

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 543.4:535.421

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К МОНИТОРИНГУ ЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕНСОРНЫМИ
ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТРИЦАМИ

© 2021 г. Е. С. Большаков^а, А. В. Иванов^{а, б, *}, А. В. Гармаш^а, А. С. Самохин^а,
А. А. Козлов^с, Ю. А. Золотов^{а, б}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^сРоссийский технологический университет МИРЭА, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119454 Россия

*e-mail: sandro-i@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

Предложен комплексный аппаратно-программный подход к регистрации аналитического отклика сенсорных матриц при продолжительном воздействии жидких углеводородов и их паров. Разработана и с помощью 3D-печати изготовлена ячейка для детектирования углеводородов на фотонно-кристаллических сенсорных матрицах с компьютерной записью и накоплением спектров диффузного отражения с последующей метрологической обработкой сигнала. Осуществлен контроль низкого содержания летучих органических соединений в воздухе рабочей зоны, данные хорошо согласуются с этапами рабочего цикла на лакокрасочном производстве. Подтверждена статистическая значимость изменений аналитического сигнала фотонно-кристаллического сенсора, обусловленных меняющейся во времени концентрацией углеводородов.

Ключевые слова: функциональные материалы, фотонные кристаллы, спектроскопия диффузного отражения, химический анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21020033

ВВЕДЕНИЕ

Фотонные кристаллы — это твердотельные функциональные материалы, имеющие упорядоченную структуру с периодически изменяющимся показателем преломления и обладающие структурным цветом [1]. Фотонный кристалл прозрачен в видимой области электромагнитного излучения, за исключением узкой полосы, которая обусловлена наличием стоп-зон, а также полной и псевдозапрещенной зон. Положение максимума полосы отражения фотонного кристалла может быть найдено из закона Брэгга–Снелла:

$$m\lambda = 2d_{111}\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{air}}^2} \sin^2 \theta, \quad (1)$$

где m — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны максимума отражения, нм, d_{111} — межплоскостное расстояние между кристаллическими плоскостями, нм (111), n_{eff} — эффективный показатель преломления кристаллической структуры (в нашем случае кристаллического коллоидного массива), n_{air} — показатель преломления среды (в нашем случае воздуха), из которой падает

свет, θ — угол падения [2, 3]. Из уравнения (1) видно, что положение максимума полосы отражения фотонного кристалла существенно зависит от угла наблюдения. Следовательно, необходим надежный универсальный и унифицированный метод регистрации структурного цвета фотонного кристалла.

В последнее время материалы на основе фотонных кристаллов получили распространение в химическом анализе. Разнообразие способов формирования фотонных кристаллов, типов образующихся структур и способов их модифицирования велико [4–10]. К основным методам увеличения селективности фотонных кристаллов можно отнести следующие: а) использование в качестве материала матрицы чувствительных к аналиту веществ (матричное взаимодействие), б) введение в фотонную структуру молекулярного агента распознавания — импрегнирование и иммобилизация реагента, в) формирование в структуре специфических сайтов распознавания для захвата молекул-мишеней — метод молекулярных отпечатков. Разработка сенсоров, использующих в

качестве платформы фотонные кристаллы, сочетается с такими направлениями создания и развития функциональных материалов, как применение полимеризованных ионных жидкостей [11] или токопроводящих полимеров [12] в качестве матрицы для аналитических сенсоров; создание многослойных сборок, состоящих, например, из фотонного гидрогеля и ион-селективной пластифицированной ПВХ-мембраны [13]. Приведем также пример применения композиционных субмикронных частиц: модифицированные суперпарамагнитные наночастицы заключены в полимерную субмикронную капсулу, и непосредственно на ее поверхности отпечатаны молекулы-мишени [14]. Интересным примером является формирование фотонных кристаллов на контактных линзах для непрерывного контроля уровня глюкозы в физиологических жидкостях [15].

Аналитическим сигналом в фотонно-кристаллических (ФК) сенсорах служит смещение максимума полосы отражения, которое регистрируется как гипсохромный или батохромный сдвиг спектра, а также изменение интенсивности отражения (гипер- или гипохромный эффект). Спектрофотометры зеркального отражения позволяют получать спектр с высокой дискретностью (<1 нм), а поскольку при детектировании аналита происходит смещение максимума длины волны на несколько десятков и даже сотен нм, для сканирования полного диапазона видимой области требуется некоторое время. Это обстоятельство ограничивает использование прибора при исследовании кинетики взаимодействия ФК-сенсоров с аналитами. Современные компактные спектрофотометры, оснащенные оптоволоконными волноводами, имеют высокую скорость регистрации сигнала и гибкость установки источника и приемника излучения. Поскольку угол измерения является критическим фактором при регистрации спектров зеркального отражения анизотропных структур, предпочтительным может оказаться метод спектроскопии диффузного отражения, позволяющий получить интегральные характеристики фотонно-кристаллического массива. Серийные настольные спектрофотометры диффузного отражения, используемые в промышленности, неудобны из-за своих больших габаритов, хотя и обладают лучшими аналитическими характеристиками благодаря интегрирующей сфере. Доступный вариант для изучения диффузного отражения ФК-структур — мини-спектрофотометры, входящие в программно-аппаратные комплексы для калибровки принтеров и экранов компьютеров, соответствующие требованиям ISO 13655:2017 и уже использующиеся для колориметрических измерений. Эти устройства хорошо зарекомендовали себя в химическом анализе; оценена их погрешность при определении характеристик цвета (координат цветности) [16–18]. Отметим, что необходимо использовать только

