

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної та біомедичної інженерії
(повна назва)

Кафедра Мікроелектроніки, електронних приладів та пристроїв
(повна назва)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
Пояснювальна записка

Рівень вищої освіти другий (магістерський)

Дослідження нанотехнологічного оптичного пристрою для визначення

органічних речовин у рідких середовищах

(тема)

Виконав:

студент 2 курсу, групи МНПМ-22-1

Логунов В.С.

(прізвище, ініціали)

Спеціальність 153 Мікро- та наносистемна
техніка

(код і повна назва спеціальності)

Тип програми освітньо-професійна

Освітня програма Мікро- та наноелектронні
прилади і пристрої

(повна назва освітньої програми)

Керівник Грицунов О.В.

(посада, прізвище, ініціали)

Допускається до захисту

Зав. кафедри

Бондаренко І.М.

(прізвище, ініціали)

2023 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної та біомедичної інженерії

Кафедра Мікроелектроніки, електронних приладів та пристроїв

Рівень вищої освіти другий (магістерський)

Спеціальність 153 Мікро- та наносистемна техніка
(код і повна назва)

Тип програми освітньо-професійна

Освітня програма Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри _____
(підпис)

« ____ » _____ 2023 р.

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

студенту Логунову Володимирі Сергійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи « Дослідження нанотехнологічного оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах

затверджена наказом університету від 20 11 2023 р. № 1368 Ст

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії 02 01 2024 р.

3. Вихідні дані до роботи Розробити та дослідити нанотехнологічний оптичний пристрій на основі квантових точок, пристрій має бути автоматизованим, мати невеликі габаритні розміри, аналіз проводиться оптичним методом з низькою межею кількісного визначення органічної речовини у водному розчині, за результатами роботи сформувані рекомендації до оптичного пристрою

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі _____

1. Аналіз сучасних аналітичних методів та засобів контролю рідких об'єктів

2. Фізичне та математична моделювання процесів в оптичному пристрої під час аналізу

3. Розробка та дослідження нанотехнологічного оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах


5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій (п. 5 включається до завдання за рішенням випускової кафедри)


Слайди: 21 одиниць

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів роботи	Терміни виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналітичний огляд	25.11.23	
2	Аналіз фізичної та математичної моделі	30.11.23	
3	Розробка та дослідження оптичного пристрою	05.12.23	
4	Пояснювальна записка	30.12.23	

Дата видачі завдання 21 листопада 2023 р.

Студент 
(підпис)

Керівник роботи 
(підпис) проф. Грицунов О.В.
(посада, прізвище, ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: 69 сторінок, 23 рисунка, 6 додатків, 31 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: АНАЛІТ, ЕЛЕКТРОД РОБОЧИЙ, ЕЛЕКТРОД ДОПОМІЖНИЙ, КВАНТОВА ТОЧКА, КОМІРКА ДВОХЕЛЕКТРОДНА, ПОМНОЖУВАЧ ФОТОЕЛЕКТРОННИЙ, ПРИСТРІЙ ОПТИЧНИЙ НАНОТЕХНОЛОГІЧНИЙ

Тема кваліфікаційної роботи – дослідження нанотехнологічного оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах.

Метою науково-дослідної роботи є розробка та дослідження оптичного нанотехнологічного оптичного пристрою, автоматизація процесу аналізу та зниження межі визначення аналізу органічних речовин у рідких середовищах.

Об'єкт дослідження – процеси у напівпровідникових квантово-розмірних структурах двохелектродної комірки оптичного сенсора при взаємодії з органічними сполуками під час аналізу, що супроводжуються протіканням електричного струму та випромінюванням оптичного аналітичного сигналу.

Предмет дослідження – нанотехнологічний оптичний пристрій для визначення органічних речовин у рідких середовищах.

Методи дослідження: теоретичні дослідження роботи базуються на математичному моделюванні компонентів оптичного пристрою з використанням апарату теорії вимірювань. Дослідження оптичних та електрохімічних властивостей зразків, обробка даних проводилися з використанням сучасних оптичних методів та електрохімії, апробованих методик та сучасного оптичного, електрохімічного та нанотехнологічного обладнання. Статистична обробка експериментальних результатів базується на використанні регресійного аналізу та побудові на його основі градувального графіку.

ABSTRACT

Explanatory note to the qualification work: 69 pages, 23 figures, 6 appendix, 29 sources.

KEY WORDS: ANALYTE, WORKING ELECTRODE, AUXILIARY ELECTRODE, QUANTUM DOT, DOUBLE ELECTRODE CELL, PHOTOELECTRON MULTIPLIER, OPTICAL NANOTECHNOLOGICAL DEVICE

The topic of the qualification work is research of the nanotechnological optical device for the organic substances detection in liquid media.

The purpose of the research work is the development and research of an optical nanotechnological optical device, the automation of the analysis process and the reduction of the detection limit of the analysis of organic substances in liquid media.

The object of research is the processes in the semiconductor quantum-dimensional structures of the two-electrode cell of the optical sensor during interaction with organic compounds during analysis, which are accompanied by the flow of an electric current and the emission of an optical analytical signal.

The subject of research is a nanotechnological optical device for the organic substances detection in liquid media.

Research methods: theoretical studies of the work are based on mathematical modeling of optical device components using the apparatus of measurement theory. Research of optical and electrochemical properties of samples, data processing was carried out using modern optical methods and electrochemistry, proven methods and modern optical, electrochemical and nanotechnological equipment. Statistical processing of experimental results is based on the use of regression analysis and the construction of a graduation graph based on it.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	7
ВСТУП.....	8
1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ РІДКИХ ОБ'ЄКТІВ.....	10
1.1 Техногенні органічні сполуки їх властивості.....	10
1.2 Аналіз методів та засобів контролю органічних речовин у водних зразках.....	11
1.3 Квантові точки та їх оптичні властивості і характеристики.....	18
2. ФІЗИЧНЕ ТА МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ В ОПТИЧНОМУ ПРИСТРОЇ ПІД ЧАС АНАЛІЗУ.....	24
2.1 Фізичні процеси у оптичному пристрої під час аналізу.....	24
2.2 Математичне моделювання процесів в оптичному пристрої під час аналізу.....	29
3. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЧНОГО ОПТИЧНОГО ПРИСТРОЮ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	45
3.1 Розробка структурної схеми нанотехнологічного оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах.....	45
3.2. Розробка конструкції та дослідження двохелектродної на основі квантових точок.....	52
ВИСНОВКИ.....	64
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	66
ДОДАТКИ.....	70

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

НОМО – вища заповнена молекулярна орбіталь;

ЛУМО – нижча незаповнена молекулярна орбіталь;

А – аналіт;

АЦП – аналого-цифровий перетворювач;

БП – 3,4-бензопірен;

ГГ – градуювальник графік;

ДЕ – допоміжний електрод;

ДЖ – джерело живлення;

ЕП – електрод порівняння;

ЕХ – електрохімія;

ЕХЛ – електрохемілюмінесценція;

КТ – квантові точки;

ЛБ – Ленгмюра-Блоджет;

МВ – межа виявлення;

МКВ – межа кількісного визначення;

ПАВ – поліциклічні ароматичні вуглеводні;

ПК – персональний комп'ютер;

ПСН – перетворювач струм-напруга;

РЕ – робочий електрод;

ФЕП – фотоелектронний помножувач.

ВСТУП

На сьогоднішній день склалася напружена ситуація із забезпеченням населення України доброякісною питною водою. Основним критерієм якості питної води є її вплив на здоров'ї людини. Нешкідливість води забезпечується відсутністю в ній токсичних і канцерогенних органічних домішок антропогенного і техногенного походження.

Однією з причин незадовільної якості питної води є масивне забруднення поверхневих водоймищ – основних джерел питного водопостачання у зв'язку із викидом в них у великих кількостях неочищених і недосить очищених промислових, господарчо-побутових і сільськогосподарських стічних вод, стічних і талих вод з полів, територій сіл і міст. Вода більшості поверхневих джерел водопостачання України характеризується помірним і високим рівнем забруднення. Пріоритетними забруднювачами впродовж багатьох років залишаються органічні речовини: нафтопродукти, феноли, важкі метали та канцерогенні сполуки. Саме їх онкологи вважають винними у поразенні організму багатьма видами раку.

Використання сучасних високоточних аналітичних методів, систем та технологій в екології та санепідемології дає змогу суттєво підвищити якість проведення лабораторного аналізу, діагностики та попередження захворювань за рахунок надання додаткової, розширеної інформації щодо наявності у зразку аналітів.

Істотними проблемами методів та пристроїв є висока межа визначення аналіту, що обмежує можливість їх використання для визначення надмалих концентрацій речовин у рідинах, складність та тривалість аналізу.

Наведене вказує на необхідність та доцільність удосконалення існуючих та розробки нових ефективних методів і систем визначення органічних сполук у водних об'єктах навколишнього середовища, що сприятиме своєчасному визначенню у довкіллі. Приймаючи до уваги успіх і у використанні нанотехнологій та наноматеріалів у різних сучасних напрямках людської діяльності, доцільно проводити розробку оптичних методів та систем,

використовуючи досягнення у галузі нанотехнологій. Використання наноматеріалів як детекторних елементів в аналітиці та приладобудуванні дозволяє підвищити чутливість та селективність аналітичних методів та мініатюризувати аналітичні пристрої. Таким чином, розробка та дослідження оптичного сенсору є актуальним науковим завданням для екології, біомедицини та суміжних областей, що визначило напрямок наукового дослідження.

В роботі запропоновано оптичний сенсор на основі детекторних елементів – сферичних напівпровідникових квантових точок для визначення органічних сполук у водному середовищі.

1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ АНАЛІТИЧНИХ МЕТОДІВ ТА ЗАСОБІВ КОНТРОЛЮ РІДКИХ ОБ'ЄКТІВ

У розділі наведено обґрунтування вибору теми кваліфікаційної роботи, аналізується важливість розробки засобів моніторингу вод навколишнього середовища з екологічних та медичних аспектів, аналітично розглядаються існуючі методи та засоби контролю водних зразків, аналогічні конструкції обладнання та системи для хімічного аналізу і принципи їх побудови, формується актуальність роботи, її практична цінність і проблеми на основі аналізу останніх наукових публікацій.

1.1 Техногенні органічні сполуки їх властивості

Органічні сполуки класу поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) є одними з найнебезпечніших для водних екосистем. Найбільшими джерелами цих речовин є нафтопродукти, а можливими способами утворення ПАВ є процеси горіння та хімічні реакції під впливом високих температур. ПАВ хімічноактивні, здатні накопичуватися в навколишньому середовищі і в живих організмах, мають виражену канцерогенну і мутагенну дію на біологічні клітини і системи, що може проявлятися в організмі і в наступних поколіннях.

Шість ПАВ включено до групи пріоритетних органічних забруднювачів для питної води: 3,4-бензопірен (БП) і 3,4-бензофлуорантен (сильні канцерогени), 1,12-бензоперилен і 2,3-о-феніленпірен (слабкі канцерогени), не канцерогени, але токсичні вуглеводні: флуорантен і 11,12-бензофлуорантен [1]. Згідно з європейськими стандартами питної води, сумарна концентрація вище зазначених вуглеводнів не повинна перевищувати 0,2 мкг/л.

Найчастіше для визначення даного класу речовин застосовують оптичні методи аналізу, з таблиці 1.1 бачимо, що довжини хвиль поглинання та випромінювання ПАВ знаходяться у фіолетовій та синій області спектра, де

оптичні реєстратори не є найчутливішими, за рахунок чого збільшується межа виявлення/визначення та зменшується чутливість аналізу.

Таблиця 1.1 – Спектральні характеристики деяких органічних речовин

Представник ПАВ	Максимум поглинання, λ_{abs} , нм	Максимум люмінесценції λ_{lum} , нм
Пірен	331	384
Фенантрен	248	365
Флуорантен	284	454
Антрацен	248	395
Хризен	262	377
3,4-бензпірен	378	400
1,2-бензантрацен	284	385
Бензо[<i>c</i>]фенантрен	275	390
Бензо[<i>b</i>]флуорантен	295	426
Бензо[<i>j</i>]флуорантен	313	498
Бензо[<i>g,h,j</i>]перилен	295	415
Метилхолантрен	291	414
Дибенз[<i>a,h</i>]антрацен	280	380

1.2 Аналіз методів та засобів контролю органічних речовин у водних зразках

Селективність і специфічність, низька межа виявлення (МВ) і межа кількісного визначення (МКВ), висока прецизійність, точність, збіжність і відтворюваність є основними вимогами до кількісних аналітичних методів моніторингу водних об'єктів господарсько-питного та промислового призначення і є їх валідаційними характеристиками [2].

Для кількісних аналітичних методів рекомендується виражати загальну відносну невизначеність аналітичних результатів у відсотках як односторонній відносний довірчий інтервал 2,5% для рівня ймовірності 95%.

Для обґрунтування мети і задач даної роботи

необхідно розглянути відомі аналітичні засоби і методи кількісного визначення канцерогенів з точки зору їх властивостей, МКВ, селективності, тривалості пробопідготовки та аналізу, кількості витратних матеріалів та складності приладів.

Порівняємо методи кількісного аналізу органічних речовин у водних зразках з точки зору їх аналітичних та метрологічних властивостей (табл. 1.2).

Діапазон фонових концентрацій ПАВ накладає певні обмеження на методи кількісного аналізу. При кількісному визначенні дуже низьких концентрацій ПАВ ці методи повинні мати низьку МКВ (близько нг/л), оскільки гранично-допустима концентрація, наприклад, БП для питної води становить 5 нг/л. Для того, щоб вимірювати велику кількість структурно подібних органічних речовин метод аналізу повинен мати високу селективність, а лабораторне обладнання – високу роздільну здатність [3].

Таблиця 1.2 – Аналітичні методи визначення органічних речовин

Назва методу	Обладнання та реагенти	МКВ, г/л	Тривалість аналізу	Недоліки методу
Хроматографія	Хроматограф, хроматографічна колонка, елюент, сорбент	$\sim 10^{-3} \div 10^{-7}$	~ 3 год	Складність, трудосмість
Оптичний (спектральний)	Спектрофотометр, кювета, розчинник, монохроматор, пристрій реєстрації оптичного сигналу, лумінофор-реагент (детектор)	$\sim 10^{-3} \div 10^{-6}$	~ 1 год	Недостатня селективність, нестабільність характеристик, «вицвітання» лумінофору
Імуно-хімічний метод	Імуно-ферментний аналізатор, антитіла, антиген	$\sim 0,9$	~ 3 год	Трудосмість, тривалість пробопідготовки та аналізу, невисока чутливість, висока МКВ
Вольтамперометрія	Потенціостат, електроди, комірка, графобудівник або ПК, фоновий електроліт	$\sim 10^{-2} \div 10^{-5}$	~ 1 год	Висока МКВ, швидке забруднення поверхні електродів нерозчинними продуктами електродної реакції
Хромато-мас-спектрометричні	Мас-спектрометр	$\sim 10^{-2} \div 10^{-9}$	$\sim 1 \div 3$ год	Неможливість роботи з речовинами, які неможна перевести в пари, тривала пробопідготовка, необхідність підбору умов до кожного зразку
Біологічний	Детектор, біотест	$\sim 0,7$	3÷30 діб	Тривалість, висока МВ та МКВ, низькі чутливість та низька селективність

Прототипом оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах, що розробляється у даній роботі можна вважати систему для електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень та аналізу ЕЛАН-3d (рис. 1.1), який використовує явище ЕХЛ для визначення хімічних речовин у розчинах. Аналізатор ЕЛАН-3d розроблений у Харківському національному університеті радіоелектроніки авторським колективом під керівництвом д.ф.-м.н., професора М.М. Рожицького [4], аналізатор реалізує методи прямого та непрямого визначення речовин при аналоговій реєстрації сигналу з МВ до 10^{-9} моль/л.

Комплекс дозволяє проводити ЕХЛ та електрохімічний аналіз розчинів неорганічних та органічних сполук, а також дослідження ЕХЛ з використанням основних електрохімічних методів.

ЕЛАН-3d складається з трьох основних модулів: модуль управління електрохімічними та оптичними вимірюваннями; персональний комп'ютер і плата введення-виведення інформації Advantech PCI-1711.

Управління комплексом ЕЛАН-3d виконується з персонального комп'ютеру за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення і розташованої на PCI шині плати введення-виведення інформації PCI-1711 серії PC-LabCard Advantech Co, Ltd [5]. Плати збору даних широко використовуються для автоматизації промислового та лабораторного обладнання, введення і виведення цифрової та аналогової інформації, управління різними процесами та обладнанням. Плати підключаються до модуля управління за допомогою інтерфейсного кабелю.

