютерного аналізу зображень стану стрічкового хімічного сенсора на основі бромкрезолового зеленого індикатора та дослідження його основних характеристик під впливом аміаку різної концентрації.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

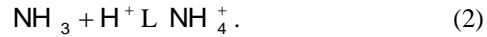
Матеріали. Чутливою до аміаку складовою розроблюваного сенсора є бромкрезоловий зелений індикатор, який належить до кислотно-основних індикаторів [17—19] і є слабкою кислотою. Як підкладку для стрічкового сенсора обрано бавовняну тканину. Щоб одержати чутливу поверхню, її спочатку просочували розчином, що містить індикатор, а потім висушували.

У такий попередньо зволоженої системі має місце рівноважна реакція [22]:



де $[\text{H}^+]$, $[\text{HInd}]$ та $[\text{Ind}^-]$ — концентрації іонів водню, кислотної та основної форм індикатора. Кожній з індикаторних форм властиве своє власне забарвлення.

При контакті сенсора з аміаком кислотно-основна рівновага (1) зміщується в бік утворення основної форми індикатора через перебіг такої рівноважної реакції:



При цьому забарвлення чутливої поверхні залежить від концентрації аміаку й визначається співвідношенням концентрацій основної і кислотної форм індикатора:

$$\lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{pH} - \text{p}K_{\text{Ind}}, \quad (3)$$

де K_{Ind} — константа кислотної дисоціації індикатора, $K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$.

Під час взаємодії з аміаком колір поверхні сенсорів досить швидко змінювався від жовтого до синього через проміжний зелений, а після регенерації відновлювався до початкового. Регенерація відбувалася зазвичай шляхом продуву сенсора сухим повітрям, в цьому разі час відновлення становив від декількох хвилин до декількох днів залежно від концентрації аміаку. На відміну від цього при продуві сенсора азотом, який є кислотно відновлювальним реагентом для індикатора, можна досягти досить швидкої регенерації сенсора.

Методика вимірювання. Принцип оптоелектронного методу реєстрації колориметричних відгуків ґрунтується на порівнянні кольорових характеристик сигналів, що отримані внаслідок аналізу кольору поверхні стрічкового сенсора до і після впливу на нього парів аміаку шляхом комп'ютерного аналізу зміни кольору сенсора в режимі відбиття білого світла. Система вимірювання (рис. 1) складається з проточної кювети, в якій міститься сенсор, кільцевого світлодіодного освітлювача Volpi AG (світлова температура 7200 K), мініатюрної веб-камери D-Link DSB C320 та персонального комп'ютера (ПК).

Отримані дані у вигляді RGB-відгуків від чутливих поверхонь сенсорів обробляти на ПК з використанням спеціального програмного забезпечення, розробленого на базі високорівневої мови програмування MATLAB 7, яке давало змогу спостерігати за процесом зміни кольору поверхні сенсора в режимі реального часу, а також захоплювати зображення цієї поверхні в необхідний момент часу для подальшого аналізу.

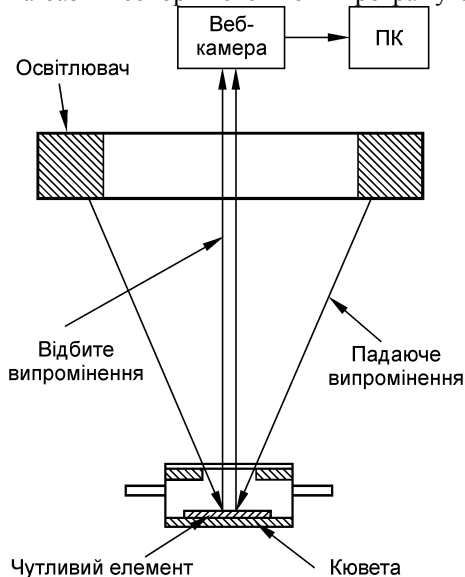


Рис. 1. Схематичне зображення оптичного модуля

Рис. 2. Зовнішній вигляд оптоелектронного колориметричного детектора аміаку

На рис. 2 наведено практичну реалізацію такого оптоелектронного сенсора, який складається з корпусу, світлодіодного освітлювача, вимірювальної кювети, регулятора інтенсивності освітлення, ПЗЗ-камери та кришки. Такий сенсор налаштований на реєстрацію випаровувань аміаку в навколишньому середовищі або його витоків з промислових об'єктів.

