



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84899 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 21/25
G01J 3/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) КОЛОРИМЕТРИЧНИЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ АНАЛІЗУ КОМПОНЕНТІВ ГАЗОВИХ І РІДКИХ СУМІШЕЙ

1

(21) а200607880
(22) 14.07.2006
(24) 10.12.2008
(46) 10.12.2008, Бюл.№ 23, 2008 р.
(72) ХОРУЖЕНКО ВІТАЛІЙ ЮЛІАНОВИЧ, UA, ВА-
ХУЛА ОЛЕКСАНДР АНАТОЛІЙОВИЧ, UA, КОС-
ТЮКЕВИЧ КАТЕРИНА ВІКТОРІВНА, UA, КУКЛА
ОЛЕКСАНДР ЛЕОНІДОВИЧ, UA, САМОЙЛОВА
ІРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA, ХРИСТОСЕНКО
РОМАН ВАСИЛЬОВИЧ, UA
(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ.
В.Є.ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ, UA
(56) UA 56652 від 15.05.2003
US 6950545 від 27.09.2005
US 6975391 від 13.12.2005
US 6395561 від 28.05.2002
DE 10205775 від 24.07.2003
US 5262842 від 16.11.1993

2

US 5739910 від 14.04.1998
UA 46331 A від 15.05.2002
SU 1109602 від 23.08.1984
US 5563707 від 08.10.1996

(57) Колориметричний детектор для аналізу ком-
понентів газових і рідких сумішей, що складається
з послідовно встановлених освітлювальної систе-
ми з джерелом білого світла, чутливої оптичної
системи, що може змінювати колір під час взаємо-
дії з досліджуваною речовиною, і приймальної
системи, що містить кольорову цифрову відеока-
меру і блок обробки кольорового зображення, який
відрізняється тим, що освітлювальна система
містить блок, що дозволяє змінювати кут падіння
вхідного випромінювання, а блок обробки кольо-
рового зображення сконструйовано у вигляді ком-
п'ютерного вузла для визначення кутового поло-
ження вектора кольору в тривимірному RGB-
просторі.

Винахід відноситься до області розробки оп-
тоелектронних твердотільних сенсорних пристроїв
для реєстрації реакції взаємодії між чутливим ма-
теріалом і речовиною, що детектують. Принцип
роботи таких сенсорів заснований на використанні
оптичних явищ у тонких плівках, таких як: відбиття,
інтерференція, розсіяння, зміна кольору. Розгля-
нуті прилади дозволяють робити швидкий і еконо-
мічний моніторинг навколишнього середовища,
медичне тестування, а також аналізувати в реаль-
ному масштабі часу склад продуктів харчової, фа-
рмацевтичної промисловості і виробничих відхо-
дів.

Відомий колориметричний детектор для про-
ведення аналізів [United States Patent 6,395,561;
Polymeric assay film for direct colorimetric detection,
Charych Deborah et al., May 28, 2002;
G01N033/566; G01N033/544; G01N033/545;
G01N033/552; C12Q001/70]. Прилад містить під-
кладку з біліпідним шаром, що виявляє афінність
до досліджуваного аналіту. Робота сенсора для
прямого детектування аналітів заснована на вико-
ристанні змін у спектрі поглинання світла в моно-
молекулярних полімерних плівках при селектив-
ному зв'язуванні аналіту з плівкою. Для

детектування вихідного сигналу приладу викорис-
товується автоматизований спектрометр.

Істотним недоліком даного детектора є при-
ймальна система, що містить громіздке устатку-
вання і не забезпечує високої швидкості та розді-
льної здатності детектування. Крім того, сенсор
призначений винятково для детектування біомо-
лекулярної взаємодії.

Відомий тонкоплівковий оптичний детектор
речовини [DE 10205775; Determining zeta potential,
interfacial conductivity and reflectometric interference
spectroscopy data from sample, uses measurement
cell formed by coated slides, Zimmermann Ralf et al.,
24.07.2003; G01N21/45, G01N27/447, G01N21/41,
G01N27/447]. Шари досліджуваної речовини нано-
сять на підкладку і поміщають у проточну вимірю-
вальну комірку. Детектування фізичних, хімічних,
біологічних і біохімічних реакцій і взаємодій вико-
нується на основі даних відбивальної інтерферен-
ційної спектроскопії після опромінення зразка світ-
лом різної довжини хвилі. Для опромінення зразків
світлом різної довжини хвилі використовують пер-
естроюване джерело світла чи скануючий моно-
хроматор, а для аналізу спектру відбиття - спек-
трометр.