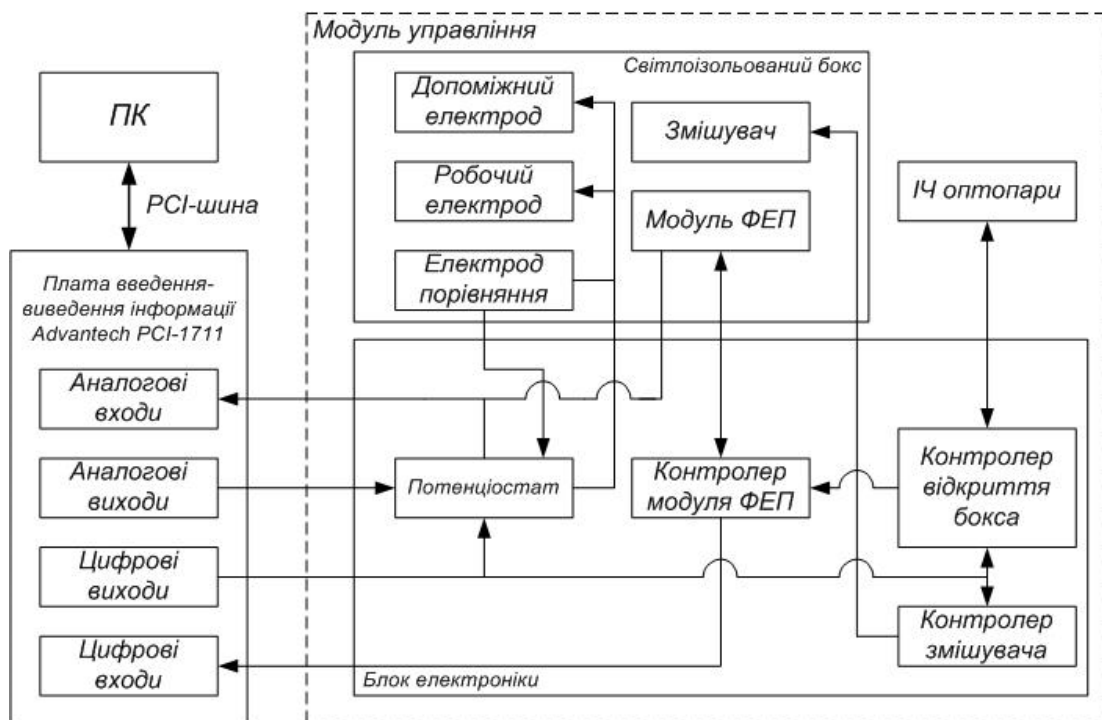


Рисунок 1.1 – Структурна схема ЕХЛ комплексу ЕЛАН-3d

Структурна організація комплексу ґрунтується на необхідності забезпечення функцій для проведення ЕХ та ЕХЛ досліджень:

потенціостатування триелектродної комірки, одночасного вимірювання емісії фотонів і струму, що протікає через робочий електрод (РЕ), з прив'язкою до сигналу збудження (потенціал РЕ відносно потенціалу розчину).

Крім цього, додатково для забезпечення більшої функціональності приладу є можливість відключення допоміжного електрода (ДЕ) і електрода порівняння (ЕП). Вимкнення ДЕ дозволяє вимірювати рівноважний потенціал РЕ. Можливість відключення ЕП дозволяє знизити ризик виходу з експлуатації електроніки потенціостата під дією статичної електрики, оскільки ЕП підключений до підсилювача з високим імпедансом. Ця ситуація може виникнути під час проведення маніпуляцій з ЕХ коміркою, таких як заміна електродів чи розчину, додавання реагентів, тощо.

Оптичний сигнал у системі реєструється модулем фотоелектронного помножувача (ФЕП) Hamamatsu H5784-20 з робочим діапазоном довжин хвиль 300нм - 920 нм. Перевагами якого є висока чутливість, мініатюрні розміри, низька споживча потужність, наявність інтегрованого джерела високовольтного живлення і перетворювача фотострум-напруга. Через чутливість до зовнішнього опромінення у модулі ФЕП передбачено функції захисту помножувача від режиму використання без світлонепроникної кришки боксу (рис. 1.2), що реалізовано оптичними датчиками, які вимикають модуль ФЕП під час відкриття боксу. Додатково модуль ФЕП обладнаний захисним пелюстковим затвором, що дозволяє закривати фотокатод помножувача для захисту від можливої деструктивної дії зовнішнього світла, коли фотоприймач не експлуатується. Це також дозволяє проводити контроль темного струму ФЕП без необхідності вилучення зразка зі світлонепроникного боксу та є важливою функцією контролю характеристик роботи модуля ФЕП.

До основних технічних характеристик ЕЛАН-3d слід віднести можливість роботи з триелектродною ЕХ- чи ЕХЛ-коміркою, здійснення поляризації допоміжного електрода в діапазоні ± 10 В струмом до 10 мА, при цьому забезпечується дискретизація зміни потенціалу 1 мВ. Використання чутливих операційних підсилювачів з МОН-транзисторами на вході забезпечує

вимірювання аналітичного струмового сигналу, що проходить через комірку від 1 пА. Це дозволяє здійснювати високоточне потенціостатування комірки, що важливо у дотриманні відповідності аналітичної техніки до обраних ЕХ- та ЕХЛ-методик. Використання модуля ФЕП з токовою схемою реєстрації оптичного сигналу з інтегрованим пікоамперним операційним підсилювачем для перетворення фотострум-напруга і наявність схеми управління вбудованим джерелом високовольтного живлення дозволяє проводити дослідження оптичного сигналу з динамічним діапазоном до 7 порядків величини (70 дБ), при цьому фото значення 78 мА/Вт за 680 нм. Це дозволяє досліджувати широкий спектр аналітичних реакцій, як з високими, так і зі слабкими рівнями випромінювання аналітичного оптичного сигналу.



Рисунок 1.2 – Зовнішній вигляд комплексу ЕЛАН-3d

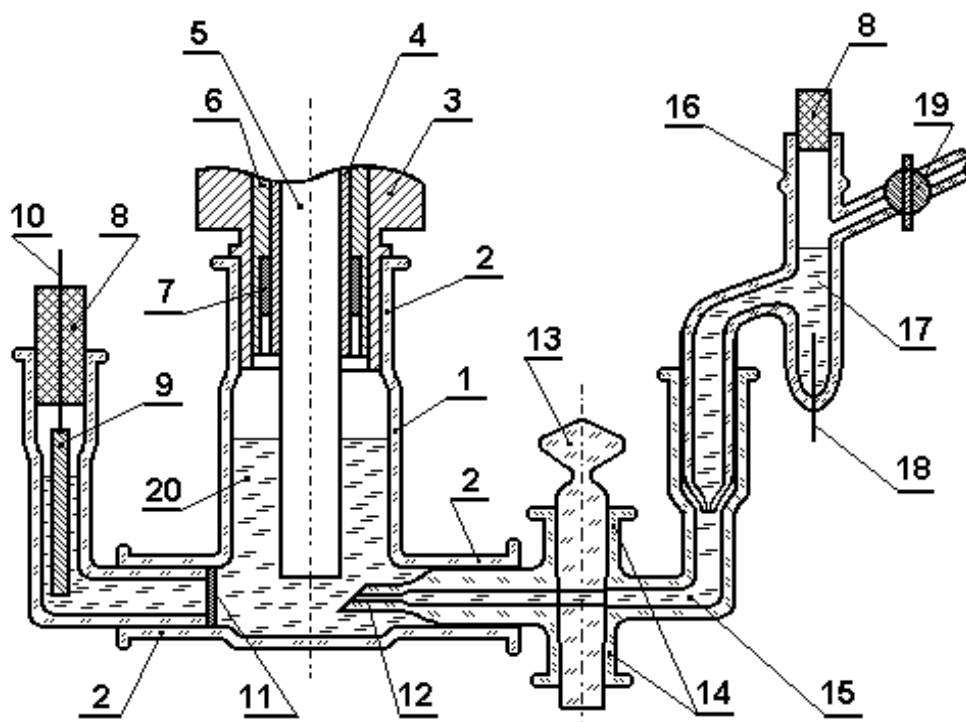
Програмне забезпечення комплексу ЕЛАН-3d реалізує ЕХ та ЕХЛ дослідження та аналіз методом циклічної вольтамперометрії, тобто потенціал РЕ лінійно змінюється з початкового значення до потенціалу реверсу (анодного або катодного), а потім повертається з певною швидкістю розгортки. Швидкість розгортки потенціалу може досягати 10 В/с, при цьому крок зміни потенціалу становить 1,24 мВ. Залежно від потреби, розгортка може

здійснюватися в один бік (анодний або катодний) від початкового значення (половина циклу), або в обидві сторони (повний цикл). Кількість циклів при цьому обмежена значенням 1000, практично є достатньою для реальних задач. Для зручності використання програма розгортки графічно відображається у вікні налаштування параметрів експерименту.

Комірки, що використовуються для дослідження ЕХЛ, повинні задовольняти низку вимог. По-перше, комірку необхідно виготовляти з оптично прозорого матеріалу (скло, кварц), хімічно інертного до дії розчинників, що використовуються. По-друге, функціональні особливості комірки визначають конструкцію електродної системи. Геометрія електродів та співвідношення між їхніми площами суттєво впливають на параметри ЕХЛ. Використовують різноманітні конфігурації робочих та допоміжних електродів – штир, диск, кільце, спіраль, сітки, плівки, поверхні другого порядку.

Матеріал електродів слід відбирати за: а) високою електропровідністю; б) електрохімічною інертністю – відсутність розчинення та корозії в електроліті в області редокс-потенціалів електрохемілюмінофора (особливо в анодних процесах); в) електрохімічною оборотністю – залежність потенціалу електрода від відношення концентрації нейтральних та іонних форм електрохемілюмінофора повинна підпорядковуватися рівнянню Нернста. Найкращі результати отримують з електродами з благородних металів – Pt, Au. Часто використовують скловуглець та напівпровідники, у тому числі світлочутливі матеріали.

Комірка комплексу ЕЛАН-3d (рис. 1.3) призначена для вимірювань у режимах вольтамперометрії з дисковим електродом, що обертається та нерухомими електродами. Комірка кріпиться в кюветному модулі та використовується спільно з електронно-механічним модулем обертання та програматором ЕХП-3, утворюючи основний варіант комплексу.



1 – скляний корпус (об'єм 15 см³); 2 – конічні шліфові муфти; 3 – посадковий конус вузла обертання; 4 – патрон кріплення вузла дискового електроду; 5 – вузол ДЕ (К); 6 – направляюча втулка; 7,8 – фторопластова ущільнююча прокладка та пробки; 9 – допоміжний електрод (пластина з Pt); 10 – електричний контакт підключення електрода 9 до програматора ЕХП-3; 11 – перегородка (пориста мембрана); 12 – капіляр Лугіна-Габера з краном 13 в конічних шліфових муфтах 14; 15 – сольовий місток (розчин солі фонового електроліту в розчиннику, який використовується в ЕХЛ-композиції); 16 – корпус електрода порівняння; 17 – сольовий розчин Hg|Hg₂Cl₂|KCl; 18 – електричний контакт підключення ЕП до біпотенціостату; 19 – кран для підключення системи заповнення ЕП; 20 – ЕХЛ-композиція

Рисунок 1.3 – ЕХЛ-комірка комплексу ЕЛАН-3d

У галузі такого роду аналізу рідких об'єктів добре зарекомендували себе оптичні (оптохемотронні) сенсори, що базуються на електрохемилюмінесцентних (ЕХЛ) методах аналізу. Існує ряд публікацій, присвячених розробці таких сенсорів [6], де запропоновано використання в якості детектора моно шару органічних люмінофорів-реагентів на основі технології Ленгмюра-Блоджетт [7].

Такі сенсори мають відносно високі метрологічні властивості [8] для виявлення аналітів у рідинах, але мають короткий термін служби і є переважно одноразовими, оскільки органічні люмінофори швидко піддаються фотодеструкції [9] і змиваються з поверхні електродів аналітичної системи.

Виходячи з вищесказанного, постає задача пошуку сучасного ефективного детекторного матеріалу та розробки нового оптичного пристрою для визначення та контролю органічних речовин у водних розчинах, який поєднував би переваги оптичного (електрохемілюмінесцентного) методу аналізу та виключав їх недоліки.

1.3 Квантові точки та їх оптичні властивості і характеристики

Квантові точки (КТ) – це нанокристали, що являють собою фрагменти провідників або напівпровідників (InGaAs, CdSe, CdS, GaInP/InP), носії заряду яких обмежені тривимірним простором. Розмір квантових точок повинен бути достатньо малим, щоб квантові ефекти були помітними. Електрони в КТ збуджуються до більш високих енергетичних станів шляхом взаємодії з УФ-випромінюванням (оптичне збудження) або хімічними взаємодіями/реакціями (неоптичне збудження). У випадку напівпровідникових КТ цей процес відповідає переходу електронів з валентної зони в зону провідності. Збуджені електрони повертаються у валентну зону і випромінюють енергію у вигляді фотонів. Це випромінювання є люмінесценцією, колір якої залежить від різниці енергій між зоною провідності і валентною зоною, або від переходу між дискретними енергетичними станами, коли зонна структура КТ нечітко виражена.

Існують КТ трьох типів: КТ зі структурою ядро, КТ зі структурою ядро-оболонка, КТ зі структурою ядро-оболонка-полімерне покриття (рис. 1.4).

Ядро та оболонка напівпровідникової КТ вирізняються типом матеріалу і шириною забороненої зони (33).

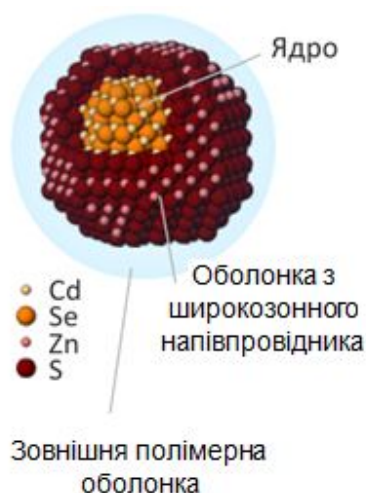


Рисунок 1.4 – Структура напівпровідникової квантових точок

Не всі напівпровідникові ядра можуть бути використані як джерела випромінювання, оскільки їхнє випромінювання є слабким і іноді нестабільним. Коли такі ядра оточені оболонкою з широкою забороненою зоною, яка структурно пов'язана з ядром КТ, отримують сильне і стабільне випромінювання. Цей ефект пояснюється тим, що оболонка стабілізує стан поверхні матеріалу КТ, збільшує квантовий вихід люмінесценції, зменшує фото деструкцію і покращує ЕХ властивості (підвищує стабільність електричногенерованих форм). Такі КТ не розчиняються у воді. Якщо проблему розчинності у воді потрібно вирішити, на КТ наносять спеціальне полімерне покриття. Унікальні властивості (рис. 1.5) роблять КТ привабливим інструментом для широкого спектру застосувань у оптиці [1], аналітичній хімії, сучасному аналізі, сенсорах, мікро- і наноелектроніці та приладобудуванні [2].

У спрощеній моделі енергію випромінюючого фотона можна розуміти як суму енергій Σ між найвищим заповненим і найнижчим вакантним енергетичними рівнями, енергій утримання дірки і збудженого електрона, а також енергії зв'язку екситону (пари електрон-дірка).

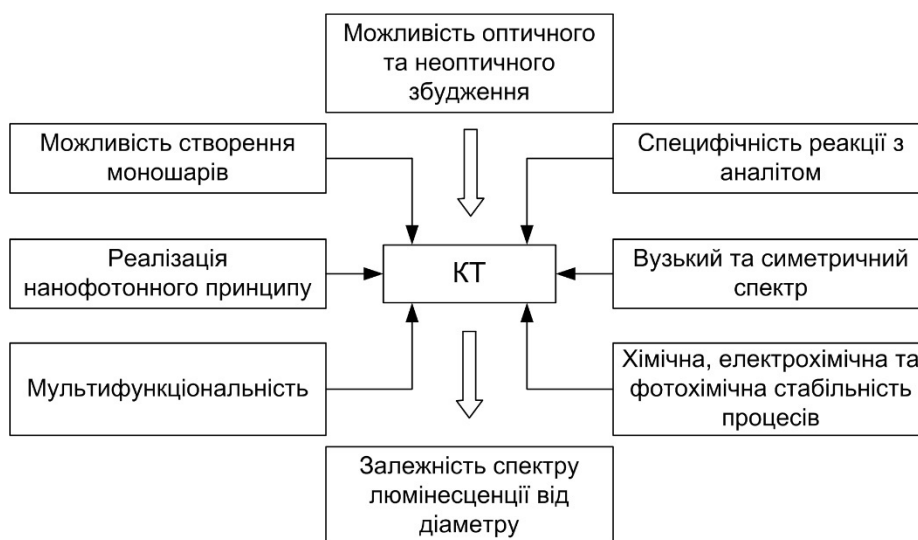
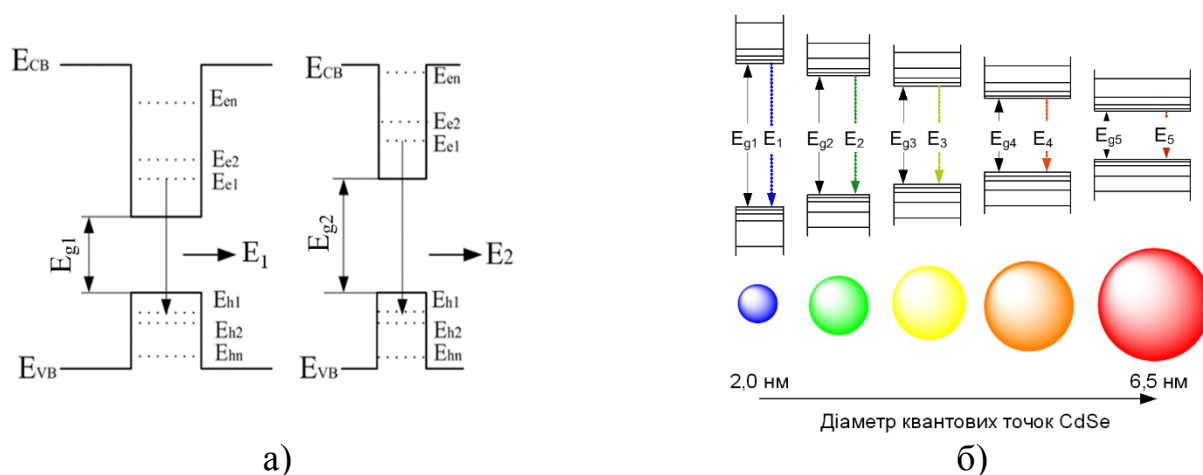


Рисунок 1.5 – Властивості напівпровідникових квантових точок

Оскільки енергія розмірного квантування залежить від розміру КТ, як початок поглинання, так і випромінювання флуоресценції можна регулювати, змінюючи розмір КТ під час її синтезу. Чим більший розмір КТ, тим нижча енергія – “більш червоний” початок її поглинання і спектр флуоресценції. І навпаки, менші за розміром КТ поглинають і випромінюють більш синє (енергетичніше) світло (рис. 1.6). Крім того розмір КТ визначає тривалість флуоресценції. КТ більшого розміру мають ближче розташовані енергетичні рівні, на яких може бути захоплена пара електрон-дірка. Таким чином електронно-діркові пари у більших за розміром точках живуть довше, що демонструє більш тривалий час життя флуоресценції.