Для розрахунку *RGB*-компонент відгуку нами запропоновано так званий фазовий метод комп'ютерної обробки кольорового зображення зразка, заснований на понятті кольору як вектора, який дає змогу визначити кутове положення вектора кольору в тривимірному *RGB*-просторі [23]. Зазначимо, що в розробленій раніше методиці аналізу зображень реєструвалися тільки амплітудні значення *RGB*-компонент [20,21]. Однак на них впливають нерівномірність розподілу світлового потоку по поверхні досліджуваного зразка й апаратний шум, що визначається шумами веб-камери і зміною інтенсивності джерела світла. Іншими словами зміни інтенсивностей складових світлового потоку, відбитого від об'єкта, зазвичай варіюються, однак їх співвідношення, що визначає колір, залишається майже незмінним [23]. Згідно з цим розташування вектора кольору у тривимірному *RGB*-просторі визначається так:

$$\cos\alpha_R = \frac{R}{L}, \quad \cos\beta_G = \frac{G}{L}, \quad \cos\gamma_B = \frac{B}{L}, \quad L = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2}, \quad (4)$$

де *R*, *G*, *B* — амплітудні значення компонент вектора кольору; α_R , β_G , γ_B — кутове положення вектора кольору щодо осі відповідно *R*, *G*, *B*; *L* — абсолютне значення цього вектора. Розраховане кутове положення вектора кольору, що подане через косинуси відповідних кутів, вважатимемо в подальшому відгуком розглядуваного колориметричного сенсора.

Вказаний фазовий метод визначення кольору дозволив, з одного боку, значно поліпшити точність розрахунку сигналів колориметричного відгуку, а з іншого — понизити технічні вимоги до основних складових блоку: освітлювача та відеокамери, бо як шуми, так і нерівномірність освітлення не впливають на визначення кольору. Крім того, щоб усунути похибки, спричинені значною неоднорідністю поверхні використовуваних чутливих стрічок, застосовано режим оптичного усереднення шляхом розфокусування зображення, коли зразок спостерігався на відстані, що менша за фокусну. Розфокусування дало можливість усунути вплив крайових ефектів та оптично усереднити значення кольорових складових по поверхні зразка без додаткової програми фільтрації при обробці зображення.

Пари аміаку із різними концентраціями утворювались у разі змішування насичених парів із сухим повітрям з певним ступенем розведення. Сформована суміш прокачувалась через 2,5 мл вимірювальну герметичну кювету, де був розташований досліджуваний зразок. Концентрація



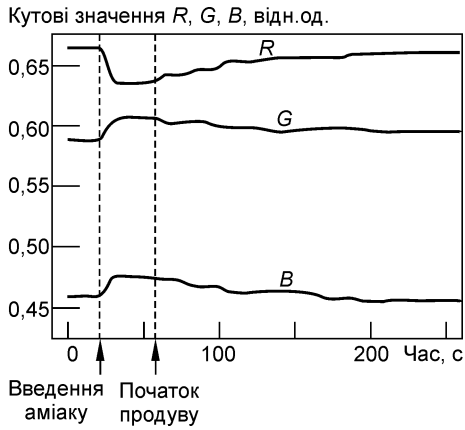


Рис. 3. Кінетика відгуку колориметричного стрічкового сенсора на пари аміаку: швидкий відгук за декілька секунд, та більш повільна релаксація за відновлення повітрям

розраховувалася за такою формулою:

$$C = \frac{P_H}{P_{\text{атм}}} \frac{V_H}{V} 10^6, \quad (5)$$

де C — концентрація аміаку в ppm; P_H — тиск насичених парів аміаку; $P_{\text{атм}}$ — атмосферний тиск (766 мм рт. ст.); V_H — об'єм проби з насиченими парами аміаку; V — об'єм, в якому розбавлялися пари (20 мл шприц).

Реєстрація кольорових зображень від досліджуваної сенсорної поверхні здійснювалася декілька разів: до введення парів аміаку, через 1 с, через 10 с після введення парів і далі через 2 хв після продуву сухим повітрям.