(13) C2

(11) 84899

(19) UA

Устаткування для здійснення даного методу є громіздким і існує необхідність у використанні оптичних фільтрів і інших периферійних деталей. Таким чином, прилад дозволяє детектувати широкий клас молекулярних взаємодій, однак його конструкція є складною, дорогою і не забезпечує високу швидкість і роздільну здатність детектування.

Відомий тонкоплівковий оптичний сенсор на основі виміру відбиття, що підсилено інтерференцією [US 5,563,707; Interference enhanced optical sensor for detecting chemical species, Prass Werner et al., October 8, 1996; G01B009/02]. Оптичний сенсор для детектування газових чи рідких хімічних речовин включає чутливий елемент, що має плоску підкладку, яка відбиває світло, й декілька прозорих плівок (органічних, неорганічних чи високополімерних), що сформовані на підкладці, які мають здатність адсорбувати досліджувані речовини чи взаємодіяти з ними. Детектування газових чи рідких хімічних речовин здійснюється на основі виміру змін у характеристиці відбиття світла чутливого елемента в результаті розбухання тонкої плівки і зміни її товщини і/або коефіцієнта заломлення. Здійснюється детектування за допомогою фотодетектору та порівняння основного й опорного сигналів.

Конструкція сенсора проста і дозволяє детектувати широкий клас речовин. Основним недоліком приладу є фотоелектричний метод виміру вихідного сигналу, що призводить до зниження швидкодії, роздільної здатності і точності детектування.

Найбільш близьким до колориметричного детектору, що заявляється можна вважати колірний інтерферометричний детектор речовини у пробі [UA 56652A, Колірний інтерферометричний детектор речовини в пробі, Хоруженко В.Ю. та ін., Заявл. 08.08.2002; Опубл. 15.05.2003, Бюл. №5, G01N21/25]. Колірний інтерферометричний детектор речовини в пробі містить джерело білого світла, чутливу оптичну систему, яка включає підкладку з відбиваючого світло матеріалу та нанесений на її поверхню чутливий шар визначеної природи і товщини, оптичні властивості якого змінюються в залежності від наявності цікавлячої нас речовини в середовищі, і приймальну систему, що містить кольорову цифрову відеокамеру і комп'ютерний блок обробки кольорового зображення. Детектор має просту, малогабаритну і легку у використанні конструкцію. Принцип роботи сенсора заснований на порівняльному аналізі кольорового зображення зразка, отриманого в результаті інтерференції білого світла на шарі чутливого матеріалу у відсутності аналізованої речовини та у момент взаємодії з ним. Інтерференційно забарвлене зображення записується за допомогою кольорової цифрової відеокамери в комп'ютерний блок, де здійснюється аналіз зміни амплітудних значень вектора кольору в тривимірному просторі RGB.

До недоліків детектора можна віднести наступні. Вихідними даними детектора є амплітудні значення RGB компонент колірного зображення зразка. Однак, на амплітудні значення RGB компонент впливають нерівномірність розподілу світлового

потoku по поверхні досліджуваного зразка й апаратний шум, що призводить до зниження точності приладу. Крім того, формування кольорового зображення досліджуваного зразка відбувається за допомогою відбитого світла, посиленого інтерференцією. Тому в приладі використовуються прозорі чутливі матеріали фіксованої товщини, які забезпечують інтерференційне забарвлення. Це викликає звуження класу чутливих матеріалів та детектованих речовин.

Таким чином, аналіз наведених сенсорів, які засновані на аналізі колірних характеристик чутливих елементів показує, що не існує приладу, у якому б оптимально сполучалися недорого, проста у виготовленні конструкція детектора і його універсальність з високою точністю методу реєстрації вихідного сигналу для швидкого детектування речовин у різних середовищах.

В основу винаходу, що заявляється, поставлена задача підвищення точності розпізнавання багатоконпонентної суміші речовин без ускладнення конструкції приладу і підвищення його вартості, а також розширення класу досліджуваних речовин за рахунок можливості розширення класу чутливих матеріалів.

Поставлена задача досягається тим, що колориметричний детектор для аналізу компонентів газових і рідких сумішей, що складає з освітлювальної системи з джерелом білого світла, чутливої оптичної системи, що може змінювати колір при взаємодії з досліджуваною речовиною і приймальної системи, що містить кольорову цифрову відеокамеру і блок обробки кольорового зображення, який відрізняється тим, що освітлювальна система містить блок, що дозволяє змінювати кут падіння вхідного випромінювання (Фіг.1), а блок обробки кольорового зображення сконструйовано у вигляді комп'ютерного вузла для визначення кутового положення вектора кольору в тривимірному RGB просторі.