Зокрема, КТ люмінесціюють від ультрафіолетової до інфрачервоної області спектра (табл. 1.3).

Поглинання та випромінювання світла наглядно демонструється діаграмою рівнів енергій, що зображена на рис. 1.7.



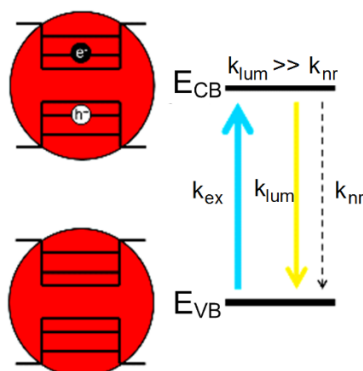
E_{CB} – зона провідності; E_{VB} – валентна зона; $E_{e1}, E_{e2}, E_{en}, E_{h1}, E_{h2}, E_{hn}$ – енергетичні рівні електронів та дірок; E_1, E_2, \dots, E_5 – енергія рекомбінації електрон-дірка, що визначає спектри поглинання та люмінесценції; $E_{g1}, E_{g2}, \dots, E_{g5}$ – заборонена зона

Рисунок 1.6 – Енергетичні рівні (а) та їх залежність від діаметрів напівпровідникових квантових точок (б)

Таблиця 1.3 – Спектральні властивості квантових точок

Матеріал КТ	Оптичний діапазон емісії, <i>нм</i>
ZnS	300÷380
CdS	380÷460
ZnSe	360÷500
CdSe	400÷660
CdTe	600÷1000
InP	650÷750
PbS	700÷1600
InAs	830÷1350

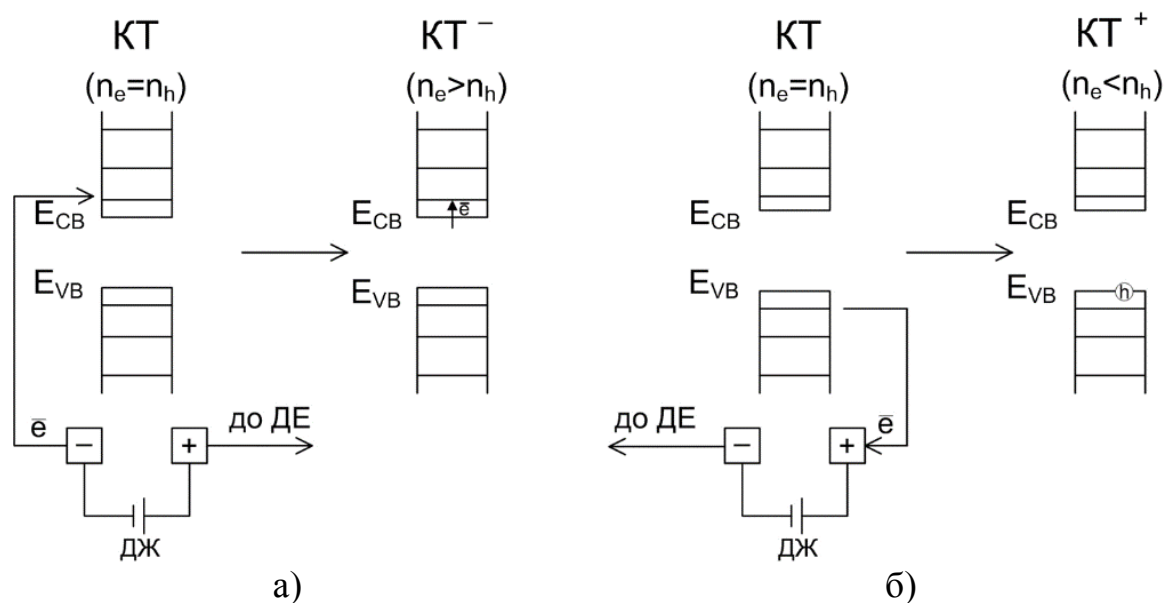
При поглинанні світла електрон КТ переходить з валентної зони в зону провідності. Кожний з рівнів енергії може складатися з деякої множини коливальних енергетичних рівнів. Далі електрон релаксує на найнищий коливальний рівень зони провідності, цей процес називається внутрішньою конверсією і є безвипромінювальним переходом між електронними станами однакової мультиплетності. Релаксація електрона з зони провідності у валентну зону називається люмінесценцією КТ, та характеризується власним спектром для різних матеріалів.



k_{ex} – константа швидкості переходу з основного стану у збуджений; k_{lum} – константа швидкості люмінесценції; k_{nr} – константа швидкості безвипромінювального процесу переходу, E_{VB} – валентна зона; E_{CB} – зона провідності

Рисунок 1.7 – Діаграма рівнів енергії та збудженого стану КТ з подальшою люмінесценцією

КТ нагадують звичайні молекули не тільки за розміром, але й за деякими параметрами; КТ, як і більшості органічних молекул, властиві процеси окиснення та відновлення. Під час електрохімічної реакції КТ (розчинених у певному розчиннику) електрони переносяться між електродом і КТ, утворюючи відповідні заряджені частинки, подібні до іон-радикалів органічних молекул. Схематично цей процес зображено на рис. 1.8. Коли електродний потенціал стає негативним, електрони інжектуються в зону провідності (E_{CB}) і КТ перетворюється на аніон-радикал. Аналогічно, коли електрод заряджений позитивно, електрони КТ переносяться на електрод, утворюються дірки у валентній зоні (E_{VB}) і КТ перетворюється на катіон-радикал. Ця рекомбінація аніон і катіон радикалів КТ призводить до виникнення люмінесценції, подібної до ЕХЛІ в системах зі складними органічними молекулами



ДЕ – допоміжний електрод; ДЖ – джерело живлення, n_e – кількість електронів;
 n_h – кількість дірок

Рисунок 1.8 – Процеси відновлення (а) та окислення (б) сферичної напівпровідникової квантової точки у розчині

Підсумовуючи все вищесказане, можна зробити висновок, що напівпровідникові КТ, завдяки своїм оптичним властивостям, є перспективним матеріалом в області аналітики та сенсорики, їх можна застосовувати як високоселективні детекторні елементи для модифікації електродів, на зміну відомим традиційним органічним люмінофорам.

2 ФІЗИЧНЕ ТА МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ В ОПТИЧНОМУ ПРИСТРОЇ ПІД ЧАС АНАЛІЗУ

2.1 Фізичні процеси у оптичному пристрої під час аналізу

Напівпровідникові КТ є стабільними, чутливими і селективними елементами детектування і тому можуть бути використані як альтернатива традиційним люмінофорам, які вже давно застосовуються в аналітичних дослідженнях і лабораторному хімічному аналізі, але мають недоліки, яких не мають КТ.

Основні фізичні процеси, задіяні в аналізі, можна розділити на наступні етапи:

- електрохімічний (ЕХ) – отримання ЕХ сигналу;
- масоперенос аналіту A^- до робочого електроду KT^+ ;
- оптичний – випромінювання аналітичного сигналу.

В оптичному пристрої під час визначення органічних речовин у водних розчинах ЕХ реакції характеризуються гетерогенним перенесенням електронів між РЕ і ДЕ, в даному випадку між детектором КТ і аналітом (А) – специфічною органічною речовиною, ці процеси характеризуються властивостями акцептора і донора електрона в залежності від заряду у вигляді іонних радикалів під час електролізу.

Розглянемо електронні переходи між відповідними електронними рівнями, такими як валентна зона і зона провідності КТ (рис. 2.1 а,б) та молекулярні орбіталі А, використовуючи квантово-механічний підхід.

Розрахунок константи швидкості переносу електрона k_{bi} проводиться з використанням наступної формули:

$$k_{bi} = \chi_{tr} k_d \exp(-\Delta G^\# / RT),$$

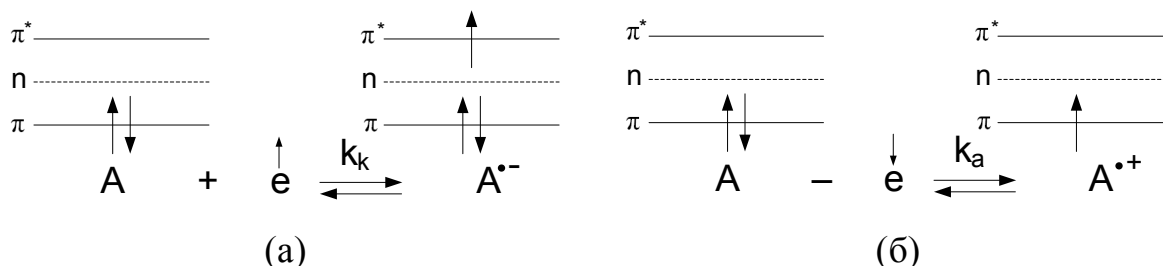
де $\chi_{tr} \cong 1$, $k_d = 8RT/3000\eta$ – константа швидкості дифузії (η – в'язкість

розчинника);

ΔG^\ddagger – енергія активації процесу переносу електрона;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

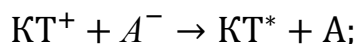
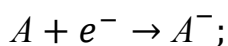
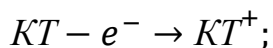


π – НОМО; π^* – LUMO аналіта; k_k , k_a – константи швидкості відновлення та окиснення

Рисунок 2.1 – Відновлення (а) та окиснення (б) аналіту А в розчині під час електролізу (аналізу) в робочій камері оптичного пристрою

Проаналізуємо випадок, коли КТ знаходиться у стані катіон-радикалу KT^+ , а аналіт представлений у вигляді аніонного радикала A^- . У цьому випадку можливе явище міжмолекулярного переносу електронів між іонними станами KT^+ та A^- (рис. 2.2).

Рекомбінація пари електрон-дірка у структурі напівпровідникової КТ приводить до випромінювання світла, що аналогічно ЕХЛ систем зі складними органічними молекулами [1]. Використовуючи рівняння відповідних реакцій процесу, що протікають в оптичному пристрої при визначенні органічної речовини у розчині, можна описати наступним чином:





Процес вимірювання органічних речовин (аналітів) з використанням КТ з ядром CdSe як детекторних елементів показано на рисунку 2.2.

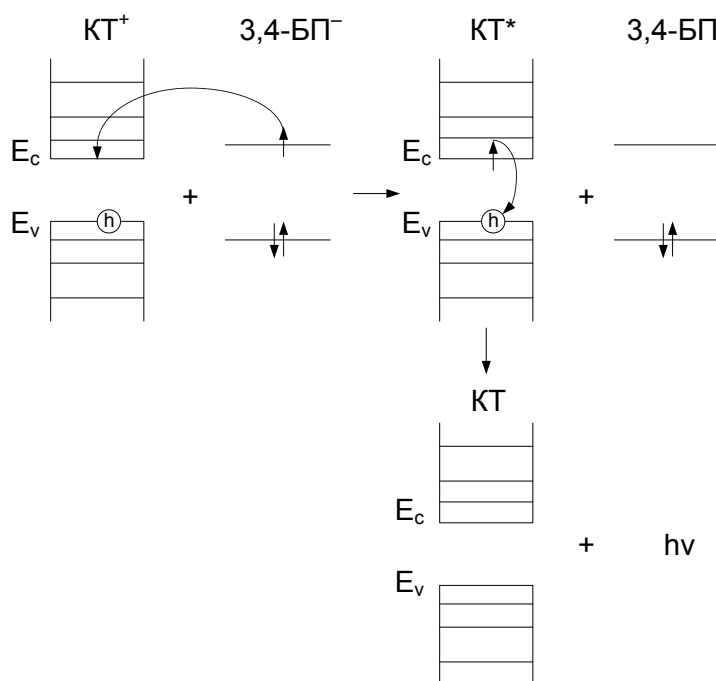


Рисунок 2.2 – Перенос електрона від аналіту до квантових точок в оптичному пристрої при аналізі

Під час подачі напруги на електроди виникає перенос електрона між електродом та відповідними молекулами і утворюються аніон-радикали молекул-аналітів A^- – реакція відновлення на ДЕ, а також катіон-радикали KT^+ при реакції окислення на РЕ. У результаті цього, аніони A^- дифундують до КТ, якими модифікована поверхня РЕ. Підійшовши на відстань молекулярної взаємодії, між вказаними частками може здійснюватись перенос електрона з граничної молекулярної орбіталі A^- у зону провідності KT^+ . В результаті такого електронного переходу утворюються електрон-збуджені KT^* і молекули аналіту в основному стані.

Даний стан для КТ є нестабільним, тому носії заряду переходять із зони провідності у валентну зону КТ (міжзонний перехід) з випромінюванням

квантів світла $h\nu$ (2.1). А молекули аналіту за рахунок молекулярної дифузії повертаються до ДЕ, де є дефіцит їхньої концентрації, і процес аналізу може бути знову повторений. [11].

У первинному перетворювачі оптичний (аналітичний) сигнал виникає під час детектування органічної речовини, його можна описати як $Nh\nu$, де N – число квантів люмінесценції $h\nu$, випромінених під час процедури визначення A детекторним елементом – мономолекулярним шаром KT .

Для того, щоб реалізувати принцип визначення певної органічної речовини-аналіту, необхідно виконати наступні умови:

– аналіт A та детекторний елемент KT повинні бути електроактивні у відповідних електродних процесах – фарадеєвські окислювально-відновні реакції. Ця властивість повинна бути встановлена як для A , так і для KT в залежності від його і типу покриття;

– перенесення електрона між іонними формами KT і A буде можливо, якщо енергія забороненої зони KT E_g буде рівною або менше, аніж різниця між енергіями вищої заповненої НОМО та нижчої незаповненої молекулярними орбіталями LUMO $\Delta E_{БП}$ аніон-радикала аналіту:

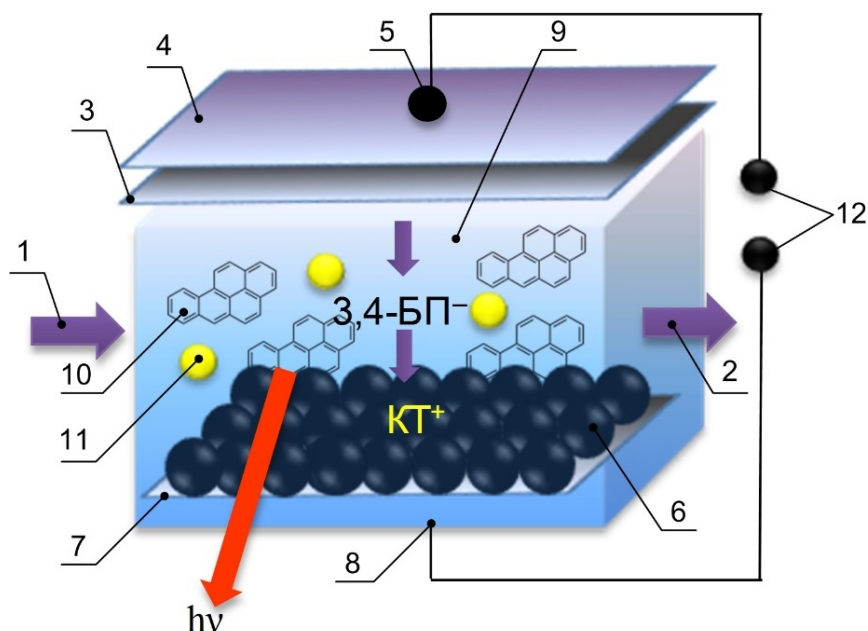
$$E_g \leq \Delta E_A; \quad (2.2)$$

збудження KT у процесах, зображених на рисунку 2.3, при зазначеній умові є енергетично-вигідним, а тому вірогідним. З точки зору енергії екзотермічних процесів переносу електрона це означає також, що вільна енергія Гіббса ΔG такого процесу повинна бути менше ширини забороненої зони KT . Реалізація цієї умови може значно збільшити селективність аналізу.

Загальна кількість квантів люмінесценції N , що випромінюється під час аналізу є мірою вмісту органічної речовини у водному зразку C_A : [12].

$$N = f(C_A); \quad (2.3)$$

а вид аналітичної функції f потрібно визначати для даного протоколу аналізу (вона може бути лінійною, або у більш поширених випадках нелінійною, яку можна лінеаризувати відомими стандартними математичними процедурами [11]).



1,2 – введення та утилізація проби відповідно; 3 – нанесений шар *Au* або *Pt*;
 4 – допоміжний електрод; 5 – контакт підключення допоміжного електрода;
 6 – моношар квантових точок; 7 – робочий електрод; 8 – контакт підключення
 робочого електрода; 9 – робоча камера; 10 – аналіт у стані катіон-радикалу;
 11 – сторонні речовини у водному зразку; 12 – джерело постійної напруги

Рисунок 2.3 – Схематичне зображення оптичної комірки та принципу її роботи під час аналізу

Виходячи з наведених вище міркувань можна запропонувати структуру оптичної комірки. Вона представляє собою двохелектродну проточну систему, яка складається з оптично-прозорого РЕ та ДЕ. Робочий електрод модифікований прозорим струмопровідним покриттям – оксидом індію та олова $(In_2O_3)_{0,9} - (SnO_2)_{0,1}$ – indium tin oxide (ІТО), на яке за допомогою технології Ленгмюра-Блоджет (ЛБ) проводиться нанесення шару детекторних елементів сферичних напівпровідникових КТ. Вибір прозорої підкладки

обумовлений необхідністю реєстрації оптичного сигналу [12]. Принцип роботи оптичної комірки під час визначення органічної речовини-аналіту зображений на рисунку 2.3.

2.2 Математичне моделювання процесів в оптичному пристрої під час аналізу

В залежності від режимів роботи засобів перетворення, розрізняють статичні і динамічні метрологічні характеристики [13, 14]. Розроблений оптичний пристрій працює у статичному режимі, оскільки сигнал на його виході не змінюється протягом достатнього для зчитування показів часу.