спектрофотометры с дифракционной решеткой, обеспечивающие регистрацию спектра диффузного отражения с шагом не больше 10 нм, а не более дешевые варианты, основанные на применении светофильтров [19].

Применение стандартизированного метода измерения цвета ФК-сенсоров позволяет получить цветовые координаты и воспользоваться в химическом анализе цветовыми пространствами RGB, CIE и др. [13, 20]. Такой подход дает возможность построить в цветовом пространстве треки цвета в зависимости от концентрации аналита, а также в дальнейшем проводить определение веществ при помощи простых спектрофотометров или цифровых бытовых устройств типа сканеров и фотоаппаратов.

Надежно и гибко объединить различные узлы экспериментальных установок позволяет технология 3D-печати. Ее применяют для создания самодельных устройств: корпусов, держателей и других вспомогательных элементов [21–23]. Одно из основных преимуществ технологии 3D-печати заключается в возможности быстрого и относительно недорогого производства уникальных деталей или даже конструктивно-законченных устройств, предназначенных для решения специализированных задач [24], что открывает дополнительные возможности в области химического анализа. Мы применили технологию 3D-печати для стандартизации нанесения проб на ФК-сенсоры и для совершенствования системы регистрации сигнала.

Цель настоящей работы — разработка комплексного подхода к исследованию отклика сенсорных устройств на основе фотонных кристаллов при воздействии жидких углеводородов и их паров, включающего ячейку, подготовленную с помощью 3D-печати, а также компьютерный сбор результатов с их последующей метрологической обработкой. Функциональные материалы на основе фотонных кристаллов представляют собой хорошую платформу для создания тест-систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка. Серии спектров диффузного отражения получали с использованием спектрофотометра eye-one Pro (X-Rite, Inc., USA), имеющего голографическую дифракционную решетку с 128-пиксельной диодной матрицей. Спектрофотометр располагали на разработанных нами приставках, фиксирующих прибор в двух положениях — апертурой вверх или вниз. Расположение апертурой вниз на специальной приставке позволяло детектировать пары химических веществ в замкнутом пространстве — насыщенные пары (рис. 1а). Приставка имеет гнездо для кюветы и оснащена датчиком влажности,