Пропонований авторами прототипу спосіб реєстрації кольорового зображення чутливого елемента детектора в цифровому виді з подальшою математичною обробкою дає можливість з високою швидкістю, точністю та роздільною здатністю дозволяє визначити інтенсивність інтерференційного світлового сигналу, причому не тільки для однієї, а для трьох довжин хвиль одночасно, що забезпечує високу швидкість і точність розпізнавання речовини в пробі. У такому підході реєструють амплітудні значення RGB компонент.

Однак на амплітудні значення RGB компонент впливають нерівномірність розподілу світлового потоку по поверхні досліджуваного зразка й апаратний шум, що визначається шумами цифрової відеокамери і зміною інтенсивності джерела світла (при незмінному спектральному). У цьому випадку ми вимірюємо «забруднений» відгук на взаємодію досліджуваної речовини з чутливим елементом детектора, що призводить до невідтворності результатів, незважаючи на високу чутливість методики.

З метою усунення «забруднень» відгуку, у прийомну систему колориметричного детектора що заявляється включений комп'ютерний вузол

обробки кольорового зображення зразка, що дозволяє визначити кутові положення вектора кольору в тривимірному RGB просторі (Фіг.2):

$$\begin{aligned}\cos \alpha_R &= \frac{R}{L}; \\ \cos \beta_G &= \frac{G}{L}; \quad L = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2} \quad (1), \\ \cos \gamma_B &= \frac{B}{L};\end{aligned}$$

де $\cos \alpha_R$ - кутове положення вектора кольору щодо осі R, $\cos \beta_G$ - кутове положення вектора кольору щодо осі G, $\cos \gamma_B$ - кутове положення вектора кольору щодо осі B; R, G, B - амплітудні значення вектора кольору; L - абсолютне значення вектора кольору.

Таким чином колориметричний детектор, що заявляється дозволяє розрахувати і використовувати в якості вихідних даних приладу зміни кутового положення вектора кольору в тривимірному RGB просторі ($\cos \alpha_R$, $\cos \beta_G$, $\cos \gamma_B$), що забезпечує відтворюваність результатів і підвищує точність розпізнавання без ускладнення конструкції і підвищення вартості приладу. Освітлювальна система включає додатковий блок, якій дозволяє змінювати кут падіння вхідного випромінювання. Таке удосконалення дає можливість аналізувати як зміни інтерференційно забарвленого зображення в тонкоплівкових структурах при відбиванні (застосовуються прозорі чутливі матеріали на підкладці, що відбиває світло), так і зміни кольору датчиків з дифузійним розсіюванням (широкий клас матеріалів, що змінюють колір при взаємодії з досліджуваною речовиною). Таким чином конструкція детектора, що заявляється, приводить також до істотного розширення класу досліджуваних речовин за рахунок розширення класу чутливих матеріалів (тобто можлива різна конструкція чутливої системи).

Приклад.

Для ілюстрації переваг колориметричного детектора, що заявляється в якості чутливої оптичної системи було використано тонкоплівковий датчик, що може змінювати інтерференційний колір при взаємодії з газоподібними молекулами. Датчик складався з підкладки, що відбиває світло (полірований кремній) і нанесеного на її поверхню чутливого шару органічної речовини групи пористих сорбентів - каліксарена (терт-бутил-калікс[6]арен (C[6]A)) товщиною 250нм.

При захопленні каліксареном різних летких молекул його оптичні властивості змінюються порізно. У результаті такого процесу по-різному змінюється й інтерференційне забарвлення чутливої плівки. Далі відбувається телевізійне знімання кольорового зображення зразка й оцінка амплітудного значення і кутового положення вектора кольору в тривимірному RGB просторі.

У нашому експерименті плівка каліксарену була під впливом повітря навколишнього середовища та освітлювалася за допомогою ручного ліхтарика. Фіксували зміну кольору плівки з часом (зміни зв'язані з розрядом батарейки) і розрахову-

вали амплітудні і кутові значення RGB компонент вектора кольору.

Результати експерименту представлені на Фіг.3. Видно, що кутові значення RGB більш стабільні в часі, а невеликі зміни величин (1-3%) можуть бути викликані спектральними змінами нитки накаливання лампи ліхтарика при зміні напруги на батарейці. Амплітудні значення RGB компонент вектора кольору істотно змінюються в часі (12-20%), що скоріше усього викликане зміною інтенсивності освітленості з часом і шумами цифрової відеокамери.

Таким чином, колориметричний детектор, що заявляється, гарантує відтворюваність результатів експерименту та підвищує точність розпізнавання досліджуваної речовини.