До складу вимірювального каналу оптичного пристрою (рис. 2.4) можна віднести потенціостат, який задає вхідну напругу $U_{вх}$, необхідну для роботи, сенсор, де виникає оптичний ЕХЛ сигнал під час детектування органічної речовини, фотоприймач, у даному випадку фотоелектронний помножувач, що реєструє оптичний сигнал з сенсора, перетворювач струм-напруга та аналого-цифровий перетворювач (АЦП).

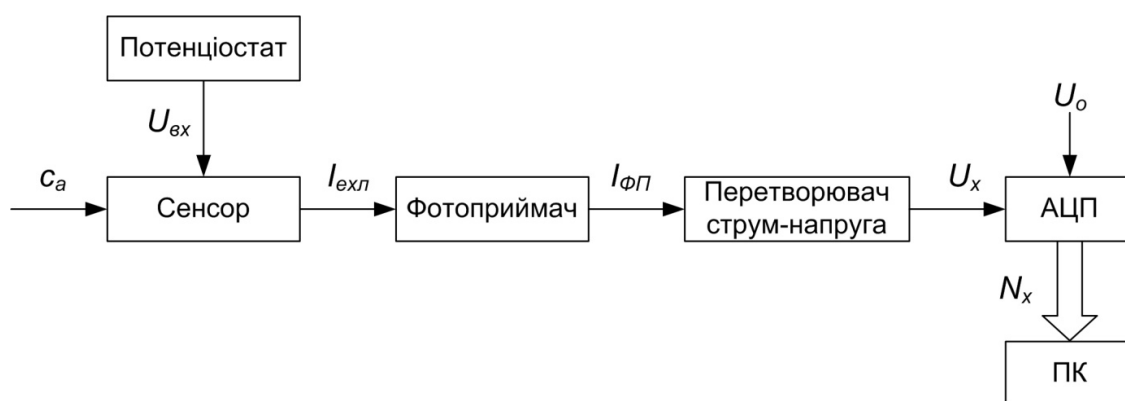


Рисунок 2.4 – Вимірювальний канал оптичного пристрою для визначення органічних речовин у водних розчинах

На вхід ВК оптичного пристрою подається напруга $U_{вх}$, яка задається та регулюється потенціостатом Autolab PGSTAT 302 N. Її величину визначають за допомогою рівняння Нернста

$$U_{\text{ex}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^+}{c^-},$$

де E^0 – стандартне значення електрорушійної сили;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

F – число Фарадея;

c^+ – концентрація катіон-радикалів на межі електрод перетворювача – розчин;

c^- – концентрація аніон-радикалів на межі електрод перетворювача – розчин;

z – заряд іона.

В робочій камері сенсора розподілені у водному середовищі лише аніон-радикали аналізу A^- . Процеси переносу електрону від аналіту A^- відбуваються на відстані міжмолекулярної взаємодії біля анода РЕ, на який нанесені упорядкованим ЛБ шаром КТ, що під час аналізу знаходяться у катіон-радикальній формі KT^+ . Ми припускаємо, що електронний обмін протікає швидко і процес вимірювання контролюється лише швидкістю дифузії.

Розподіл аналіту, розчиненого у воді, підпорядковується рівнянню дифузійної кінетики Фіка

$$\begin{cases} \frac{\partial c^-(x,t)}{\partial t} - D^- \cdot \frac{\partial^2 c^-(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{c^-}{\tau^-}, \\ c_g = c_a - c^-, \end{cases} \quad (2.4)$$

де c^- , c_g , c_a – концентрація аніон-радикалів аналіту, молекул розчиненого аналіту в основному стані і повна концентрація молекул аналіту в об'ємі робочої камери первинного перетворювача, моль/л (M);

D^- – коефіцієнт дифузії аніон-радикалів аналіту.

Початкові та граничні умови для даної системи можна представити у вигляді:

$$\begin{aligned}c_g(x,0) &= c_a; \\ c^-(x,0) &= 0;\end{aligned}\tag{2.5}$$

$$\begin{aligned}c^-(0,t) &= c_a - c_g(0,t); \\ D_g \cdot \frac{\partial c_g(0,t)}{\partial x} &= k_{sf} \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \cdot c_g(0,t);\end{aligned}\tag{2.6}$$

$$\begin{aligned}c_g(L,t) &= c_a - c^-(L,t); \\ k_{bi} \cdot S^+(t) \cdot c^-(L,t) + D^- \cdot \frac{\partial c^-(L,t)}{\partial x} &= 0,\end{aligned}\tag{2.7}$$

де D_g – коефіцієнт дифузії молекул аналіту в основному стані (можна прийняти, що $D_g = D^-$);

k_{sf} – константа швидкості гетерогенного утворення аніон-радикалів на катоді (допоміжний електрод первинного перетворювача);

τ – постійна часу комірки, пов'язана з процесом заряду ємності подвійного електричного шару;

L – відстань між поверхнею допоміжного електроду і КТ на робочому електроді;

k_{bi} – константа швидкості бірадикальної рекомбінації іон-радикалів у мономолекулярному шарі;

S^+ – поверхнева концентрація катіон-радикалів квантових точок у мономолекулярному ЛБ шарі на робочому електроді.

У загальному вигляді процес утворення катіон-радикалів КТ⁺ в ЛБ шарі з урахуванням гетерогенної бірадикальної рекомбінації можна описати системою рівнянь

$$\begin{cases} \frac{dS^+(t)}{dt} = k_j S(t) - S^+(t) \left(\frac{1}{\tau_{s^+}} + k_{bi} c^-(L,t) \right); \\ S(t) = S_0 - S^+(t), \end{cases} \quad S^+(0) = 0; \quad (2.8)$$

де S , S_0 – поверхнева концентрація електронейтральних молекул і повна концентрація КТ у ЛБ шарі;

k_j – константа швидкості переносу електрона з граничної молекулярної орбіталі БПГ в зону провідності КТ⁺;

τ_{s^+} – час життя катіон-радикалів КТ⁺.

Модель для одержання сигналу при роботі первинного перетворювача в режимі інжекції, коли рідиннофазний зразок, знаходиться в об'ємі робочої камери перетворювача протягом часу вимірювання, і проточної інжекції, коли аналіт знаходиться в об'ємі робочої камери обмежений час і далі вимивається та утилізується. Для режиму проточної інжекції граничні умови системи (2.4) записуються як:

$$c^-(0,t) = \begin{cases} c_a - c_g(0,t), & t \leq T_a; \\ c_a \cdot e^{-(t-T_f)/T_f} - c_g(0,t), & t > T_a; \end{cases} \quad (2.9)$$

$$c_g(L,t) = \begin{cases} c_a - c^-(L,t), & t \leq T_a; \\ c_a \cdot e^{-(t-T_f)/T_f} - c^-(L,t), & t > T_a, \end{cases} \quad (2.10)$$

де T_a – час, необхідний для протікання всього об'єму зразка, що досліджується, крізь об'єм первинного перетворювача. T_a визначається як

$$T_a = \frac{V_{сенс}}{V_a}, \quad (2.11)$$

де $V_{сenc}$ – об'єм робочої камери первинного перетворювача, м³;

V_a – об'ємна швидкість прокачки зразка у вимірювальній системі, м³/с.

Амперометричний сигнал залежить від потоку іон-радикалів аналіту до поверхні робочого електрода. Отже, величина струму i_{Σ} пропорційна градієнтові концентрації аніон-радикалів аналіту на поверхні робочого електрода первинного перетворювача

$$i_{\Sigma} = F \cdot D^- \cdot c^- . \quad (2.12)$$

Електродні реакції молекул аналітів та детекторних речовин (КТ) є початковими та визначальними етапами складного фізико-хімічного процесу електрохемілюмінесценції (ЕХЛ). Існуюча кореляція між фарадеївськими процесами на межі розподілу фаз електрод-розчин та послідуєчими «світловими» хімічними реакціями у приелектродній області, дає підґрунтя вважати ЕХЛ свого роду «світловим портретом» електрохімічних реакцій речовин.

Фундаментальні величини, пов'язані з квантово-хімічними параметрами молекули, редокс-потенціали φ_{red} (потенціал відновлення), φ_{ox} (потенціал окислення) дозволяють ідентифікувати та кількісно визначити в розчині електрохімічно активну речовину за величиною струму відповідного електродного процесу. За звичайних умов точне вимірювання цих параметрів ускладнене. Це пов'язано з необхідністю виділення фарадеєвського струму i_F речовини-аналіту з i_{Σ} електролізу, компонентами якого є ємнісний струм, струм розряду електрохімічно активних домішок, електроліту чи розчинника, що в сумі складає залишковий або нефарадеєвський струм i_{res} (i_{nF}). Таке виділення не завжди можна здійснити, що ускладнює дослідження механізмів електроорганічних реакцій у звичайних методах електрохімічного аналізу та підвищує МКВ. Для органічних сполук МКВ $\geq 10^{-7}$ М. При цьому відношення аналітичний сигнал/сигнал завади $i_F/(i_{\Sigma}-i_F)=i_F/i_{res} \approx 1$. МКВ може суттєво

підвищитися, якщо фоновий електроліт або розчинник не є електрохімічно індиферентними.

Для сполук, які мають властивості електрохемілюмінофорів, використання явища ЕХЛ усуває вказані недоліки, значно знижує МКВ, підвищує точність вимірювання редокс-потенціалів [15–17]. Сутність метода візуалізації фарадеевських процесів заключається в тому, що аналітичним сигналом слугує не фарадеевський струм, а інтенсивність ЕХЛ, і реєструються не криві струм-потенціал, а залежність I_{exl} від потенціалу робочого електроду. Змінюючи останній, за виникненням відгуку (I_{exl}), визначається максимум інтенсивності ЕХЛ.

В ході електролізних ЕХЛ-реакцій при дифузійному масопереносі у розчині в робочій камері первинного перетворювача зв'язок між I_{exl} та іон радикалами c^- (кількість аніон-радикалів аналіту БП) і c^+ (кількість катіон-радикалів КТ – детекторів, закріплених на робочому електроді) можна записати у вигляді

$$I_{exl}(x,t) = \Phi_{exl} k_{bi} c^- c^+, \quad (2.13)$$

де k_{bi} – константа швидкості «світлових» реакцій переносу електрона;

Φ_{exl} – квантова ефективність ЕХЛ, відношення числа актів іон-радикальних рекомбінацій до числа випромінених фотонів;

c^- і c^+ – концентрація аніон та катіон радикалів, що залежать від координати x вздовж осі, нормальної до площини електроду, та від часу електролізу t .

Вираз для визначення константи швидкості реакцій переносу електрону, отриманий Маркусом, має звичайний активаційний вид і при проведенні аналізу за нормальних умов (температура $T = 298$ К, тиск $p = 10^5$ Па) має фіксовану величину

$$k_{bi} = \chi_{tr} k_d \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right), \quad (2.14)$$

де $\chi_{tr} \cong 1$;

$k_d = 8RT/3000\eta$ – константа швидкості дифузійних зустрічей (η – вязкість розчинника) $k_d \sim 10^9 \div 10^{10}$ (М·с)⁻¹ у найбільш поширених розчинниках при $T=298$ К;

$-\Delta G^\#$ – вільна енергія активації.

Таким чином k_{bi} за нормальних умов для БП в розчиннику ДМФА становить $\sim (5 \pm 1,8) \cdot 10^{-9}$ л·моль⁻¹с⁻¹.

На вхід фотоприймача ВК надходить світловий сигнал з первинного перетворювача I_{exl} , який і є інформативним параметром. Саме інтенсивність є фундаментальною фотометричною величиною, що характеризує світлову характеристику випромінювання відповідного джерела

$$I_{exl} = \Phi_{exl} \frac{hc}{\lambda} \cdot N, \quad (2.15)$$

де h – стала Планка;

c – швидкість світла;

λ – довжина хвилі;

N – кількість фотонів, що випромінюються джерелом.

Тоді падаючий потік опромінення можна записати у вигляді

$$F_{nao} = \varphi \frac{hc}{\lambda} N \omega, \quad (2.16)$$

де ω – тілесний кут опромінення.

Струм, що протікає через фотоприймач (ФП), описується виразом [18]

$$I_{\Phi\Pi} = \frac{F_{nao} S_{IO}}{\sqrt{1 + (\omega\tau_{\Phi\Pi})^2}} - I_s \left(\exp\left(\frac{e_e U_{\Phi\Pi}}{kT}\right) - 1 \right), \quad (2.17)$$

де $I_{\Phi\Pi}$ – струм ФП;

F_{nao} – падаючий на ФП потік опромінення;

S_{IO} – інтегральна струмова чутливість ФП при немодульованому опроміненні;

I_s – темновий струм ФП;

$U_{\Phi\Pi}$ – падіння напруги на ФП;

T – абсолютна температура;

k – постійна Больцмана;

e_e – заряд електрона;

Ω – циклічна частота потоку опромінення;

$\tau_{\Phi\Pi}$ – постійна часу ФП, яка залежить від значень внутрішнього опору ФП $R_{\Phi\Pi}$, паразитної ємності $C_{\Phi\Pi}$ і т.д.

Потік опромінення F_{nao} та площа фоточутливого шару ФП, що опромінюється S , пов'язані співвідношенням [19]

$$F_{nao} = J_p S = \frac{IS}{r^2}, \quad (2.18)$$

де J_p – сила світла;

r – відстань від джерела світла до поверхні, що освітлюється;

I – інтенсивність променевого потоку.

На основі закону Бугера-Ламберта-Бера втрати інтенсивності світла внаслідок розсіювання та поглинання у зразку описуються наступним співвідношенням [20]

$$I = I_{exl} \cdot \exp(-\mu_t \cdot z), \quad (2.19)$$

де z – товщина зразку;

I_{exl} – інтенсивність ЕХЛ;

μ_t – коефіцієнт послаблення оптичного випромінювання

$$\mu_t = \mu_s + \mu_a, \quad (2.20)$$

де μ_s – коефіцієнт розсіювання;

μ_a – коефіцієнт поглинання об'єкта.

Матеріалом робочого електрода первинного перетворювача є прозоре оптичне скло з прозорим ІТО покриттям, на яке нанесені КТ – джерело випромінювання, а ФП конструктивно знаходиться в безпосередній близькості до робочого електрода. Приймаючи це до уваги, втрати інтенсивності світла є незначними і фіксованими, ними можна знехтувати, в такому випадку $I \approx I_{exl}$.

На виході ФП ми отримуємо струм $I_{ФП}$. Але струмові сигнали у цифрові схеми безпосередньо ввести не можливо, так як цифрові входи реагують лише на напругу. Більш того цифрові входи можуть вийти з ладу при потраплянні на них недопустимого значення струму, навіть якщо напруга при цьому знаходиться у допустимих межах. Тому застосовується перетворювач струм-напруга (ПСН). Для перетворення струму в напругу запропоновано використовувати операційний підсилювач (ОП), типовим прикладом може бути ОП типу 140УД6. Основними перевагами використання ОП, як ПСН є великий вхідний опір.

Вихідна напруга системи ФП – ПСН на основі операційного підсилювача (ОП), з урахуванням зміщення нуля, різниці вхідних струмів, напруги шуму, описується наступним чином [21, 22]

$$U_{ФП+ПСН} = \frac{I_{ФП} \cdot R_{33}}{1 + R_{33} / KR_{вх} + 1 / K} + \Delta I \cdot R_{33} + U_{зм} + U_{ш}, \quad (2.21)$$

де K – коефіцієнт передачі ОП;

$R_{вх}$ – вхідний опір ОП;

$R_{зз}$ – опір зворотнього зв'язку;

$U_{зм}$ – напруга зміщення нуля ОП;

ΔI – різниця вхідних струмів ОП;

$U_{ш}$ – напруга шуму при виході з ФП.

Розглянемо фотоприймач на основі пари фотодіод-операційний підсилювач. На рис. 2.5 а наведено його принципову схему, а на рис. 2.5, б – еквівалентну схему.

В дані схемі (рис. 2.5, а) фотодіод VD працює як генератор струму, а операційний підсилювач DA , що охоплений зворотнім зв'язком, перетворює цей струм в напругу. Струм, що протікає через фотодіод, залежить від потоку опромінення [17].

$$I_{VD} = \frac{\Phi S_{IO}}{\sqrt{1 + (\omega_m \tau_{VD})^2}} - I_S \left(e^{\left(\frac{e_e U_{VD}}{kT} \right)} - 1 \right), \quad (2.22)$$

де I_{VD} – вихідний струм фотодіоду;

Φ – потік випромінювання;

S_{IO} – інтегральна струмова чутливість фотодіоду при немодульованому випромінненні;

I_S – темновий струм фотодіоду;

U_{VD} – падіння напруги на фотодіоді;

T – абсолютна температура;

k – постійна Больцмана ($k = 1,3806488 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

e_e – заряд електрону ($e_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл);

ω_m – циклічна частота модуляції потоку опромінення;

τ_{VD} – постійна часу фотодіоду, яка залежить від внутрішнього опору R_{VD} , паразитної ємності C_{VD} і т.д.