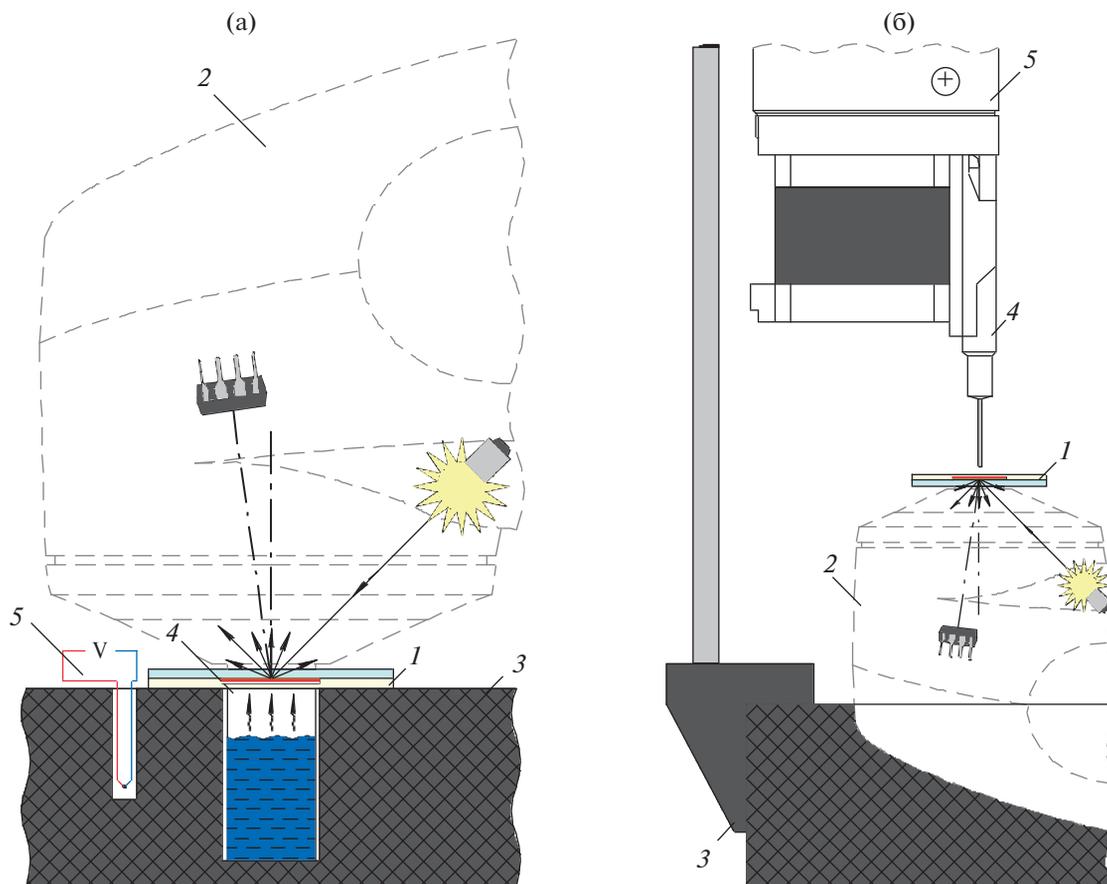


Рис. 1. Схема экспериментальных установок для детектирования углеводородов с использованием фотонных кристаллов: а – детектирование насыщенных паров: 1 – сенсор на основе фотонного кристалла, 2 – спектрофотометр eye-one Pro, 3 – фиксирующая приставка к спектрофотометру, 4 – кювета с анализом, 5 – датчик влажности, температуры и давления; б – детектирование паров и аликвот: 1 – сенсор на основе фотонного кристалла, 2 – спектрофотометр eye-one Pro, 3 – фиксирующая приставка к спектрофотометру, 4 – микрошприц Hamilton Microliter 705 N, 5 – шприцевой насос.

температуры и давления BMP280 (Robert Bosch GmbH, Germany). Сенсор размещали на кювете и прижимали кольцом, герметично закрывая ее, что позволяло создавать насыщенные пары. Измерения спектров диффузного отражения проводили с обратной стороны сенсора через оптически прозрачную подложку (поликарбонат, полиэтилентерефталат, стекло) в непрерывном режиме. Установку использовали на этапе модельных экспериментов с насыщенными парами растворителей.

При фиксации прибора апертурой вверх (рис. 1б) можно работать как с газообразными анализатами в окружающем воздухе, так и с аликвотами жидкостей, которые наносят с помощью шприцевого насоса (дозатора) с использованием микрошприца Hamilton Microliter 705 N непосредственно на поверхность сенсора. Микрошприц устанавливали в шприцевой насос, который фиксировали в приставке спектрофотометра. В работе использовали самодельный шприцевой насос, управляемый при помощи платы Arduino UNO. Большин-

ство деталей шприцевого насоса и корпус блока управления изготавливали методом 3D-печати. Конструкцию шприцевого насоса, описанную в работе [24], изменили с целью вертикального расположения шприца. Основание установки отлили из эпоксидной смолы, что, с одной стороны, обеспечивало надежную фиксацию спектрофотометра, а с другой – увеличивало массу и устойчивость всей конструкции. Насос устанавливали на штативе, что позволяло точно выставлять зазор между кончиком иглы шприца и поверхностью сенсора. Крепление штатива к основанию спроектировано таким образом, чтобы игла шприца располагалась перпендикулярно плоскости пластины с сенсором над центром измерительного окна прибора. Данные получали с помощью стандартного программного обеспечения iShare. Автоматизацию измерений осуществляли на сценарном языке, который представляет собой последовательность команд. Температуру и влажность записывали в файл формата .csv на