На Фіг.1 - приведена блок-схема колориметричного детектора для аналізу компонентів газових і рідких сумішей, що заявляється, де 1 - джерело білого світла; 2 - блок, що дозволяє змінювати кут падіння вхідного випромінювання; 3 - чутливий елемент детектора, що має здатність змінювати колір при взаємодії з досліджуваною речовиною; 4 - кольорова цифрова відеокамера; 5 - комп'ютерний блок обробки кольорового зображення, що дає можливість визначати дані кутового положення вектора кольору в тривимірному RGB просторі.

На Фіг.2 - показане графічне зображення вектора кольору (L) у тривимірному RGB просторі, а також значення кутового положення вектора кольору ($\cos \alpha_R$, $\cos \beta_G$, $\cos \gamma_B$), що розраховуються і є вихідними даними для колориметричного детектора.

На Фіг.3 - представлені графіки зміни амплітудних (а) і кутових (б) значень RGB компонент з часом під дією випромінювання ручного ліхтарика (зміни зв'язані з розрядом батарейки) для плівки тертбутильного каліксарена C[6]A (товщина 250нм) на повітрі. Видно, що використання у якості вихідної характеристики детектора значень кутових положень вектора кольору в RGB просторі у порівнянні з амплітудними значеннями дає значно більш стабільні в часі результати.

Робота колориметричного детектора для аналізу компонентів газових і рідких сумішей, що заявляється у винаході заснована на фіксації зміни кольору чутливого елемента під впливом молекул досліджуваної речовини.

Наприклад, в інтерференційних чутливих елементах використовується принцип порівняння сигналів, отриманих у результаті інтерференції білого світла на тонкому шарі чутливого матеріалу у відсутності аналізованої речовини та у момент взаємодії з ним [Шишловский А.А. Прикладная физическая оптика. -М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. -822с.; Аззам Р., Башара Н. Эллисометрия и поляризованный свет. -М.: Мир, 1981. -583с.; Sandercock J. Film thickness monitor based on white light interference. Phys. E: Sci.Instrum. 16(1983), 866-870].

У чутливих елементах з дифузійним розсіюванням використовуються оптично та електрооптично активні матеріали, що мають здатність змінювати колір у присутності досліджуваної

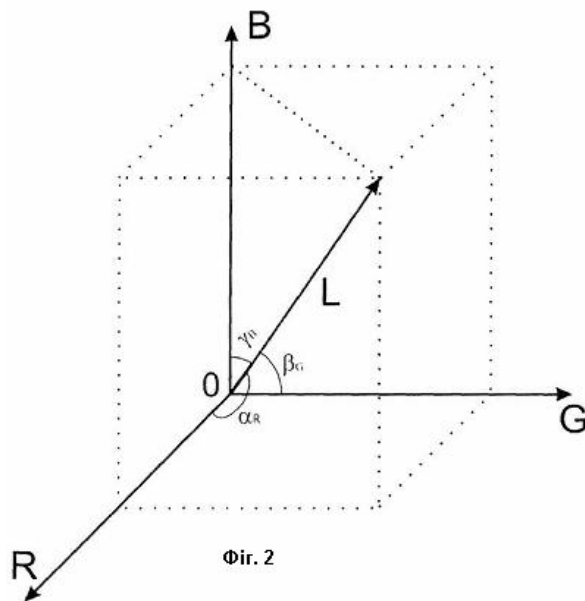
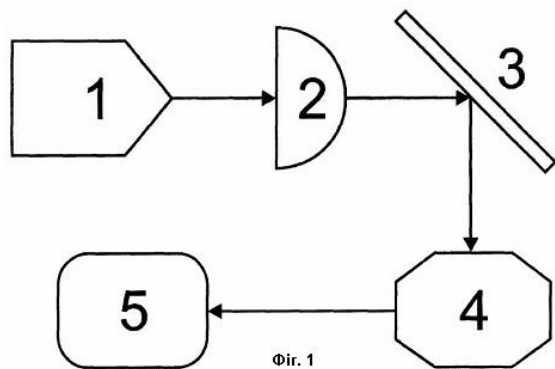
речовини [K.J.Albert, N.S.Levis, C.L.Schauer, G.A.Soltzing, S.E.Stitzel, T.P.Vaid, D.R.Walt Cross-reactive chemical sensor arrays Chem.Rev. 2000, 100, 2595-2626; H.Hu, M.Trejo, M.E.Nicho, J.M.Saniger, A.Garcia-Valenzuela Adsorption kinetics of optochemical NH₃ gas sensing with semiconductor polianiline films Sensors and Actuators B Vol.82 (2002) 14-23; N.A. Rakow, K.S. Suslick, A colorimetric nose: "smell-seeing", From Artificial Chemical Sensing: Olfaction and the Electronic Nose, Stetter, J.R.; Pensrose, W.R., eds. Electrochem. Soc: Pennington, NJ, 2001, pp.8-14].