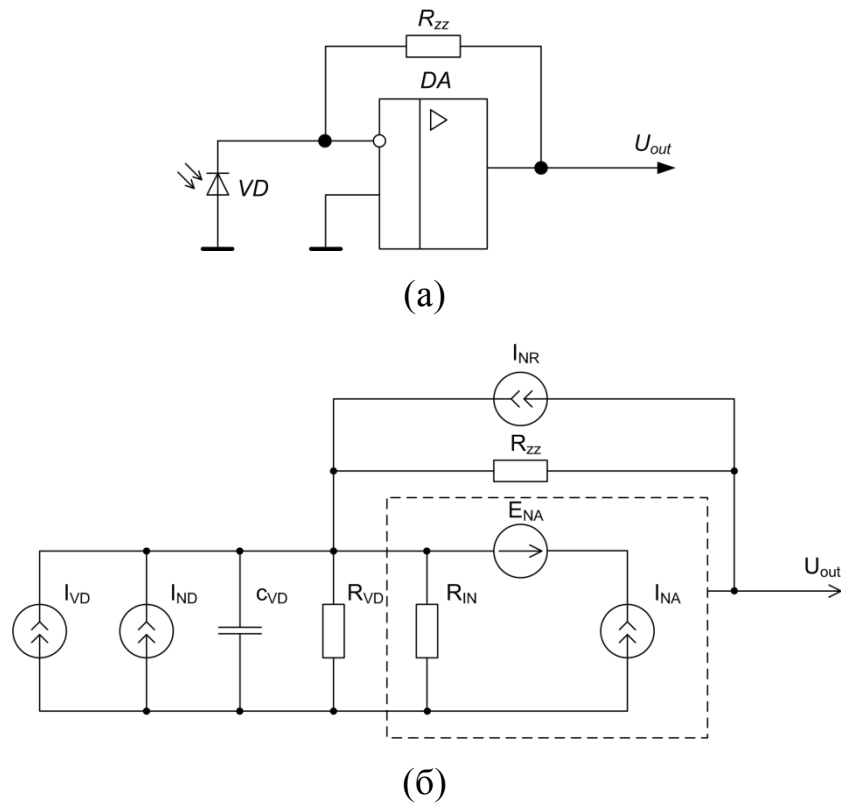


Рисунок 2.5 – Принципова (а) та еквівалентна схема фотоприймача (б)

При використанні джерела світла з конденсаторною лінзою отримується плоскопаралельний потік опромінення, рівномірний по всій площині фотодіоду. При цьому потік опромінення Φ та площа опромінюваного фоточутливого шару пов'язані співвідношенням (2.18).

Вихідна напруга ФП U_{out} з урахуванням зсуву нуля, різниці вхідних струмів, напруги шуму визначається за виразом [21]

$$U_{out} = \frac{I_{VD} R_{zz}}{1 + \frac{R_{zz}}{K_o R_{IN}} + \frac{1}{K_o}} + \Delta I \cdot R_{zz} + U_s + U_N, \quad (2.23)$$

де K_o – коефіцієнт передачі операційного підсилювача ОП;

R_{IN} – вхідний опір DA;

U_s – напруга зсуву ДА;

ΔI – різниця вхідних струмів ДА;

R_{zz} – опір в колі зворотнього зв'язку ДА;

U_N – напруга шуму на виході ФП, яка залежить від шумового струму I_{NR} резистора в колі зворотного зв'язку, шумового струму фотодіоду I_{ND} , шумового струму операційного підсилювача I_{NA} та шумової напруги ОП E_{NA} .

Щільність шумового струму опору зворотного зв'язку [23]

$$I_{NR} = \sqrt{4KT\Delta f / R_{zz}}, \quad (2.24)$$

де Δf – ефективна смуга пропускання електронного тракту.

Щільність шумового струму фотодіоду визначається за виразом [24]

$$U_N = \sqrt{E_{NA}^2 + (I_{NA}^2 + I_{ND}^2 + I_{NR}^2) R_{zz}}. \quad (2.25)$$

Підставивши (2.22); (2.18) в (2.23), отримаємо

$$U_{out} = \frac{R_{zz} \cdot I \cdot S_{IO} \cdot S}{\left[1 + \frac{R_{zz}}{K_o R_{IN}} + \frac{1}{K_o}\right] r^2 \sqrt{1 + (\omega_m \cdot \tau_{VD})^2}} - \frac{I_s \cdot R_{zz} \cdot \left[e^{\frac{e U_{VD}}{kT}} - 1 \right]}{1 + \frac{R_{zz}}{K_o R_{IN}} + \frac{1}{K_o}} + \Delta I \cdot R_{zz} + U_s + U_N. \quad (2.26)$$

З виразу (2.26) випливає, що вихідна напруга U_{out} ФП на основі пари фотодіод – операційний підсилювач лінійно залежить від вхідної інтенсивності променевого потоку I .

Спростимо вираз (2.26). Якщо світловий потік немодульований (циклічна частота модуляції потоку опромінення ω_m значно менша за граничну частоту фотодіоду і операційного підсилювача), то впливом їх

частотних властивостей можна знехтувати. Різниця вхідних струмів ΔI в сучасних операційних підсилювачах складає одиниці наноампер, а напруга зсуву U_s – одиниці мілівольт. За умов $U_{out} \gg U_s$ та $I_{VD} \gg \Delta I$ значеннями U_s та ΔI можна знехтувати. Внаслідок незначної величини темного струму, яке складає одиниці нА, можна вважати, що $I_s \approx 0$. Вхідний опір сучасних операційних підсилювачів складає 10...100 МОм, що значно перевищує опір R_{zz} в колі зворотнього зв'язку та внутрішній опір фотодіоду. Коефіцієнт передачі K_o сучасних операційних підсилювачів дуже високий. Виходячи з цих міркувань, справедливий вираз [24]

$$\lim_{\substack{K_o \rightarrow \infty \\ R_{IN} \rightarrow \infty}} \left(1 + \frac{R_{zz}}{K_o R_{IN}} - \frac{1}{K_o} \right) = 1. \quad (2.27)$$

З урахуванням всіх вищенаведених умов вираз (2.26) прийме вигляд

$$U_{out} = \frac{I}{r^2} \cdot S_{IO} \cdot R_{zz} \cdot S. \quad (2.28)$$

З використанням співвідношення (2.19) вираз (2.28) набуде вигляду

$$U_{out} = \frac{I_{exl} \cdot \exp(-\mu t \cdot z)}{r^2} \cdot S_{IO} \cdot R_{zz} \cdot S. \quad (2.29)$$

Знайдемо з виразу (2.26) дійсне значення втрати інтенсивності світла внаслідок розсіювання та поглинання у зразку I_D

$$I_D = \frac{1}{S_{IO} \cdot S \cdot R_{zz}} \cdot \left[1 + \frac{R_{zz}}{K_o R_{IN}} + \frac{1}{K_o} \right] \cdot r^2 \sqrt{1 + (\omega_m \cdot \tau_{VD})^2} \times$$

$$\times \left[U_{out} + \frac{I_s \cdot R_{zz} \cdot \left[e^{\frac{e U_{VD}}{kT}} - 1 \right]}{1 + \frac{R_{zz}}{K_o R_{IN}} + \frac{1}{K_o}} - (\Delta I \cdot R_{zz} + U_s + U_N) \right]. \quad (2.30)$$

Із виразу (2.28) знаходиться вимірне значення втрати інтенсивності світла внаслідок розсіювання та поглинання у зразку I_V .

$$I_V = \frac{r^2 U_{out}}{S_{IO} \cdot S \cdot R_{zz}}. \quad (2.31)$$

Із виразів (2.30) та (2.31) можна визначити абсолютну методичну похибку первинного вимірювального перетворення як різницю між вимірним та дійсним значенням втрати інтенсивності світла

$$\Delta_{abc} = I_V - I_D = \frac{r^2 U_{out}}{S_{IO} \cdot R_{zz} \cdot S} - \frac{1}{S_{IO} \cdot R_{zz} \cdot S} \cdot \left[1 + \frac{R_{zz}}{K_o \cdot R_{IN}} + \frac{1}{K_o} \right] \times$$

$$\times r^2 \sqrt{1 + (\omega_m \cdot \tau_{VD})^2} \cdot \left[U_{out} + \frac{I_s \cdot R_{zz} \cdot \left[e^{\frac{e U_{VD}}{kT}} - 1 \right]}{1 + \frac{R_{zz}}{K_o R_{IN}} + \frac{1}{K_o}} - (\Delta I \cdot R_{zz} + U_s + U_N) \right]. \quad (2.32)$$

У виразі (2.32) можливо розділити адитивну $\Delta_{abc.ad}$ та мультиплікативну $\Delta_{abc.m}$ абсолютні методичні складові

$$\Delta_{abc} = \Delta_{abc.m} \cdot U_{out} + \Delta_{abc.ad}, \quad (2.33)$$

де

$$\begin{aligned}
\Delta_{abc..m} &= \frac{r^2}{S_{IO} \cdot R_{zz} \cdot S} \cdot \left[1 - \left[1 + \frac{R_{zz}}{K_o \cdot R_{IN}} + \frac{1}{K_o} \right] \cdot \sqrt{1 + (\omega_m \cdot \tau_{VD})^2} \right]; \\
\Delta_{abc..ad} &= \frac{r^2}{S_{IO} \cdot R_{zz} \cdot S} \cdot \left[(\Delta I \cdot R_{zz} + U_s + U_N) - \frac{I_s \cdot R_{zz} \left[e^{\frac{e U_{VD}}{kT}} - 1 \right]}{1 + \frac{R_{zz}}{K_o \cdot R_{IN}} + \frac{1}{K_o}} \right] \times \\
&\times \left[1 + \frac{R_{zz}}{K_o \cdot R_{IN}} + \frac{1}{K_o} \right] \cdot \sqrt{1 + (\omega_m \cdot \tau_{VD})^2}.
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Відносна методична похибка визначиться як

$$\delta_m = \frac{I_V - I_D}{I_D}. \tag{2.35}$$

Після математичних перетворень отримаємо

$$\delta_m = \frac{U_{out}}{\left(1 + \frac{R_{zz}}{K_o \cdot R_{IN}} + \frac{1}{K_o} \right) \sqrt{1 + (\omega_m \cdot \tau_{VD})^2} \cdot \left(U_{out} + \frac{I_s R_{zz} \left(e^{\frac{e U_{VD}}{kT}} - 1 \right)}{1 + \frac{R_{zz}}{K_o \cdot R_{IN}}} - (\Delta I \cdot R_{zz} + U_N + U_s) \right)} - 1. \tag{2.36}$$

Проведені розрахунки показали, що абсолютна похибка вихідного сигналу Δ_{abc} не перевищує 0,23 мкВ, а відносна похибка $\delta_{відн}$ не перевищує 0,74%.

Визначимо з (2.32) загальне рівняння перетворення вимірювального каналу з урахуванням вимірювального перетворення аналого-цифрового перетворювача (АЦП) [25]

$$N_x = \frac{U_{out}}{U_{on}} \cdot (2^n - 1) = \frac{I \cdot S_{IO} \cdot R_{zz} \cdot S}{U_{on} \cdot r^2} \cdot (2^n - 1), \tag{2.37}$$

де U_{on} – опорна напруга АЦП;

n – розрядність АЦП, $n = 12$.

На рис. 2.6 представлено залежність вихідної напруги АЦП від площі освітлення.

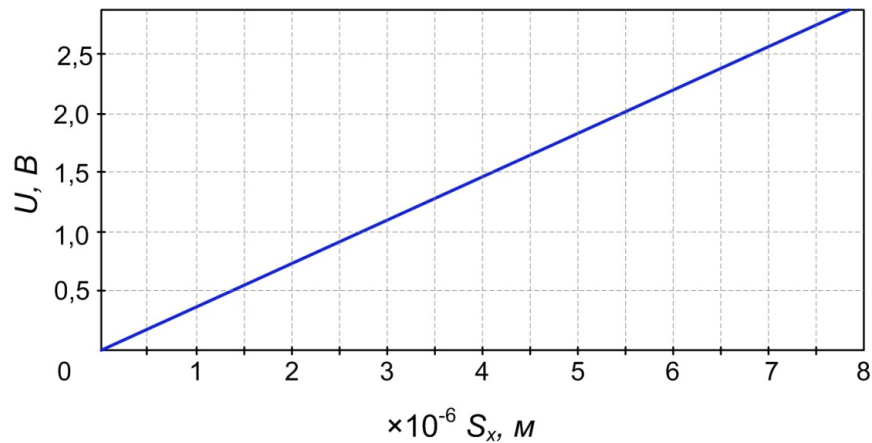


Рисунок 2.6 – Функція перетворення вимірювального каналу

З рівняння (2.37) можна визначити відносну похибку квантування (рис. 2.7)

$$\delta_{кв} = \frac{1}{N_x} \cdot 100\% = \frac{U_{on} \cdot r^2}{I \cdot S_{IO} \cdot R_{zz} \cdot S \cdot (2^n - 1)} \cdot 100\%. \quad (2.38)$$

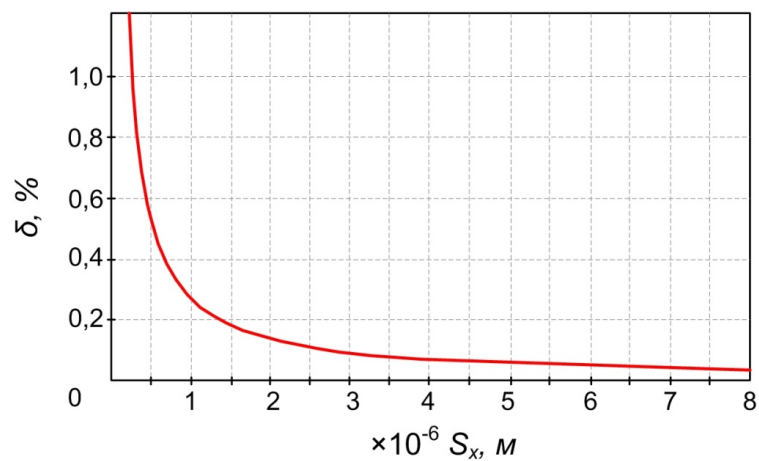


Рисунок 2.7 – Похибка квантування сигналу АЦП

3 РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОТЕХНОЛОГІЧНОГО ОПТИЧНОГО ПРИБОРУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ

У розділі розроблено оптичний пристрій на основі нанотехнологічного сенсорного елемента, а саме проточної двохелектродної комірки, що складається з РЕ з нанесеними сферичними напівпровідниковими КТ, як детекторними елементами, до системи додано систему сучасних фільтрів, що забезпечить довговічність сенсорного елемента, оберігаючи його від надмірного забруднення. Обрано вид та розмір КТ для модельної системи та проведено експериментальні дослідження.

3.1 Розробка структурної схеми нанотехнологічного оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах

Нанотехнологічний оптичний пристрій для визначення органічних речовин у рідких середовищах оснащений проточною двохелектродною коміркою на основі КТ, якими модифіковано РЕ, що відіграє ключову роль детектора в даному пристрої. Метою функціонування якого, як і будь-якої аналітичної системи, є отримання інформації про об'єкт дослідження, у разі кількісної оцінки наявності аналіту в досліджуваних зразках води.

З об'єкта дослідження за допомогою пристрою введення виймається проба, яка проходить три етапи очищення і доставляється пристроєм введення в комірку, де проводиться аналіз. Для цього на електроди комірки (РЕ та ДЕ) подається електричний сигнал через пристрій електрохімічного збудження – електрохімічний потенціостат, який проводить електроліз розчину та збудження КТ для електрохімічної реакції. Оскільки швидкість реакції однозначно визначається концентрацією реагуючих речовин і суворо контролюється потенціалами окислення та відновлення речовин, є чітка залежність між інтенсивністю ЕХЛ (кількістю випромінених фотонів) та концентрацією аналіта.

Виявлення цієї залежності відбувається на стадії побудови калібрувальної кривої при вимірі ЕХЛ модельних (стандартних) зразків із задалегідь відомим вмістом досліджуваної речовини. Залежність фотоструму ФЕП від концентрації аналіту дозволяє отримувати так званий калібрувальний графік. Після проведення аналізу проба виводиться із системи та за необхідності утилізується (знешкоджується) у пристрої утилізації [26]. Фотострум з пристрою реєстрації, що несе інформацію про об'єкт дослідження, надходить на пристрій управління та обробки інформації, який керує роботою ФЕУ [27] і є пристроєм сполучення цієї системи з персональним комп'ютером (ПК).

На структурній схемі (рис. 3.1) відображено основні канали передачі інформації та структурні блоки, де інформація перетворюється

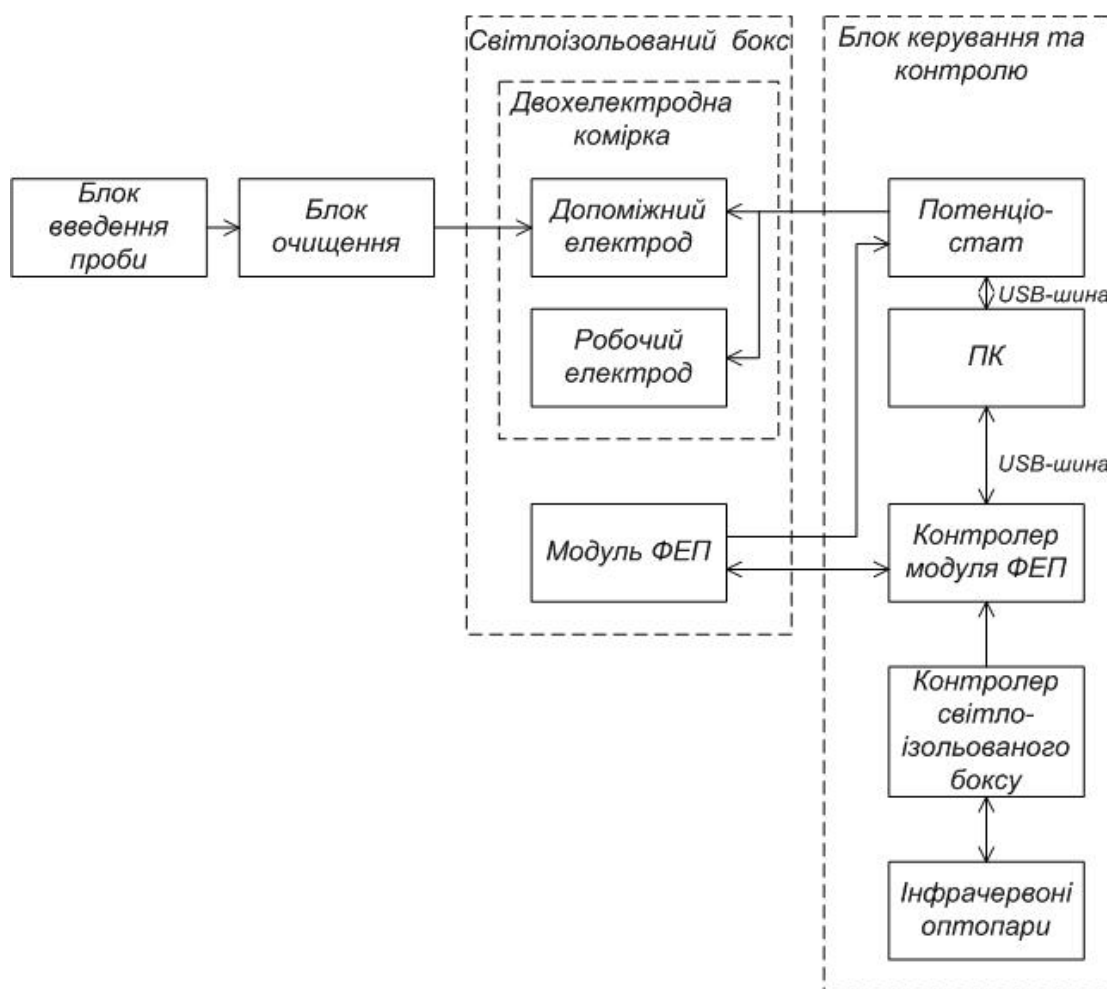


Рисунок 3.1 – Структурна схема оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах

Блок введення проби в оптичний пристрій представляє собою насос, з якого досліджуваний зразок вводиться в проточну систему. Для цієї мети було обрано мікронасос для агресивних та чистих середовищ до 5 мл/хв Burkert 7604 – унікальний самовсмоктуючий мембранний мікронасос, спеціально розроблений для безперервної подачі мінімальних обсягів рідких середовищ. Витрата може регулюватися за допомогою частотного вхідного сигналу. Максимальна вхідна частота становить 40 Гц, коли рідина тече практично без імпульсів. Мінімальні розміри (ширина 11 мм) дозволяють легко встановлювати насос у мініатюрних приладах.