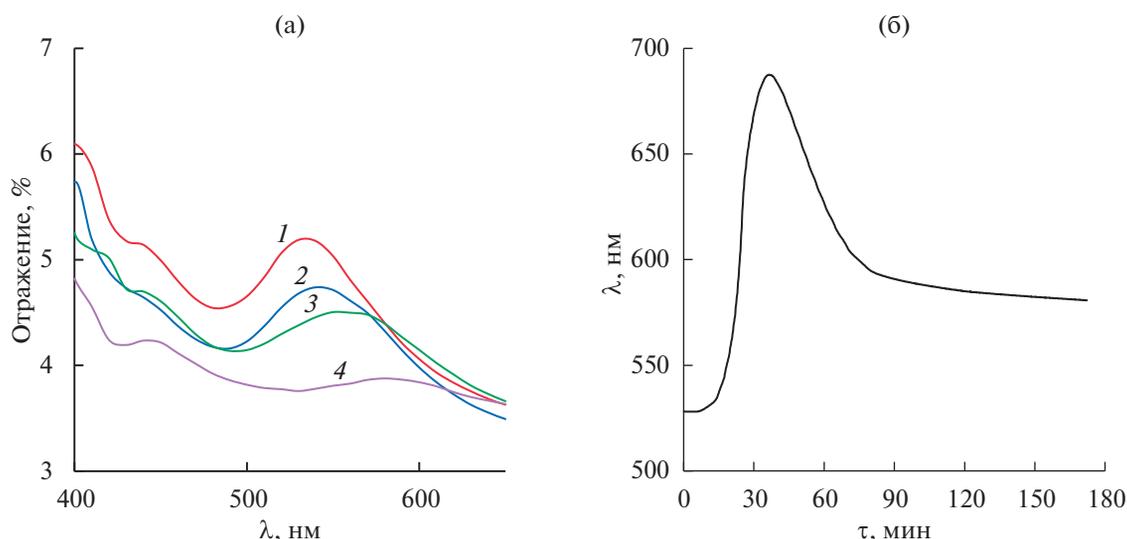


Рис. 2. Воздействие жидкого *para*-ксилола на ФК-сенсор: а – изменение спектра диффузного отражения по радиусу обработанного пятна, наблюдается три области изменения: 1 – необработанный участок; 2, 3 – участок, подвергшийся воздействию; 4 – деградировавший участок в центре пятна; б – кинетическая кривая отклика (положение максимума полосы).

протяжении всего эксперимента. Результаты обрабатывали в программе MS Excel 2019.

Материалы. ФК-сенсоры изготовлены из субмикронных полистирольных частиц (≈ 200 нм), упакованных в гранецентрированную кристаллическую решетку и закрытых по типу “сэндвича” чувствительной гидрофобной матрицей (полидиметилсилоксан Sylgard 184 silicone elastomer, Dow Corning, USA). Сэндвичевую структуру собирали на стеклянной либо полимерной подложке [25].

В предварительных модельных экспериментах использовали *para*-ксилол квалификации “ч.” (Реахим, Россия) и толуол “ч.д.а.” (Реахим, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих работах мы исследовали сенсоры на основе фотонных кристаллов на соответствие закону Брэгга–Снелла, определили основные характеристики (средний размер частиц, межплоскостное расстояние, показатели преломления) и установили кинетические зависимости при воздействии летучих органических соединений на примере паров ароматических и алифатических углеводородов [25]. Используемые нами фотонные кристаллы представляли собой кристаллические коллоидные массивы из полистирольных субмикронных частиц, закрытых матрицей из полидиметилсилоксана; структура собрана по способу самоорганизации, хорошо известному для формирования неорганических, в том числе наноразмерных, структур (например, из оксидов металлов и др.) [26, 27]. В случае нанесения капли *para*-ксилола непосредственно на поверхность кри-

сталла наблюдается градиент цвета. Если превысить допустимый объем пробы, полоса отражения ФК-сенсора уширяется, а кристалл приобретает белый цвет. Этот эффект сводит на нет возможность регистрации смещения максимума полосы отражения без фиксации образца на апертуре прибора, поскольку в область измерения могут попадать различные обработанные участки сенсора (рис. 2а). На рис. 2б представлена кинетическая кривая воздействия аликвоты *para*-ксилола (20 мкл), полученная с применением нашего подхода со стандартизованным нанесением проб с использованием дозатора. Подход позволяет избежать этого влияния и получить кинетические кривые практически без выбросов экспериментальных точек.

Воздействие концентраций углеводов, близких к насыщенным парам, приводит к сильному батохромному сдвигу, гиперхромному и гипохромному эффекту, уширению и раздвоению пика в спектре за счет неравномерного изменения периода структуры по слоям (рис. 3а). При длительном воздействии аналитов, особенно жидких проб ароматических углеводородов, может происходить деградация обработанного участка сенсора за счет размягчения и слипания полистирольных частиц [28], что выражается в визуальном помутнении ФК-массива и вырождении максимумов в спектрах.

Наибольший интерес представляет регистрация низкой концентрации паров летучих органических соединений в динамике (on-line), так как в этом случае не наблюдается значительной деградации сенсора за счет растворения полимерных