РЕЗУЛЬТАТИ

Для оптимізації тимчасових параметрів реєстрації відгуків розробленого колориметричного сенсора досліджено кінетику його відгуку на пари аміаку різної концентрації та наступної релаксації у разі відновлення (рис. 3). Дослідження кінетики виконувалось в інжекційному режи-

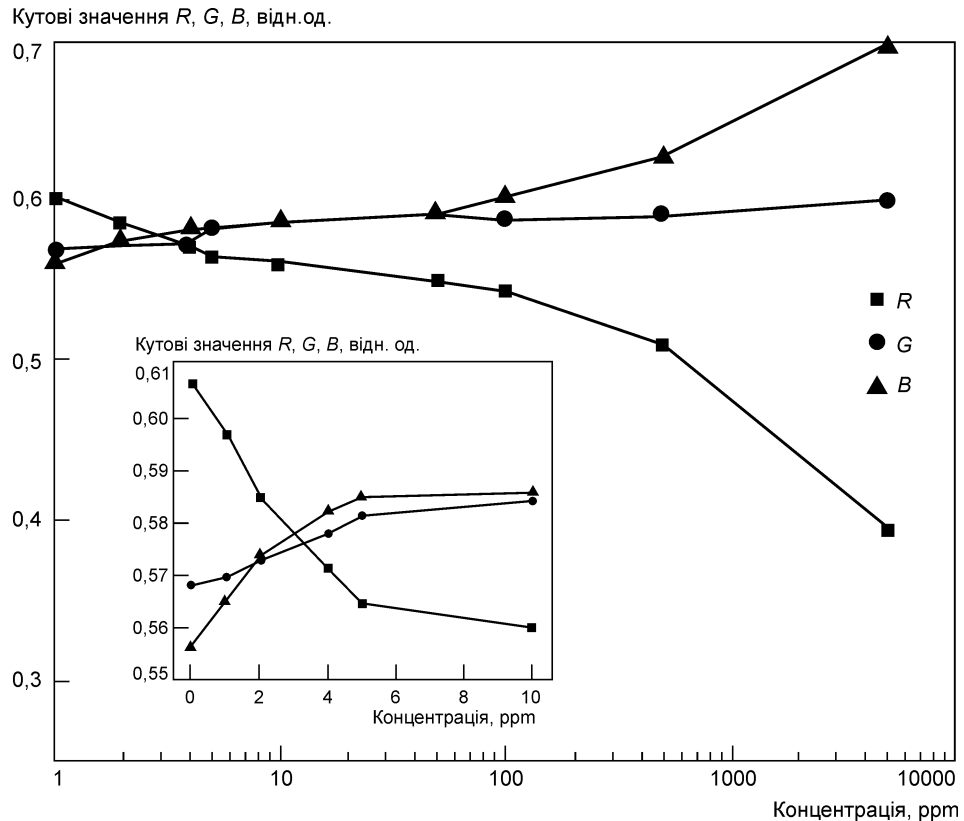


Рис. 4. Концентраційні залежності RGB -компонент відгуків. На вставці — початкові ділянки цих кривих за малих концентрацій аміаку

Рис. 5. Криві регенерації *RGB*-компонент відгуків після впливу парів аміаку різної концентрації

мі: пари аміаку заданої концентрації вводили в герметичну кювету, де був розташований сенсор. Вихідний патрубков кювети при цьому закривався і таким чином в кюветі підтримувалася фіксована концентрація протягом всього вимірювання.

Як видно із рис. 3, відгук досягав максимумального значення за концентрації аміаку 50 ppm за приблизно 4 с, при цьому релаксація відбувалася протягом 3—4 хв. Зазначимо, що за інших концентрацій аміаку час відгуку також становив одиниці секунд, проте релаксація вже в значній мірі залежала від концентрації: для малих концентрацій (менше 20 ppm) — 2—3 хв, та із збільшенням концентрації час відновлення сенсора збільшувався, досягаючи трьох діб для насичених парів аміаку. Таким чином, оптимальним моментом реєстрації відгуку розглядуваного колориметричного сенсора було обрано 10 с — момент після напуску парів у камеру.