Блок очищення аналізованої проби в оптичному пристрої здатний автоматизувати і скоротити тривалість етапу пробопідготовки. Для цього в даному блоці використовують ряд мембранних фільтрів. Мембранна технологія набула широкого поширення, як у промисловому, так і в побутовому використанні завдяки низці незаперечних переваг: стабільно висока якість очищеної води; мембрана на відміну від накопичувальних водоочисних систем не накопичує в собі домішки, що виключає ймовірність їх потрапляння в очищену воду; компактність.

Фотоелектронний помножувач (ФЕП) виступає як пристрій реєстрації та найбільш чутливий і точний перетворювач оптичного сигналу в електричний. Пристрій для визначення органічних речовин розрахований на проведення оптичних вимірювань (сигналу ЕХЛ) в довгохвильовій області видимого діапазону. Характер ЕХЛ сигналу і типова швидкість його зміни при використанні методу циклічної вольтамперометрії призводять до необхідної смуги пропускання каналу оптичних вимірювань на понад 20 кГц.

Виходячи з наведених вимог, а також з міркувань зручності установки, управління та з'єднання з рештою блоків і модулів, надійності як фотоприймач при розробці пристрою був обраний фотоелектронний помножувальний модуль Hamamatsu H-5720, що поєднує в собі, крім ФЕП, кероване джерело високої напруги для живлення ФЕП, пікоамперний перетворювач струм-напруга (ПСН). Зміна робочої напруги високовольтного

джерела живлення дозволяє змінювати чутливість ФЕУ, розширюючи таким чином динамічний діапазон інтенсивностей оптичного випромінювання (ЕХЛ), яке може реєструватися пристроєм. ФЭП працює у струмовому режимі у зв'язку з цим сигнал з ПСН надходить в блок керування та контролю, де оцифровується і передається ПК. Використання ФЕП забезпечує реєстрацію наднизьких оптичних сигналів, що є аналітичним сигналом пристрою, який свідчить про наявність того чи іншого компонента в розчині.

Серія Н5784 стійка до шумів, оскільки підсилювач встановлений біля ніжки виводу анодної трубки ФЕП. Опір зворотного зв'язку підсилювача 1 МОм дає коефіцієнт перетворення струм-напруга 1 В/мкА і має смугу пропускання 20 кГц. Значення індексу 20 моделі ФЕП визначає тип фотокатода – мультилужний, розширений в інфрачервону область, з підвищеною чутливістю, робочий спектральний діапазон 300 нм÷920 нм. Для керування коефіцієнтом підсилення ФЕП необхідно змінювати напругу, прикладену між диодами. Це досягається зміною напруги на вході керування в діапазоні +0,25 В ÷ +1 В. Основні характеристики та зовнішній вигляд ФЕП Н5784-20 наведені у додатку Б.

Враховуючи особливості роботи ФЕП, до потенціометра пред'являється ряд додаткових вимог: забезпечення кроку зміни коефіцієнта підсилення ФЕП в області його максимальної крутості не більше ніж на 10%; загальний опір 10 кОм; зміна початкового стану потенціометра при його підключенні до живлення, що вимагає наявності в мікросхемі енергонезалежної пам'яті, в якій зберігається початковий стан потенціометра (це пов'язано з необхідністю ініціалізації ФЕП у вимкненому стані доти, доки з ПК за допомогою програми, не буде заданий потрібний коефіцієнт підсилення); апаратне скидання потенціометра у вихідний стан, для забезпечення можливості захисту ФЕП від засвічування; використання для управління мінімальної кількості ліній.

Для забезпечення необхідної плавності у переналаштуванні коефіцієнта підсилення ФЕП необхідно розрахувати розрядність цифрового потенціометра.

Аналіз даних додатку Б залежності коефіцієнту підсилення ФЕП від керуючої напруги показує, що найбільша крутість цієї характеристики знаходиться в області низької чутливості ФЭП. Якщо розглянути перший інтервал графіка по керуючій напрузі (діапазон від 250 мВ до 300 мВ), то зміна коефіцієнта підсилення в ньому відбувається у діапазоні від $1,2 \times 10^2$ до 5×10^2 . Відповідно зміна коефіцієнта підсилення відбувається в 4,16 рази (416%) за зміни керуючого напруги на 50 мВ. Якщо апроксимувати цю область прямою, що проходить через крайні точки характеристики (250 і 300 мВ), то питоме збільшення коефіцієнта підсилення ФЕП в цьому діапазоні складе $416\%/50 \text{ мВ} = 8,3\%/мВ$. Таким чином, для забезпечення збільшення коефіцієнта підсилення на 10% за 1 крок необхідна зміна керуючого сигналу ФЕП $10\%/8,3\%/мВ = 1,205 \text{ мВ}$. Це є необхідною величиною кроку керуючої напруги. При максимальному значенні керуючої напруги у 1 В необхідно забезпечити дроблення цього значення на $1000\text{мВ}/1,205\text{мВ}=830$ кроків. Цій кількості кроків (з округленням у більшу сторону) відповідає розрядність цифрового потенціометра в 10 біт (1024 кроки).

Перераховані вимоги задовольняє серія цифрових потенціометрів фірми Analog Devices AD5231 [28], в якій є потенціометри з повним опором 10, 50 і 100 кОм. Основні характеристики та схема виводів мікросхеми AD5231 наведені у додатку В.

Основним джерелом загрози, яке може вивести ФЕП з ладу, є його інтенсивне засвічення при включеному живленні. При цьому через ФЕП протікає надмірний струм, здатний пошкодити схему підсилювача і ПСН, а також самі діоди ФЕП. Крім того, інтенсивне засвічення фотокатода навіть при відключеному живленні негативно впливає на фотоемісійний шар, погіршує його параметри.

Система управління ФЕП повинна мати можливість запобігання засвіченню фотокатода ФЕП незалежно від того, чи закритий світло ізолюваний бокс. Це можна зробити, забезпечивши ФЕП індивідуальним оптичним затвором з дистанційним керуванням. Можливість контролю стану

світлонепроникної кришки комплексу можна забезпечити, встановивши з боків кришки кінцеві вимикачі або оптичні датчики: активні (щілинна оптопара) або пасивні (твердотільні фотоприймачі, що реагують на зовнішню засвітку). Можливість відключення високовольтного живлення ФЕП при аварійній ситуації (інтенсивному засвіченні). Це можна зробити апаратно, шляхом подачі нульової напруги на керуючий вхід ФЕП. При цьому для правильної роботи аналізатора слід відстежувати цю ситуацію. Структурну схему контролера модуля ФЕП наведено на рисунку 3.2.

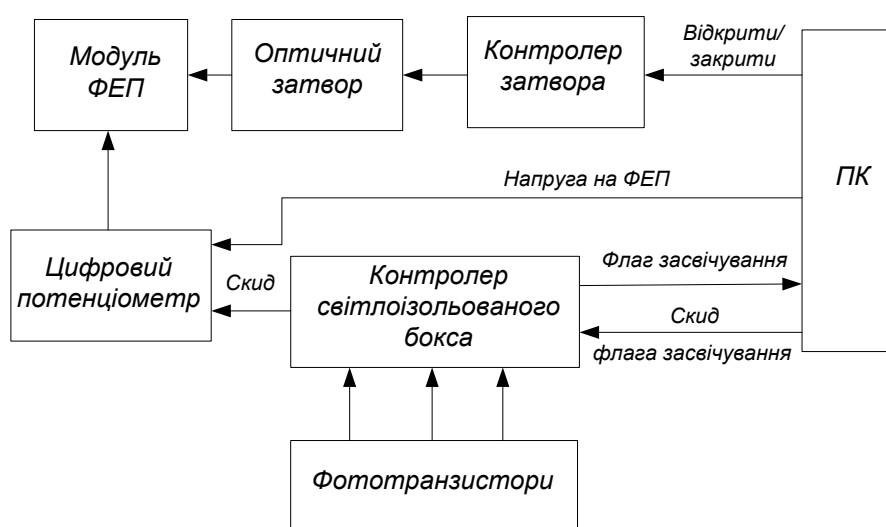


Рисунок 3.2 – Структурна схема контролера модулю фотоелектронного помножувача

Контролер модуля ФЕП включає в себе оптичний затвор, що запобігає надмірному засвіченню фотокатода ФЕП; контролер затвора, що забезпечує роботу останнього при керуванні сигналами з ПК, а також правильний стан (закритий) при підключенні всього пристрою до мережі; цифровий потенціометр, який управляє режимом роботи ФЕП; контролер світлонепроникного бокса, який контролює стан світлонепроникної кришки за допомогою трьох фотоприймачів (фототранзисторів), встановлених з боків, і у разі відкриття кришки формує прямокутний імпульс, що скидає стан цифрового потенціометра (відключає високу напругу ФЕП). Управління всіма компонентами наведеної системи здійснюються за допомогою ПК та

керуючої програми.

Для роботи цифрового потенціометра AD5231 необхідне живлення +5 В, яке підводиться до схеми управління від блоку живлення окремим кабелем. Зважаючи на можливість електромагнітних наведень на цей кабель, живлення доцільно фільтрувати безпосередньо на платі конденсатором ємністю не менше 1 мкФ, підключеним паралельно мікросхемі цифрового резистора.

Для спрощення конструкції системи управління ФЕП як стабілізованого керуючого джерела напруги, використовується джерело модуля ФЕП. Опорна напруга від модуля ФЕП становить 1,2 В, тоді як для керування використовується тільки напруга в діапазоні від 0 В до 1 В. Для цього послідовно з цифровим потенціометром на 10 кОм необхідно включати фіксований опір на 2 кОм. Слід врахувати те що, що варіація повної величини опору цифрових потенціометрів серії AD5231 становить $\pm 20\%$. Для компенсації цієї варіації доцільно замість фіксованого опору в 2 кОм поставити два резистори – один фіксований $R1$ і один підстроювальний $R2$ (рис. 3.3).

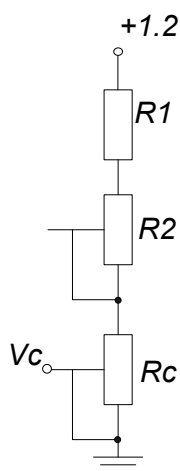


Рисунок 3.3 – Схема підключення цифрового потенціометра

Мінімальне значення повного опору цифрового потенціометра становить:

$$R_{c_{min}} = 10 \text{ кОм} - 20\% = 8 \text{ кОм},$$

а максимальне

$$R_{c_{max}} = 10 \text{ кОм} + 20\% = 12 \text{ кОм}.$$

Таким чином, для забезпечення максимального керуючого сигналу $V_c = 1 \text{ В}$ опір фіксованого резистора $R1 + R2$ повинен у першому випадку складати:

$$R1 + R2 = 1,2V \cdot R_{c_{min}} - R_{c_{min}} = 1,6 \text{ кОм},$$

а в другому випадку:

$$R1 + R2 = 1,2V \cdot R_{c_{max}} - R_{c_{max}} = 2,4 \text{ кОм}.$$

Такий діапазон додаткових фіксованих опорів можна отримати, взявши постійний опір $R1 = 1,5 \text{ кОм}$ та підстроювальний $R2 = 1 \text{ кОм}$.

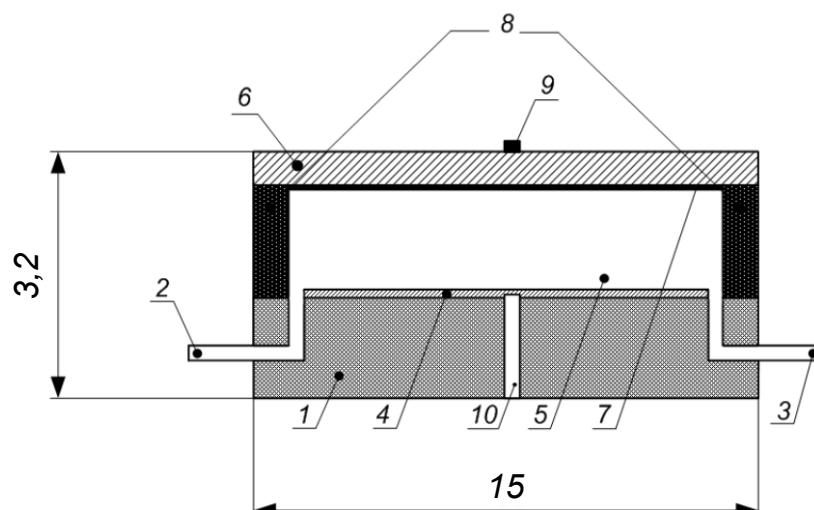
В якості потенціостата у системі використано модульний потенціостат *AutoLab PGSTAT 302* (Додаток Г). Потенціостат має два аналогових входу для вимірювання зовнішнього сигналу (напруга) та один вихід для керування обертовим дисковим електродом. Дана версія *AutoLab* має у наявності всі додаткові модулі необхідні для відомих видів електрохімічних досліджень. Потенціостат може працювати у режимі з двома, трьома та чотирма електродами.

3.2. Розробка конструкції та дослідження двохелектродної на основі квантових точок

При створенні сучасних оптичних пристроїв особливий інтерес представляє можливість використання таких нанотехнологій, як формування мономолекулярних впорядкованих плівок на основі сферичних напівпровідникових КТ методом ЛБ. Проблема створення твердотільних

сенсорів в даний час пов'язана з пошуком речовин, вбудова яких у плівку надавало б їм необхідну специфічність при аналізі. Вирішенням цієї проблеми є використання як електрохемілюмінофорів-реагентів [29] для модифікації електродів сенсорів методом ЛБ принципово нових функціональних матеріалів, таких як напівпровідникові КТ. Сформований таким чином пристрій має мініатюрні розміри та високу чутливість, що є найсуттєвішим для задач контролю рідиннофазних об'єктів чи розчинів.

На рис. 3.4 представлена конструкція розробленої двохелектродної комірки з конвекцією розчину для визначення органічних речовин у водних середовищах.



- 1 – підкладка; 2, 3 – отвори для введення та виведення проби відповідно; 4 – допоміжний електрод; 5 – робоча камера; 6 – робочий електрод; 7 – шар люмінесцентних квантових точок; 8 – прокладка; 9, 10 – контакти для підключення робочого та допоміжного електродів відповідно

Рисунок 3.4 – Конструкція проточної двохелектродної комірки

Як матеріал підкладки (1) можливе використання хімічного скла, кварцу чи полімерного матеріалу (наприклад, поліметилметаакрилат), напівпровідникових матеріалів (кремнію) і т.д. При виготовленні підкладки передбачають отвори для введення (2) та виведення (3) проби.

На поверхні підкладки виконують ДЕ (4) шляхом вакуумного напилювання чи осадження благородних металів *Pt*, *Au*. Використання благородних металів дозволяє на протязі тривалого часу забезпечити незмінність властивостей поверхні електроду, як наслідок стабільність його характеристик у період аналізу.