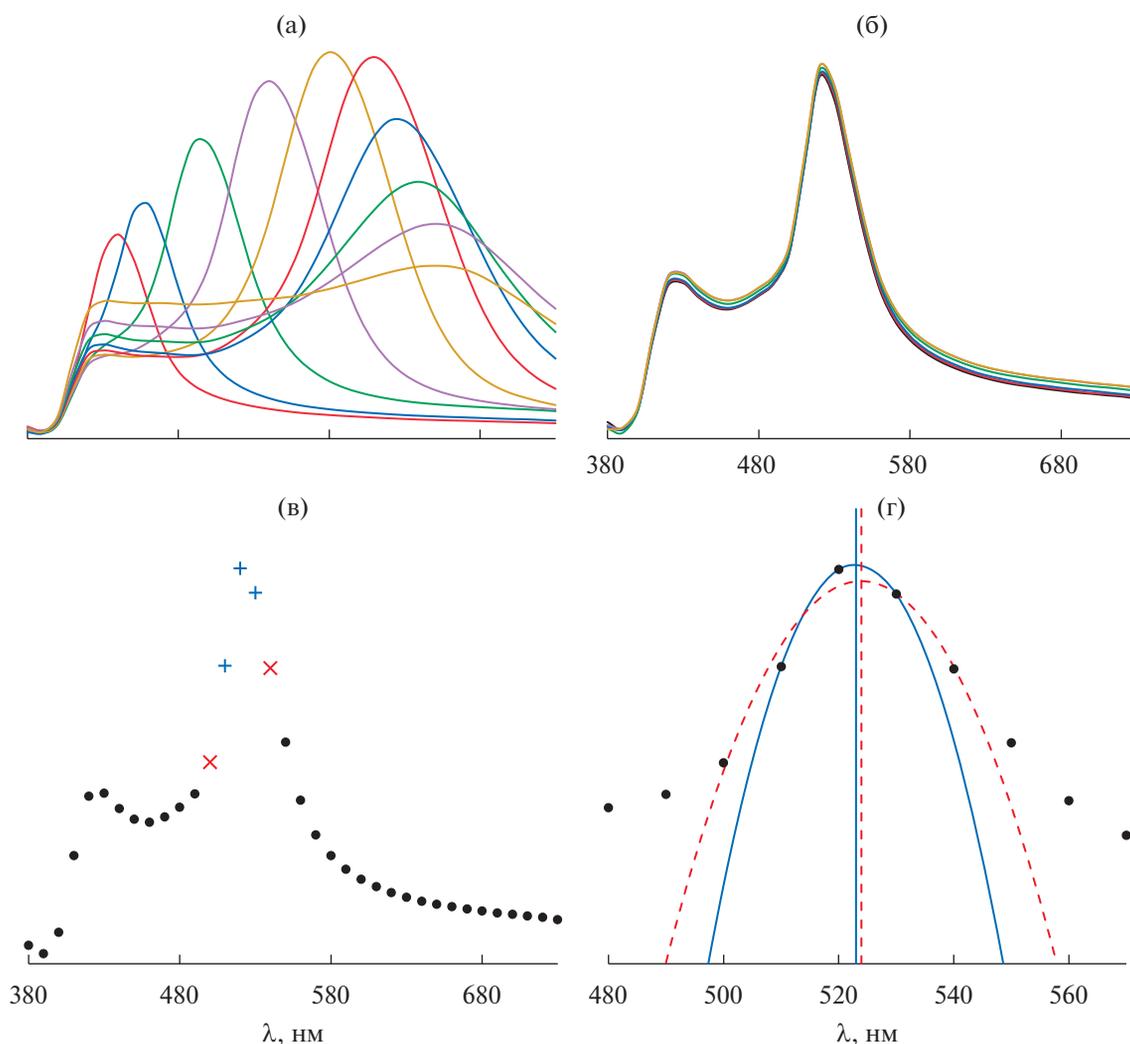


Рис. 3. Принцип обработки данных (пик на 425 нм обусловлен отражением поликарбоната): а – серия спектров при воздействии паров углеводородов с концентрацией, близкой к насыщенной (батохромный сдвиг λ_{\max} на сотни нанометров); б – серия спектров при воздействии паров углеводородов с концентрацией на уровне ПДК (наблюдается незначительное смещение спектров); в – выбор точек для дальнейшей обработки данных, три точки с максимальной интенсивностью на полосе отражения фотонного кристалла (отмечены плюсом) и пять точек с максимальной интенсивностью (две дополнительные точки отмечены крестом); г – нахождение максимума на полосе отражения фотонного кристалла интерполяцией (сплошная линия) или аппроксимацией (пунктирная линия) выбранных данных.

частиц (рис. 3б). Интенсивность излучения на полосе отражения имеет по длине волны распределение, подобное гауссову, что может расширить возможности подхода.

При регистрации спектра с низкой дискретностью (большим шагом длин волн) возникает проблема точного определения положения максимума. Для этого мы применили описание участка спектра вблизи максимума квадратичной функцией $R = a\lambda^2 + b\lambda + c$, где λ – длина волны, R – сигнал (коэффициент отражения). Параметры a , b , c находили двумя способами: интерполяцией по трем точкам спектра (использовали участок спектра протяженностью 20 нм) или аппроксимацией по пяти точкам (участок в 40 нм) с помощью

регрессионного анализа (рис. 3в). После нахождения этих параметров положение максимума полосы находили как $\lambda_{\max} = -b/2a$. Оказалось, что в большинстве случаев значения λ_{\max} , рассчитанные этими двумя способами, различаются между собой на 1–2 нм и более (рис. 3г). Это свидетельствует о существенной асимметрии спектральной полосы, в силу которой ее описание квадратичной зависимостью на значительном протяжении недостаточно адекватно. Кроме того, на значительном удалении от максимума (± 20 нм) величины сигналов достаточно малы, что также снижает точность оценки. Поэтому в дальнейшем для нахождения максимума применяли интерполяцию по трем точкам спектра.