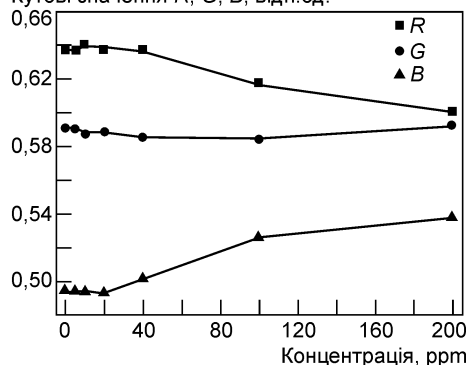
На рис. 4 наведені концентраційні характеристики відгуків на пари аміаку. Видно, що складова *R* у сигналі поступово зменшується у разі збільшення концентрації аміаку, а складові *G* та *B*, навпаки, зростають. Унаслідок цього колір зразка змінюється від жовтого у вихідному стані до темно-синього за концентрації насичених парів. Зазначимо, що мінімальна концентрація аміаку, яка може бути надійно визначена розробленим сенсором, є не гіршою ніж 0,1 ppm.

Досліджені також регенеративні властивості сенсора після впливу парів аміаку різної концентрації. На рис. 5 подано криві відтворюваності для кожної із *R*-, *G*-, *B*-компонент, які демонструють ступінь повернення вектора кольору стрічкового сенсора до вихідної базової лінії після введення парів аміаку та подальшого продуву чистим повітрям. Зазначимо, що початкова точка на всіх кривих відповідає вихідному стану стрічки до впливу на неї парів. Як бачимо, за малих концентрацій аміаку (до 20 ppm) відбувається практично повне відновлення чутливої стрічки сенсора, що дозволяє використовувати одну стрічку багаторазово. При зростанні концентрації ступінь відновлення дещо зменшується, тому для повторних вимірювань можна ввести відповідну поправку на зміну концентраційної чутливості сенсора, щоб використати стрічку кілька разів. Але кращим варіантом у випадку більш великих концентрацій аміаку є використання чутливих стрічок, як одноразового розхідного матеріалу, беручи до уваги його відносну дешевизну.

ВИСНОВКИ

Створено макет оптоелектронного блоку для детектування парів аміаку на базі стрічкового колориметричного сенсора із високоселективним бромкрезоловим хімічним індикатором. Досліджено чутливість блоку щодо визначення малих концентрацій аміаку та діапазону вимірюваних концентрацій, а також швидкодію та відтворюваність відгуків стрічкового сенсора. Показано, що розроблений пристрій дає можливість визначати концентрації аміаку щонайменше від 1 ppm (що в одиницях гранично допустимої концентрації у повітрі відповідає значенню 0,1 ГДК). Сенсори на основі бромкрезолового індикатора мають велику швидкодію відгуку (на рівні одиниць секунд), а також добру відновлюваність характеристик у широкому діапазоні концентрацій аміаку (від одиниць ppm до насичених парів). Крім того, за відносно малих концентрацій аміаку чутливі стрічки можуть використовуватися багаторазово.

Кутові значення *R*, *G*, *B*, відн.од.



Запропоновано методику вимірювання та аналізу *R*-, *G*-, *B*-складових зображення зразка, що нівелює нерівномірність освітлення та зменшує вплив оптичного та електричного шумів. Зважаючи на високу чутливість та швидкодію, розроблену оптоелектронну колориметричну систему в сполученні з хімічними сенсорами можна використовувати як блок реєстрації для течешукачів аміаку.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках комплексної науково-технічної програми «Сенсорні системи для медико-екологічних та промислово-технічних потреб».

**A.A. Vakhula, V.Yu. Khoruzhenko, A.L. Kukla, I.A. Samoylova,
O.V. Shulzhenko, P.A. Manorik**

OPTOELECTRONIC COLORIMETRIC AMMONIA SENSOR

The optoelectronic colorimetry system for detection of ammonia vapors using the chemical tape sensor based on the high-selective bromine cresol indicator has been developed. The system sensitivity as to determination of small concentrations of ammonia, the range of measured concentrations, as well as operating speed and reproducibility of responses has been investigated. The method of measurement and analysis of *R*, *G*, *B* components of the image of sensor surface is offered, which levels the nonuniformity of illumination and diminishes the influence of optical and electrical noises. Potentiality of the use of the developed colorimetry registration system as a component for ammonia leak detectors was shown.

Keywords: colorimetric analysis, *R*, *G*, *B* components, chemical tape sensor, bromine cresol indicator.