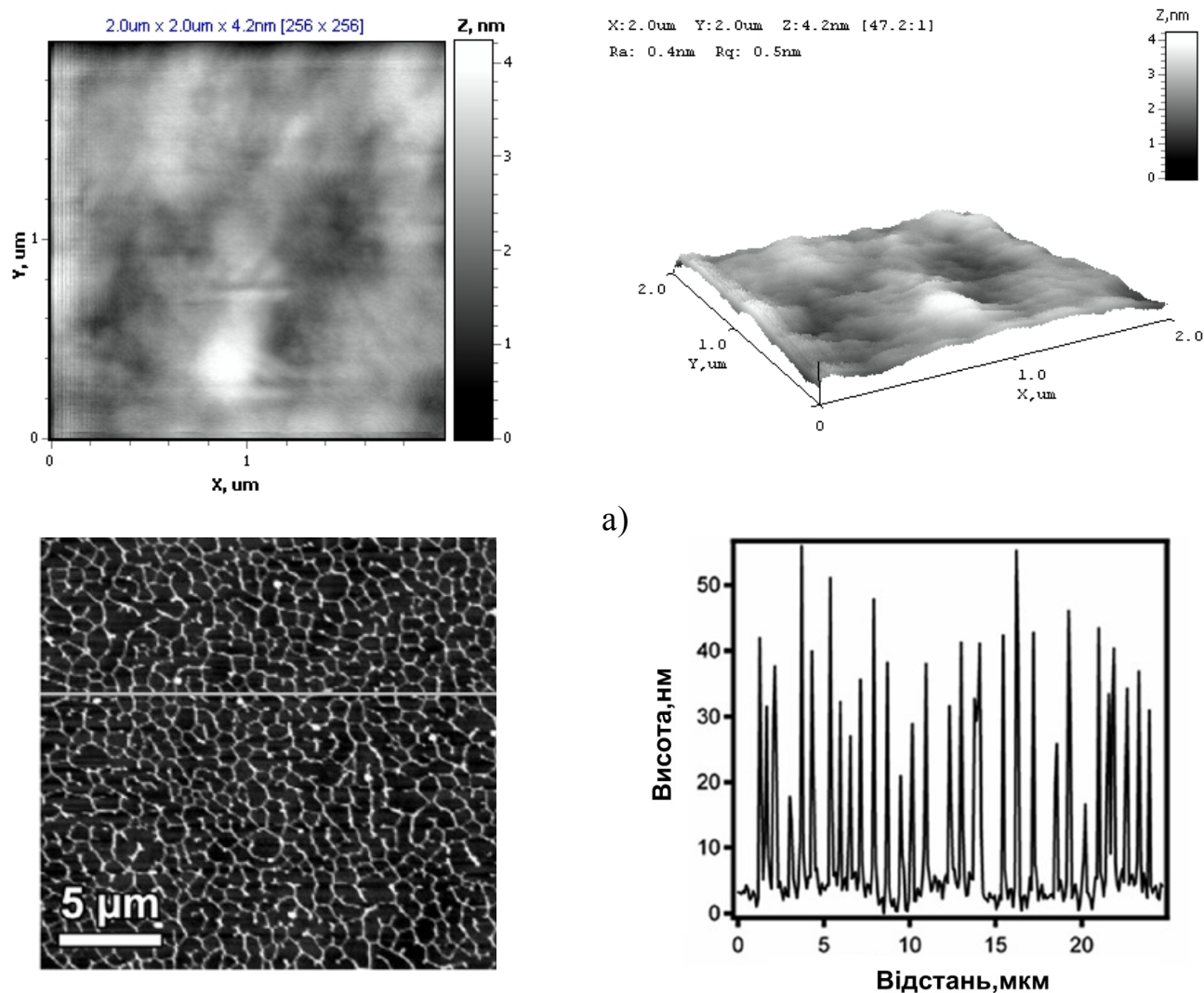
В робочу камеру комірки (5) водний зразок потрапляє через отвір для введення проби (2) автоматизовано, використовуючи мембранний мікронасос [30]. У робочій камері у процесі аналізу проводиться електроліз розчину [31].

Протилежна поверхня комірки представляє собою оптично-прозорий робочий електрод (6) з нанесеним шаром КТ *CdSe/ZnS/ТОРО* (7), які виконують роль детекторних елементів на наявність аналіта у водному зразку. Матеріал РЕ (6) обирається з урахуванням того, що виконання електроду не повинно перешкоджати реєстрації ЕХЛ, що збуджується у робочій камері (5) у процесі аналізу. Зважаючи на це як матеріал для РЕ використовують такі оптично прозорі напівпровідники як оксид індію (III) In_2O_3 та оксид олова (IV) SnO_2 . Найбільш ефективним вирішенням даної задачі є використання в якості матеріалу РЕ комбінації цих двох напівпровідників – оксид індію-олова (ІТО) нанесених тонким шаром на скляну підкладку. ІТО представляє собою тверду суміш оксидів індію (III) та олова (IV), типово 90 % першого та 10 % другого компонентів, прозорий для видимого світла, завдяки великій ширині забороненої зони (близько 4 еВ), але здатен відбивати інфрачервоні промені. ІТО є напівпровідником n-типу з провідністю порівняною з металічною, де іони олова слугують донорами електронів. Тонкі шари ІТО порядку 200 нм, нанесені таким чином на скло демонструють високу прозорість для видимого світла та мають поверхневий опір біля 4 Ω .

Пристроєм реєстрації оптичного сигналу – ЕХЛ, що збуджується в первинному перетворювачі під час аналізу є ФЕП, розташований ззовні у безпосередній близькості РЕ (6).

На рисунку 3.5 а,б представлені результати АСМ сканування структури ІТО підкладки без покриття (рис. 3.3 а) з нанесеними КТ типу *CdSe/ZnS/ТОРО*

з діаметром ядра 5,5 нм та товщиною оболонки 1,4 нм методом ЛБ (рис. 3.3 б, додаток Д).



а)

б)

Рисунок 3.5 – Результати АСМ сканування ІТО підкладки без покриття (а) та з покриттям – модифікованими квантовими точками *CdSe/ZnS/TOPO* (б).

Параметри сканування: 2 мкм×2 мкм×4,2 нм [256×256] з використанням зонда CSC-38 (а) та 2,6 мкм×2,6 мкм×36,5 нм [256×256] з використанням кантилівера DP17-HiRes-C (б)

Виходячи з того, що для використаного у роботі пристрою для реєстрації люмінесценції фотоелектронним помножувачем типу Hamamatsu H5784-20 з найбільшою чутливістю доцільно використовувати спектральний діапазон біля

630 нм (Додаток Б), то для забезпечення цієї вимоги бажано використовувати КТ CdSe/ZnS/ТОРО з діаметрами ядер $5,5 \div 6,0$ нм. Для таких радіусів ширина забороненої зони близько 2 еВ, що менше ніж різниця в енергіях НОМО та ЛУМО катіон-радикала органічної речовини, для прикладу візьмем – 3,4-бензпірен [13], що становить 6,28 еВ. Таким чином, можна зробити висновок, що для використання КТ як детекторного елемента первинного перетворювача для визначення БП є оптимальний діаметр КТ від 5,5 нм до 6,0 нм. У роботі запропоновано використовувати сферичні напівпровідникові КТ типу CdSe/ZnS/ТОРО з діаметрами ядер 5,5 нм.

Між електродами знаходиться ущільнювальна прокладка (8), яка реалізує функції стінок робочої зони первинного перетворювача.

За допомогою контактів підключення робочого (9) та допоміжного (10) електродів первинний перетворювач підключається до джерела живлення.

Прокачування розчину через первинний перетворювач може здійснюватися безперервно або на час вимірювання зупинятися, після чого зразок утилізується з робочої камери через отвір виведення пробки (3) під час його промивання. Ця обставина обумовлює експресність проведення аналізу, що також є характерною особливістю даної конструкції.

Слід зупинитися на обставині, що під час проведення аналізу фактично не відбувається витрата реагенту, оскільки він зафіксований на електроді. З цієї причини аналіз стає більш економічним, ця обставина є актуальною за використання дорогих електрохемілюмінофірів-реагентів [27].

Розглянемо докладніше технічні характеристики елементів двохелектродної комірки. Скляна підкладка представляє собою несучу конструкцію комірки з розмірами поверхні 10 мм×15 мм. Товщина підкладки складає 2 мм та лімітується жорсткістю конструкції та можливістю реалізувати отвори введення/виведення для прокачування пробки та промивання комірки. ДЕ на поверхні скляної підкладки наноситься товщиною $6 \div 10$ мкм. Зазор між паралельними електродами може варіюватися, для даної задачі він складає величину від 2,5 мм до 3,0 мм, що лімітується об'ємом інформативної пробки

зразка. Товщина верхньої ІТО пластини складає 200 мкм, що є компромісом між жорсткістю пластини та її габаритними розмірами. Товщина шару напівпровідникових КТ, що іміобілізуються на поверхні робочого електрода, складає 1 мономолекулярний шар, тобто від 8,5 нм до 10 нм. У результаті габаритні розміри двохелектродної комірки складають 3,2 мм×15 мм×10 мм. Ці розміри дозволяють реалізувати мультисенсорну систему, а також сенсорні матриці для проведення паралельних досліджень на одній вимірювальній платформі.

Розглянемо таку характеристику комірки, як максимальний аналітичний сигнал, що випромінюється з ЛБ мономолекулярного шару КТ. Для цього проведемо теоретичну оцінку здатності мономолекулярного шару випромінювати кванти світла. Як світлотехнічну характеристику використовуємо інтенсивність ЕХЛ. При цьому інтенсивність ЕХЛ є світловим потоком F_O , що випромінюється джерелом в одиничний тілесний кут Ω (для джерела, яке випромінює за всіма напрямками, $\Omega=4\pi$)

$$I_{exl} = \frac{F_O}{\Omega} = \Phi_{exl} \frac{hcN}{\lambda}, \quad (3.1)$$

$$\text{або } F_O = \Phi_{exl} \cdot \frac{hcN}{\lambda} \cdot \Omega \quad (3.2)$$

Потоком випромінювання первинного перетворювача є світлова енергія W , що протікає через РЕ площею S за одиницю часу t . Світлова енергія (Дж) в енергетичній системі фотометричних одиниць визначається кількістю квантів світла та довжиною хвилі випромінювання за формулою:

У випадку обраних детекторних елементів напівпровідникових квантових точок з діаметром ядра 5,5 нм, максимум спектра випромінювання ЕХЛ приходить на довжину хвилі 630 нм. Величина N визначається

$$N = \Phi_{exl} N_{KT}, \quad (3.3)$$

де N_{KT} – кількість КТ (емітерів ЕХЛ), нанесених на поверхню робочого електрода первинного перетворювача.

Якщо розглянути впровадження мономолекулярного шару КТ на площину РЕ в орієнтації, коли площина КТ паралельна площині електрода (що є оптимальним для взаємодії пари КТ-аналіт), в такому випадку одна КТ буде займати площу $72,25 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$. При щільному пакуванні на електроді може розташовуватися $2,076 \cdot 10^{12}$ КТ. У таблиці 3.1 представлені результати розрахунків параметрів аналітичного сигналу.

Суттєвими перевагами розробленої конструкції двохелектродної комірки на основі КТ у порівнянні з традиційними ЕХЛ-комірками є:

- підвищення вірогідності світлових рекомбінацій у процесі ЕХЛ-аналізу за рахунок іммобілізації КТ в упорядкованому шарі, до того ж здійснення найкращої для протікання рекомбінації з аналітом орієнтації КТ;
- можливість використання реагентів, нерозчинних у водних об'єктах, що значно розширює номенклатуру електрохемілюмінофорів-реагентів;
- усунена проблема витрати реагентів;
- висока технологічність виготовлення;
- мала собівартість виробу при масовому виготовленні і т.д.

Таблиця 3.1 – Оцінка параметрів аналітичного сигналу двохелектродної комірки на основі квантових точок

Параметр	Розраховане значення	Одиниці вимірювання
Кількість випромінюючих квантів світла при $\Phi_{exl} = 70\%$, $N_{випр}$	$1,453 \cdot 10^{12}$	
Світлова енергія, що випромінюється на довжині хвилі $\lambda=630 \text{ нм}$, W	$4,585 \cdot 10^{-7}$	Дж
Світловий потік сигналу шару КТ $t=10^{-3} \text{ с}$,	$4,031 \cdot 10^{-6}$	лм
Інтенсивність ЕХЛ	$0,321 \cdot 10^{-6}$	кд
Максимальний фотострум ЕХЛ, при $S_{IO} = 500 \text{ мкА/лм}$	$2,015 \cdot 10^{-9}$	А

Максимальний аналітичний сигнал оптичного пристрою для визначення органічних речовин відповідає концентрації аналіта 10^{-5} моль/л.

На рисунку 3.6 зображено контрольні електрохімічні та ЕХЛ дослідження робочого електрода ІТО модифікованого моношаром КТ у модельному рідиннофазному розчині без додавання до його БП – дослідження фонового сигналу та з додаванням 50 мкМ БП.

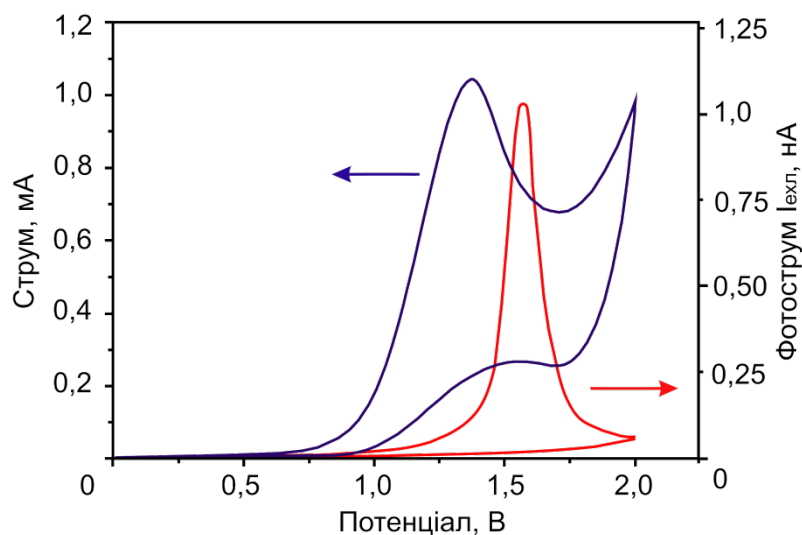
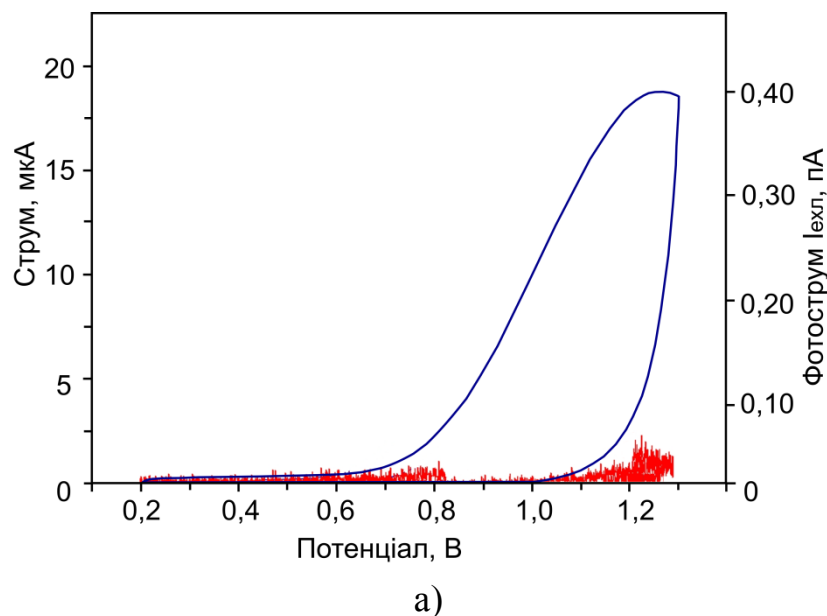


Рисунок 3.6 – Дослідження сенсорної системи з електродом ІТО модифікованого квантових точок типу *CdSe/ZnS/TOPO*. Склад тестового зразка – розчин ДМФА:вода 1:1, фон 0,1 М *NaClO₄* без БП – фоновий сигнал (а) з додаванням 50 мкМ БП (б)

Було проведено ряд експериментальних досліджень з модельними розчинами за таких же умов, але з різними концентраціями аналіту – БП у діапазоні концентрацій $10^{-9} \div 10^{-5}$ М [13]. Кожен експеримент повторювався п'ять разів (табл. 3.2). На основі проведених досліджень та статистичної обробки результатів побудований градувальний графік (ГГ) залежності інтенсивностей електрохемілюмінесценції (фотоструму) від концентрації.

Таблиця 3.2 – Експериментальні дослідження модельних зразків

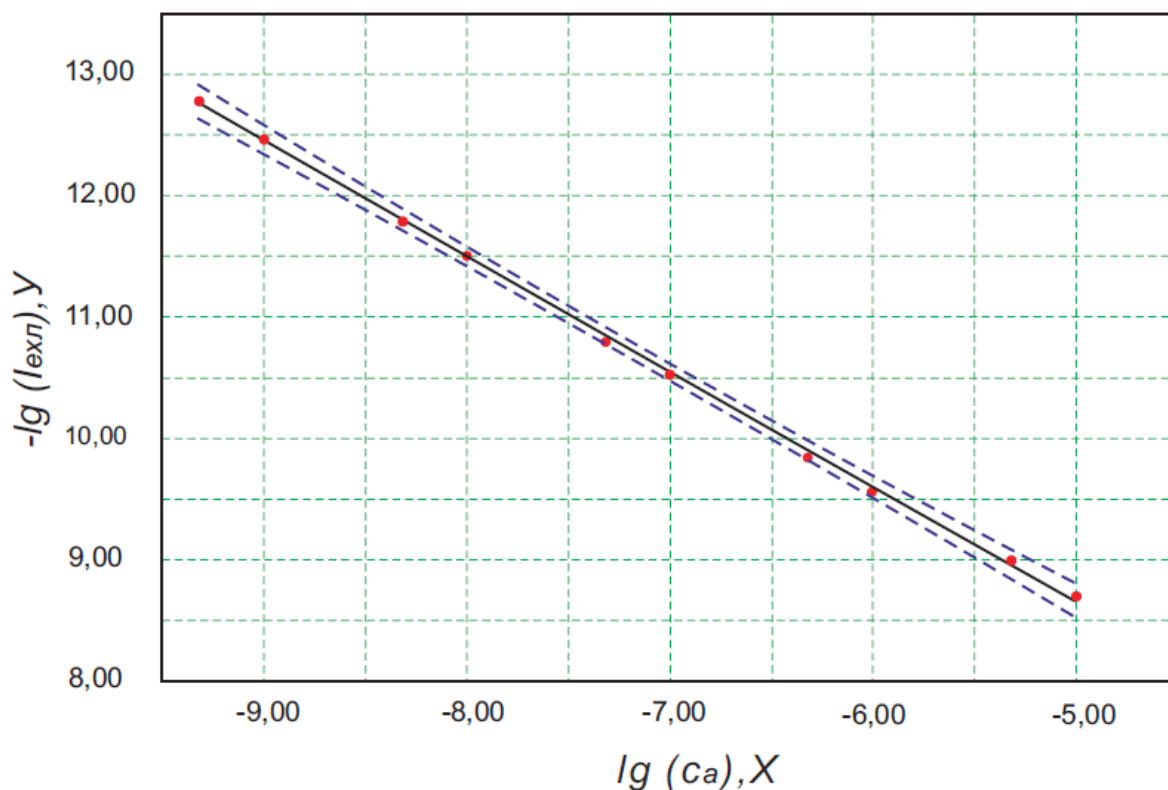
Номер зразка	Концентрація БП, $x = \lg(c_a)$ <i>моль/л</i>	Величина аналітичних сигналів (фотострум), $y = \lg(I_{exl}), A$				
		y_1	y_2	y_3	y_4	y_5
1	-5,000	-8,699	-8,695	-8,691	-8,689	-8,682
2	-5,316	-9,005	-8,999	-8,996	-8,996	-8,990
3	-6,000	-9,516	-9,511	-9,510	-9,508	-9,505
4	-6,316	-9,808	-9,806	-9,804	-9,803	-9,801
5	-7,000	-10,521	-10,519	-10,518	-10,517	-10,516
6	-7,316	-10,790	-10,789	-10,788	-10,786	-10,785
7	-8,000	-11,502	-11,498	-11,496	-11,494	-11,492
8	-8,316	-11,789	-11,785	-11,781	-11,779	-11,778
9	-9,000	-12,469	-12,465	-12,458	-12,457	-12,455
10	-9,316	-12,795	-12,791	-12,787	-12,782	-12,779

Використовуючи апарат статистичної обробки експериментальних результатів вимірювань аналітичного сигналу (табл. 3.2) проведено розрахунок випадкових похибок результатів аналізу (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Результати розрахунків випадкових похибок вимірювань

Концентрація БП $\lg(c_a), x$	-5,000	-5,316	-6,000	-6,316	-7,000	-7,316	-8,000	-8,316	-9,000	-9,316
Математичне сподівання, \bar{y}	-8,691	-8,997	-9,510	-9,804	-10,518	-10,787	-11,496	-11,782	-12,460	-12,786
СКВ, $S \cdot 10^{-3}$	6,419	5,450	4,062	2,702	1,923	2,074	3,845	4,560	5,933	6,496
Коефіцієнт варіації, $S_r \cdot 100\%$	0,073	0,061	0,042	0,027	0,018	0,019	0,033	0,038	0,047	0,051
Довірчий інтервал, $\pm \Delta_\delta$	0,080	0,068	0,051	0,034	0,024	0,026	0,048	0,057	0,074	0,081

Градувальний графік для визначення БП у розчинах, використовуючи розроблену двохелектродну комірку з модифікованим КТ РЕ представлений на рис. 3.7.