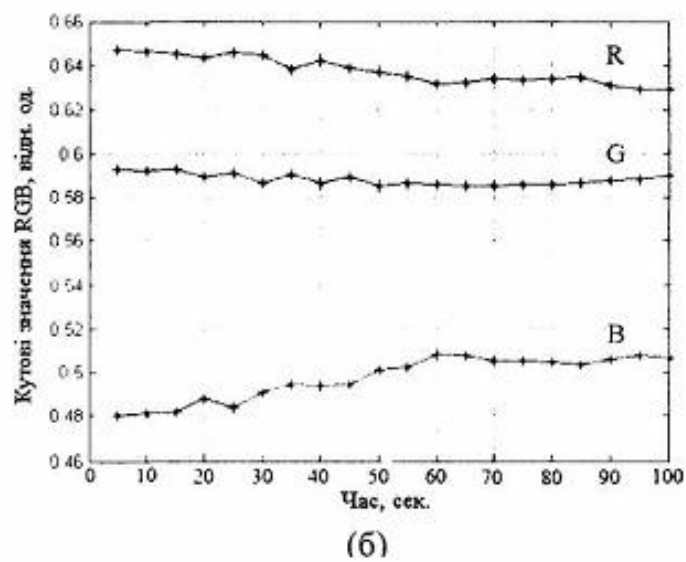
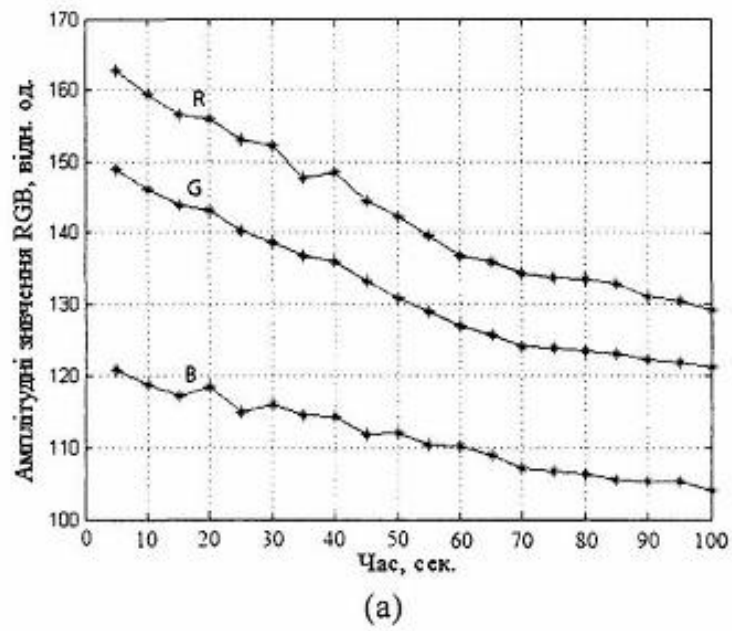
В якості чутливих матеріалів у колориметричному детекторі, що заявляється можуть бути використані: полімери (Polymer Surfaces and Interfaces, edited by W.J. Feast and H.S. Munro, John Wiley and Sons, NY, 1987, 453p.), каліксарени [Химия комплексов «гость-хозяин»: синтез, структуры и применение, под редакцией Ф. Феттле и Э. Вебера. - М.: Мир, 1988. -527с.], організовані структури органічного [Ulman A. An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly. - San

Diego, CA: Academic Press, 1991. -352p.] і неорганічного [Успехи химии координационных соединений. -Киев: Наукова Думка, 1975. -284с.] походження. Для нанесення чутливих шарів застосовуються різні методики: напилювання, осадження, центрифугування, хімія самоорганізації.

Кольорове зображення чутливого елемента датчика записується за допомогою кольорової цифрової відеокамери в комп'ютерний блок обробки зображення. Далі, ґрунтуючись на трикомпонентній теорії кольорового зору [Шмаков П.В. Основы цветного и объемного телевидения. - М.: Советское радио, 1954. -303с.] і використовуючи математичну обробку даних по спеціально розробленому авторами алгоритму, робиться аналіз зміни даних кутового положення вектора кольору в тривимірному RGB просторі.

Отримані дані в сполученні з методом розпізнавання образів [Р. Каллан. Основы концепции нейронных сетей. - М.: Издательский дом "Вильямс", 2003] дозволяють ідентифікувати речовину в пробі.





Фіг. 3