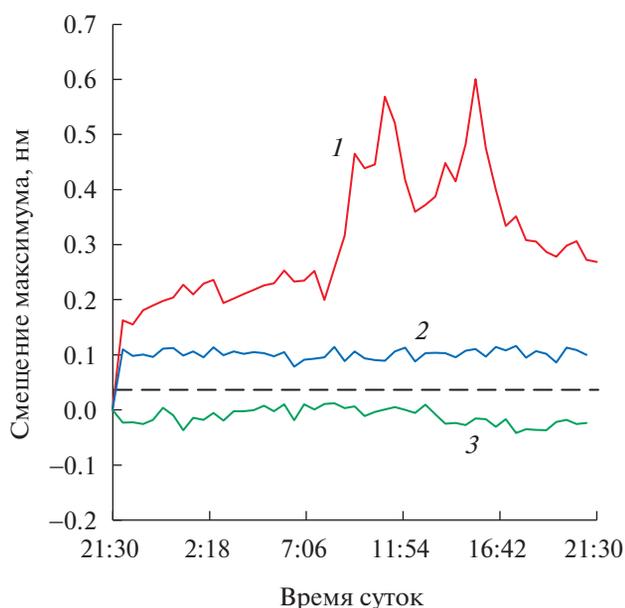


Рис. 4. Регистрация паров углеводородов с использованием ФК-сенсора: 1 — в рабочий день, когда концентрация паров углеводородов изменяется в зависимости от стадии производства; штриховая линия — предел обнаружения; 2 — в выходной день, когда в помещении устанавливается равновесная концентрация паров углеводородов; 3 — контрольный эксперимент в помещении, где заведомо отсутствовали пары углеводородов.

Предложенную методику измерения и обработки данных применили на производстве лакокрасочных материалов, где различные летучие органические соединения используются и в качестве основного растворителя в рецептурах материалов, и для очистки оборудования. Мини-спектрофотометр, помещенный в приставку (рис. 1б), с зафиксированным на апертуре фотонным кристаллом оставляли в производственном цехе.

Эксперименты проводили в рабочие дни (не менее 5 раз), когда концентрация паров углеводородов в рабочей зоне была максимальной; в выходные дни, когда концентрация паров была равновесной (2 раза), и в “чистом” помещении, где заведомо отсутствовали пары углеводородов (2 раза) (рис. 4). Показано резкое смещение положения вычисленного максимума полосы отражения фотонного кристалла, которое хорошо согласуется со стадиями производства (табл. 1).

При перемещении сенсора в производственный цех практически сразу на графике наблюдалось смещение рассчитанного максимума полосы в длинноволновую область на 0.2 нм, что может быть обусловлено наличием паров углеводородов. Перед началом смены происходит включение вентиляции, на графике наблюдается практически незначимый гипсохромный сдвиг (ниже 0.08 нм). Первый этап производственного цикла — загрузка сырья, включающего углеводородные растворители, что проявляется в существенном для данных условий батохромном сдвиге на 0.57 нм. Далее происходит диспергирование материала, в этот момент наблюдается спад на графике, который совпадает с обеденным перерывом. Заключительным этапом является фасовка готового продукта и мытье оборудования, когда снова можно видеть значительное смещение (0.60 нм) максимума длины волны.

Шум сигнала на графике в целом объясняется колебанием температуры в помещении, работой вентиляции, изменением внешнего освещения в рабочее и нерабочее время и вибрациями, вызванными работающим оборудованием. Отключение освещения и вентиляции в нерабочее время, а также дрейф температуры в рабочие часы не приводят к значительным отклонениям. Вероятно, наибольший вклад в уровень шума могут вносить вибрации, приводящие к смещению сенсора

Таблица 1. Смещение максимума длины волны отражения (λ) от изначального положения в зависимости от этапа эксперимента

Этап	Время суток	λ , нм
На сенсор не оказывают воздействия пары углеводородов	21:30	0.00
В производственном помещении не проводятся работы	22:00–7:30	0.16–0.25
Включение приточно-вытяжной вентиляции	8:00	0.20
Загрузка сырьевых компонентов	8:30	0.26
Первый максимум на графике	11:00	0.57
Обеденный перерыв	12:00	0.42
Фасовка готового материала	15:00	0.48
Второй максимум на графике	15:30	0.60
Завершение рабочего дня	16:30	0.40
Выключение приточно-вытяжной вентиляции	17:00	0.33
В производственном помещении не проводятся работы	17:30–22:00	0.33–0.27

на апертуре спектрофотометра, поскольку поверхность фотонного кристалла имеет анизотропную структуру, а изменяющийся вследствие этого угол измерения, согласно закону Брэгга–Снелла, приводит к изменению максимума длины волны на полосе отражения.