1. *Sberveglieri G.* Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors // *Sensors and Actuators. B.* — 1995. — **25**. — P. 103—109.
2. *Clifford P.K., Tuma D.T.* Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response // *Ibid.* — 1983. — **3**. — P. 233—254.
3. *New applications of tin oxide gas sensors. Intelligent sensor system for reliable monitoring of ammonia leakage / A. Jerger, H. Kohler, F. Becker, H.B. Keller // Ibid. B.* — 2002. — **81**. — P. 301—307.
4. *Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases / A.A. Tomchenko, G.P. Harmer, B.T. Marquis, J.W. Allen // Ibid.* — 2003. — **93**. — P. 126—134.
5. *Winqvist F., Spetz A., Lundstrom I.* Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor // *Anal. chem. acta.* — 1984. — **164**. — P. 127—138.
6. *Yamazoe N.* *Chemical Sensor Technology.* — Elsevier, 1991.
7. *Strike D.J., Meijerink M.G.H., Koudelka-Hep M.* Electronic noses — a mini review // *Fresn. J. Anal. Chem.* — 1999. — **364**. — P. 499—505.
8. *Hoy S., Willig R.* Results of continuous measurement of ammonia in the air of pig houses, using electrochemical sensors // *Monatshefte fur Veterinarmedizin.* — 1994. — **49**. — P. 37—41.
9. *Electrochemical response to H₂, O₂, CO₂ and NH₃ of a solid-state cell based on a cation- or anion-exchange membrane serving as a polymer electrolyte / N. Mayo, R. Harth, U. Mor, D. Marouani // Anal. chim. acta.* — 1995. — **310**, N 1. — P. 139—144.
10. *Lahdesmaki I., Lewenstam A., Ivaska A.* A polypyrrole-based amperometric ammonia sensor // *Talanta.* — 1996. — **43**. — P. 125—134.
11. *Тернер Э.* Биосенсоры: основные приложения. — М.: Мир, 1992. — 614 с.
12. *Timmer B., Olthuis W., van den Berg A.* Ammonia sensors and their applications — a review // *Sensors and Actuators. B.* — 2005. — **107**. — P. 667—677.
13. *Егоров А.А., Егоров М.А., Царева Ю.И.* Химические сенсоры: Классификация, принципы работы, области применения // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* — 2008. — **6**. — С. 55—60.
14. *ГОСТ Р 51712-2001.* Трубки индикаторные. Общие технические условия. — М.: Гостстандарт России, 2001. — 15 с.
15. *Barlet P.N., Ling-Chung K.* Conducting polymer gas sensors. Part 3 // *Sensors and Actuators” B.* — 1989. — **B20**. — P. 287—292.
16. *Kukla A.L., Shirshov Yu.M., Piletsky S.A.* Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films // *Ibid.* — 1996. — **37**, N 3. — P. 135—140.
17. *Бударин Л.И., Касаев К.С., Наумов В.Н.* Химические методы испытания изделий на герметичность. — Киев: Наук. думка, 1991. — 208 с.
18. *Химические методы контроля герметичности сварных изделий / Л.И. Бударин, П.В. Сучкова, З.А. Гаврилова, Ю.Н. Посыпайко // Автомат. сварка.* — 1984. — № 3. — С. 19—23.

19. *О современном состоянии и перспективах развития химических методов контроля герметичности* / А.В. Шульженко, Л.И. Бударин, Р.В. Сучкова и др. // *Диагностика и прогнозирование разрушения сварных конструкций*. — 1988. — Вып. 6. — С. 73—79.
20. *Багатоелементні аналізатори газових сумішей на основі ефектів інтерференційного забарвлення тонких плівок та поверхневого плазмонного резонансу* / В.Ю. Хоруженко, О.А. Вахула, О.Л. Кукла, К.В. Костюкевич та ін. // *Зб. наук. пр. за комплексною програмою НАН України «Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій»* / За ред. Г.В. Єльської, В.Д. Походенка. — Київ, 2006. — С. 77—87.
21. *Пат. України «Колірний інтерферометричний детектор речовини у пробі»* / В.Ю. Хоруженко, Ю.М. Ширшов, К.В. Костюкевич та ін. — 2003. — № 56652 А.
22. *Индикаторы* / Под ред. Э. Бишопы. — М.: Мир, 1976. — 1. — 496 с.
23. *Пат. України «Колориметричний детектор для аналізу компонентів газових і рідких сумішей»* / В.Ю. Хоруженко, О.А. Вахула, К.В. Костюкевич та ін. — 2008. — № 84899.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ

Отримано 05.04.2010