— — пряма регресії; ●●● — математичне сподівання результатів паралельних вимірювань; ----- — границі довірчих інтервалів результатів аналізу

Рисунок 3.7 – Градувальний графік

Для оцінки правильності вимірювань двохелектродною коміркою та системою за побудованим ГГ паралельно проведено вимірювання концентрацій приготованих модельних розчинів, використовуючи метод спектрофотометрії та спектрофотометр Ocean Optics QE65000 (табл. 3.4).

З табл. 3.2 видно, що методична похибка є порівняно незначною, бо у ході експерименту використовували калібрований посуд та повірене обладнання, реагенти класу ХЧ, саме ці чинники і є основними джерелами систематичних похибок. Похибка вимірювання концентрації нанофотонним методом відносно вимірювань спектрофотометричним методом не перевищує

2,407 % (рис 3.8).

Таблиця 3.4 – Порівняння концентрацій модельних розчинів, виміряних двохелектродною коміркою та методом спектрофотометрії

№ зразка	Концентрація $c_{БП}$ (моль/л)		$ x - x_{арб} $	$\frac{ x - x_{арб} }{x_{арб}} \cdot 100\%$
	двохелектродна комірка (x)	спектрофотометр ($x_{арб}$)		
1	$1,023 \cdot 10^{-5}$	$1,012 \cdot 10^{-5}$	$0,011 \cdot 10^{-5}$	1,086
2	$5,069 \cdot 10^{-5}$	$5,014 \cdot 10^{-6}$	$0,055 \cdot 10^{-5}$	1,096
3	$1,025 \cdot 10^{-5}$	$1,013 \cdot 10^{-6}$	$0,012 \cdot 10^{-5}$	1,165
4	$5,083 \cdot 10^{-5}$	$5,021 \cdot 10^{-7}$	$0,062 \cdot 10^{-5}$	1,232
5	$1,028 \cdot 10^{-5}$	$1,014 \cdot 10^{-7}$	$0,014 \cdot 10^{-5}$	1,390
6	$5,097 \cdot 10^{-5}$	$5,023 \cdot 10^{-8}$	$0,074 \cdot 10^{-5}$	1,473
7	$1,032 \cdot 10^{-5}$	$1,016 \cdot 10^{-8}$	$0,016 \cdot 10^{-5}$	1,574
8	$5,113 \cdot 10^{-5}$	$5,024 \cdot 10^{-9}$	$0,089 \cdot 10^{-5}$	1,771
9	$1,040 \cdot 10^{-5}$	$1,019 \cdot 10^{-9}$	$0,021 \cdot 10^{-5}$	2,060
10	$5,148 \cdot 10^{-5}$	$5,027 \cdot 10^{-10}$	$0,121 \cdot 10^{-5}$	2,407

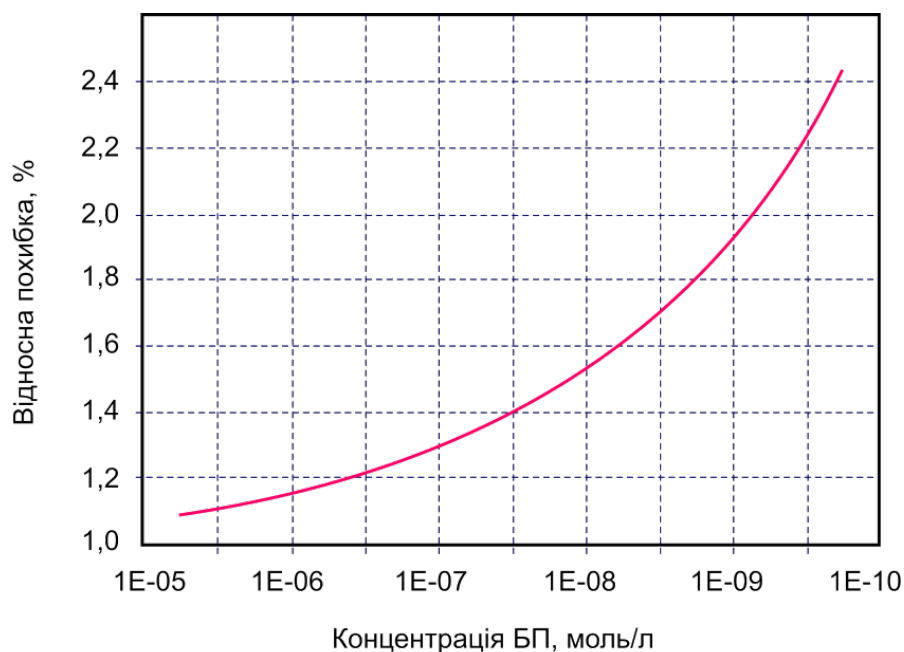


Рисунок 3.8 – Оцінка методичної похибки вимірювань

Під час виконання роботи, розробки та дослідження оптичного пристрою для визначення органічних речовин у водних розчинах було сформовано ряд конструктивних рекомендацій та умов для проведення аналізу (табл. 3.5)

Таблиця 3.5 – Рекомендації до оптичного пристрою для визначення органічних речовин у водних розчинах

Матеріал електроду	скляна підкладка з ІТО покриттям
Розмір довжина× ширина × висота, мм	15×10×3,2
Середовище для електролізу	диметилформамід, вода
Метод формування шару КТ	метод ЛБ
Кількість шарів КТ на поверхні	1
Тип квантових точок	<i>CdSe/ZnS</i>
Стабілізуюче покриття КТ	триоктилфосфін оксид (<i>TOPO</i>)
Нижня межа визначення аналіту, моль/л	$1,58 \cdot 10^{-10}$
Тривалість пробопідготовки, хв.	10
Тривалість аналізу, хв.	5
Селективність	визначається протоколом аналізу ~ 1 нмоль/л для суміші однотипних речовин

ВИСНОВКИ

У роботі вирішена науково-практична задача у галузі приладобудування та нанотехнологій – розробка та дослідження оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах. Використання квантових точок як детекторів націлено на зниження межі визначення та підвищення швидкодії аналізу та мініатюризації оптичного пристрою та його детектора – двохелектродної комірки.

Обґрунтовано доцільність використання люмінесціюючих напівпровідникових квантових точок як основних елементів оптичного пристрою за рахунок їх специфічних фізико-хімічних властивостей, що зумовлює їх переваги у порівнянні з органічними люмінофорами.

Проаналізовано фізичну модель процесу неоптичного збудження КТ у системах з речовиною аналітом, що полягає у міжмолекулярному переносі електрона між аніон-радикалом аналіта та катіон-радикалом квантової точки, в результаті чого квантова точка збуджується з подальшим випромінюванням кванта світла – оптичного сигналу розробленим пристроєм.

Проведено математичний аналіз процесів, які виникають у вимірювальному каналі оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах, з метою оцінки інструментальних похибок аналізу.

Розроблено структурну схему автоматизованого оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах та описано принцип роботи його модулів під час проведення аналізу.

Розроблено конструкцію нанотехнологічної двохелектродної комірки на основі КТ, яка є детекторним елементом (первинним перетворювачем) оптичного пристрою для визначення органічних речовин у рідких середовищах.

Проведено дослідження роботи нанотехнологічної двохелектродної комірки на модельних зразках.

Здійснено статистичну обробку отриманих даних з використанням методу регресійного аналізу. Побудовано градувальний графік. За градувальним графіком розраховано межу виявлення та межу визначення, які дорівнюють $0,53 \cdot 10^{-10}$ моль/л та $1,58 \cdot 10^{-10}$ моль/л відповідно. Таким чином межа визначення даного методу в порівнянні з відомими оптичними та електрохімічними методами знижується майже на два порядки, що дозволяє визначати надмалі концентрації органічних речовин у рідких середовищах, зокрема водних розчинах біологічних рідин та об'єктів довкілля.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. McNair H. M. Analysis of priority pollutants – current status / H. M. McNair // Trends Anal. Chem. – 1982. Vol. 1, No 6. – P. IV–VI. – ISSN 0165-9936.
2. Budde W. L. Organics in the environment / W. L. Budde, J. W. Eichelberger // Anal. Chem. – 1979. – Vol. 51, No. 6. P. 567–574. – ISSN 0003-2700.
3. Albert R. E. Validity of long-term and short-term assays for carcinogenesis / R. E. Albert // Health Impacts Differ Sources Energy. Proc. Int. Symp. : Abstracts, June 22–26, 1981, Nashville. – Austria. : Vienna. – 1982. – P. 379–385.
4. Рожицкий Н. Н. Электрохимическая люминесценция : [монографія] / Н. Н. Рожицкий, А. И. Бых, М. А. Красноголовец. – Харьков: ХТУРЭ, 2000. – 320 с. – ISBN 5-7763-2728-8.
5. Білаш О. М. Електрохемілюмінесценція у водних розчинах рубрену та 9,10-дифенілантрацену, інкорпорованих в Ленгмюр-Блоджеттівські шари / О. М. Білаш, А. В. Кукоба // Вісник Харківського національного університету. – 2007. – Вип. 15(38), № 770. – С. 56–61. – ISSN 2075-5457.
6. Жолудов Ю. Т. Моделирование переходных процессов в электрохемилюминесцентном сенсоре с модифицированным электродом / Ю. Т. Жолудов // Системи обробки інформації. – 2011. – № 8 (98). – С. 75–78. – ISSN 1681-771.
7. Armstrong N. R. Light-emitting electrochemical processes / N. R. Armstrong, R. M. Wightman, E. M. Gross // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2001. No. 52. – P. 391–422. – ISSN 0066-426X.
8. Werner T. C. Electrochemiluminescence of anthracene and 9,10-dimethylantracene. Role of direct excimer formation / T. C. Werner, J. Chang, D. M. Hercules // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – No. 92(4). – P. 763–768. – ISSN 0002-7863.
9. Білаш О. М. Електрохемілюмінесценція у водних розчинах рубрену та 9,10-дифенілантрацену, інкорпорованих в Ленгмюр-Блоджеттівські шари / О.

М. Білаш, А. В. Кукоба // Вісник Харківського національного університету. – 2007. – Вип. 15(38), № 770. – С. 56–61. – ISSN 2075-5457.

10. Хрусталеv К. Л. Оптохемотронные сенсоры – новые элементы биомедицинских диагностических систем. Система гистамин-антрацен / К. Л. Хрусталеv, Д. В. Снежко, Н. Н. Рожицкий // Проблемы бионики: Всеукр. межвед. науч.-техн. сб. – 2001. – №. 54. – С. 60–67. – ISSN 0555-2656.

11. Жолудов Ю. Т. Электрохемилюминесцентные свойства органических пленок с внедренными углеродными нанотрубками / Ю. Т. Жолудов, Е. М. Белаш, Н. Н. Рожицкий // Журн. нано- та електронної фізики. – 2012. – Т. 4, № 1. – Р. 02030(4с). – ISSN 2077-6772.

12. Рожицкий Н. Н. Электрохемилюминесцентный анализ растворов / Н. Н. Рожицкий // Журн. аналит. химии. – 1992. – № 10/11 (47). – С. 1765–1793. – ISSN 0044-4502.

13. Сушко О. А. Метод контролю органічних канцерогенних речовин в об'єктах різної фізичної природи / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 4/6 (70). – С. 23–30. – ISSN 1729-3774.

14. Рожицкий Н. Н. Возможности импульсной электрохемилюминесценции при анализе веществ в растворах / Н. Н. Рожицкий, В. М. Головенко // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 2. – С. 197–201. – ISSN 0424-8570.

15. Бых А. И. Исследование электрохемилюминесцентного индикатора с прокачкой активной среды / А. И. Бых, Н. Н. Рожицкий, В. Е. Александрук // Электронная техника. – 1984. – Т. 4, № 6. – С. 53–57.

16. Метрологія та вимірювальна техніка : навч. посіб. / [В. В. Кухарчук, В. Ю. Кучерук, В. П. Долгополов, Л. В. Грумінська]. – Вінниця : УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2014. – 252 с. – ISBN 966-641-084-2.

17. Головенко В. М. Электрохемилюминесцентный метод исследования поверхности электродов и визуализации фарадеевских процессов. Диффузионно-кинетическая модель электрохемилюминесценции в ячейках с электродами с

различными дефектами и гетерогенностью / В. М. Головенко, А. В. Кукоба, Н. Н. Рожицкий // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 7. – С.837–843.

18. Bondarenko I., Bendeberya H., Gritsunov O., Makovskaya O. Increasing the level of photo biological safety of the emission spectrum of an LED light source // Innovative Technologies and Scientific Solutions for Industries, 2020, No. 3 (13), P. 138-144.

19. Кузьмичев В. Е. Законы и формулы физики / В. Е. Кузьмичев. – К. : Наукова думка, 1989. – 864 с.

20. Фізичні основи біомедичної оптики : монографія / [С. В. Павлов, В. П. Кожем'яко, П. Ф. Колісник та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 152 с. – ISBN 978-966-641-383-6.

21. Источники и приемники излучения : учебн. пос. для студ. опт. спец. вузов / [Г. Г. Ишанин, Э. Д. Панков, А. Л. Андреев, Г. В. Польщиков]. – СПб. : Политехника, 1991. – 240 с. – ISBN 5-7325-0164-9.

22. Васілевський О. М. Елементи теорії побудови потенціометричних засобів вимірювального контролю активності іонів з підвищеною вірогідністю [монографія] / О. М. Васілевський, В. М. Дідич. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 176 с. – ISBN 978-966-641-505-2.

23. Калниболотский Ю. М. Проектирование электронных схем / Ю. М. Калниболотский, В. С. Рысин. – К. : Техніка, 1991. – 144 с.

24. Pashchenko A., Gritsunov O., Babichenko O. Energy states of particles in a quantum sized structure with a complex shaped band diagram // Innovative Technologies and Scientific Solutions for Industries, 2020, No. 4 (14), P. 176-185.

25. Интегральные микросхемы: Микросхемы для аналого-цифрового преобразования и средств мультимедиа /ДОДЭКА, 1996. – 384 с.

26. Сушко О. А. Метод контролю органічних канцерогенних речовин в об'єктах різної фізичної природи / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 4/6 (70). – С. 23–30. – ISSN 1729-3774.

27. Сушко О. А. Нанофотонний метод визначення органічних канцерогенів у водних середовищах / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/5(55). – С. 40–46. – ISSN 1729-3774.

28. Sushko O. A. Investigation of a nanophotonic sensor with electrode modified by semiconductor quantum dots / O. A. Sushko, M. M. Rozhitskii // J. of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, No 1. – 01009(7pp). – ISSN: 2077-6772.

29. Сушко О. А. Разработка нанофотонного сенсорного устройства для определения пестицидов в водных объектах окружающей среды / О. А. Сушко, Н. Н. Рожицкий // Функциональная компонентная база микро-, опто- и нанoeлектроники : III междунар. науч. конф. 28 сент.-2 окт. 2010 г. : тезисы докл. – Х.-Кацевели: ХНУРЕ и др., 2010. – С. 341–344.

30. Пат. 87433 Україна, МПК G 01 N 27/44. Нанофотонна сенсорна система для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища / Сушко О. А., Рожицький М. М., Білаш О. М.; власник Харківський нац. ун-т радіoeлектроніки. – № u 2013 09416; заявл. 29.07.13; опубл. 10.02.14, Бюл. № 3.

31. Gritsunov A., Bondarenko I., Pashchenko A., Babychenko O., Odarenko E. On the Quantum Electrodynamics of Nanophotonic Systems // Proc. 15th Int. Conf. on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecomm. and Computer Eng. (TCSET-2020) – Lviv-Slavske, Ukraine. – 2020. – P. 15-20.