Отметим дополнительные факторы, которые могли исказить аналитический сигнал сенсора. Температура в ходе всех экспериментов колебалась в пределах 22–25°C, ее влияние оценено далее. Внешнее освещение изменялось в зависимости от времени суток и от дня проведения эксперимента, но природа ФК-сенсора и особенности конструкции ячейки, а также режима измерения позволяют избежать этого влияния. Непосредственно сенсор выступает в качестве “светофильтра”, что не приводит к искажению спектра диффузного отражения, а лишь незначительно изменяет интенсивность отражения максимума длины волны на полосе отражения. В результатах экспериментов не наблюдалось корреляции между изменениями в спектрах диффузного отражения и интенсивностью внешнего освещения. Мы не приводим статистических данных по измерениям в производственном цехе, поскольку каждый день выпускалась продукция разного объема и на разных растворителях (смесьях углеводородов). Замечено, что при увеличении производимых объемов сдвиг максимума полосы имел большую амплитуду.

Из этих экспериментов видно, что изменения положения максимума полосы отражения хорошо воспроизводятся и соотносятся со стадиями производственного процесса. Однако величина этих изменений – десятые доли нанометра – значительно (на 2–3 порядка) меньше, чем шаг регистрации спектра (10 нм). Поэтому необходимо было установить, являются ли эти изменения статистически значимыми. Для этого был проведен ряд контрольных экспериментов в условиях, исключающих возможные колебания концентрации паров углеводородов в атмосфере: в производственном помещении в нерабочее время и в “чистом помещении”, где заведомо отсутствуют пары углеводородов. Сигнал, регистрируемый в таких условиях, принимали за фоновый. В каждом эксперименте регистрировали спектры диффузного отражения с интервалом 30 мин (20–48 спектров на протяжении всего эксперимента), для каждого спектра рассчитывали положение максимума λ_{\max} и величину батохромного сдвига $\Delta\lambda_{\max}$ (по отношению к исходному положению максимума). Для данных, полученных в каждом эксперименте, рассчитывали $s(\lambda_{\max})$ – стандартное отклонение значений λ_{\max} . Для учета возможного влияния температуры рассчитывали коэффициент корреляции r_T между величиной λ_{\max} и температурой окружающей среды T , а в случае статистической значимости коэффициента корреляции r_T – так-

же температурный коэффициент a_T линейной регрессионной зависимости $\lambda_{\max} = a_T T + b_T$.

Значения коэффициента корреляции r_T во всех экспериментах, кроме одного, составили от 0.11 до 0.32 и оказались статистически незначимыми при уровне значимости 0.05. В одном эксперименте он составил –0.68 и оказался статистически значимым, в том числе и после введения поправки на множественную проверку гипотез методом Холма–Бонферрони [29], а соответствующий температурный коэффициент a_T составил –0.0245. Для этой серии данных все величины λ_{\max} были пересчитаны – приведены к температуре начала эксперимента.

Значения стандартных отклонений $s(\lambda_{\max})$ составили в отдельных экспериментах от 0.009 до 0.039 нм, средневзвешенная величина составила 0.024 нм. При расчете использовали данные пяти экспериментов в рабочей зоне. Отметим, что в эксперименте, в котором наблюдалась значимая корреляция между λ_{\max} и температурой, учет влияния температуры не привел к существенному изменению величины стандартного отклонения: значения $s(\lambda_{\max})$, рассчитанные для данных без коррекции и с коррекцией на температуру, составили 0.015 и 0.023 нм соответственно. Таким образом, если принять средневзвешенное значение $s(\lambda_{\max}) = 0.024$ нм за уровень колебаний фонового сигнала (шум), то по критерию $3s$ батохромный сдвиг, превышающий 0.08–0.10 нм, следует считать статистически значимым.

Поскольку такая величина более чем на два порядка ниже шага регистрации спектра, была проведена дополнительная оценка возможных колебаний величины λ_{\max} непосредственно из статистических характеристик исходных спектральных данных – коэффициентов диффузного отражения.

Пусть x_1, x_2, x_3 – значения трех длин волн, по которым вычисляется величина λ_{\max} , а y_1, y_2, y_3 – соответствующие значения измеренных коэффициентов диффузного отражения. Обозначим $x_1 = x - \Delta x$, $x_2 = x$, $x_3 = x + \Delta x$, где x – длина волны, соответствующая наибольшему зарегистрированному значению коэффициента диффузного отражения, а Δx – шаг регистрации спектра. Тогда положение максимума спектра, вычисленное интерполяцией квадратичной зависимостью по трем точкам, составит

$$\lambda_{\max} = x + 0.5\Delta x \frac{y_1 - y_3}{y_1 - 2y_2 + y_3}. \quad (2)$$

Стандартное отклонение $s(\lambda_{\max})$ можно оценить по закону суммирования неопределенностей с учетом корреляции аргументов [30] из величин s_i (стандартных отклонений значений y_i) и r_{ij} (коэффициентов корреляции между y_i и y_j ($i, j = 1, 2, 3$)) как

$$s^2(\lambda_{\max}) = \sum_i \left(\frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial y_i} \right)^2 s_i^2 + 2 \sum_{j < i} \left(\frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial \lambda_{\max}}{\partial y_j} \right) r_{i,j} s_i s_j. \quad (3)$$

Подставив выражение (2) в формулу (3), полагая все $s_i = s$ и все $r_{i,j} = r$ и проведя преобразования, получаем:

$$s(\lambda_{\max}) = \sqrt{2\Delta x} \frac{\sqrt{u^2 + v^2 - uv}}{(u+v)^2} s \sqrt{1-r}, \quad (4)$$

где $u = y_2 - y_1$, $v = y_2 - y_3$.

Для серии спектров, полученных в каждом контрольном эксперименте, были рассчитаны и усреднены значения s_i и $r_{i,j}$. В отдельных экспериментах они составили от 1×10^{-4} до 7×10^{-4} и от 0.93 до 0.98 соответственно. Оценки $s(\lambda_{\max})$, рассчитанные из этих величин, составили от 0.010 до 0.044 нм, средневзвешенное значение равно 0.028 нм. Эта величина хорошо согласуется со значением 0.024 нм, рассчитанным ранее из значений спектральных максимумов, и подтверждает вывод о статистической значимости батохромного сдвига на 0.08–0.10 нм. Столь высокая точность нахождения положения спектрального максимума объясняется малыми колебаниями измеряемых величин коэффициентов диффузного отражения R , обусловленными конструкцией измерительной установки, а также высокой коррелированностью этих колебаний при трех соседних длинах волн, используемых для расчета максимума (симбатные изменения значений R не приводят к изменению положения максимума).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен комплексный подход к контролю воздуха рабочей зоны на присутствие летучих органических соединений. Подход включает разработанное устройство для детектирования углеводородов с помощью фотонно-кристаллических сенсорных матриц и для регистрации спектров диффузного отражения с последующей метрологической обработкой сигнала. Полученные данные по изменению содержания углеводородов хорошо согласуются с этапами рабочего цикла на лакокрасочном производстве.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00397.

Часть работы выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
2. *Sato A., Ikeda Y., Yamaguchi K., Vohra V.* // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 3. P. 169. <https://doi.org/10.3390/nano8030169>
3. *Burratti L., De Matteis F., Casalboni M. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 274. <https://doi.org/10.3390/ma11091547>
4. *Nair R.V., Vijaya R.* // *Prog. Quantum Electron.* 2010. V. 34. № 3. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.01.001>
5. *Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. № 13. P. 3318. <https://doi.org/10.1002/anie.201307828>
6. *Inan H., Poyraz M., Inci F. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 2. P. 366. <https://doi.org/10.1039/c6cs00206d>
7. *Kuang M., Wang J., Jiang L.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. № 24. P. 6833. <https://doi.org/10.1039/C6CS00562D>
8. *Men D., Liu D., Li Y.* // *Sci. Bull.* 2016. V. 61. № 17. P. 1358. <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1134-7>
9. *Phillips K.R., England G.T., Sunny S. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. № 2. P. 281. <https://doi.org/10.1039/C5CS00533G>
10. *Tseng R.C., Chen C.C., Hsu S.M., Chuang H.S.* // *Sensors*. 2018. V. 18. № 8. P. 2651. <https://doi.org/10.3390/s18082651>
11. *Cui J., Zhu W., Gao N. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014. V. 53. № 15. P. 3844. <https://doi.org/10.1002/anie.201308959>
12. *Zhong Q., Xu H., Ding H. et al.* // *Colloids Surf. A*. 2013. V. 433. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.053>
13. *Fenzl C., Kirchinger M., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* // *Chemosensors*. 2014. V. 2. № 3. P. 207. <https://doi.org/10.3390/chemosensors2030207>
14. *You A.M., Ni X.J., Cao Y.H., Cao G.Q.* // *J. Chin. Chem. Soc. (Weinheim, Germany)*. 2017. V. 64. № 10. P. 1235. <https://doi.org/10.1002/jccs.201700126>
15. *Elsherif M., Hassan M.U., Yetisen A.K., Butt H.* // *ACS nano*. 2018. V. 12. № 6. P. 5452. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00829>
16. *Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Batov I.V., Zolotov Yu.A.* // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 2. P. 144. [*Апыри В.В., Дмитриенко С.Г., Батов И.В., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 2. С. 148.] <https://doi.org/10.1134/s1061934811020043>
17. *Milić N., Novaković D., Kašiković N.* // *J. Graphic Engineer. Design*. 2011. V. 2. № 2. P. 16.
18. *Monogarova O.V., Oskolok K.V., Apyari V.V.* // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. № 11. P. 1076. [*Моногарова О.В., Осолок К.В., Апыри В.В.* // *Журн. аналит. химии*.

2018. Т. 73. № 11. С. 857.]
<https://doi.org/10.1134/S1061934818110060>
19. *Ivanov A.V., Bolshakov E.S., Apyari V.V. et al.* // J. Anal. Chim. 2019. V. 74. № 2. P. 198. [*Иванов А.В., Большаков Е.С., Апяри В.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 2. С. 154.]
<https://doi.org/10.1134/S1061934819020072>
20. *Kuo W.K., Weng H.P., Hsu J.J., Yu H.H.* // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 173. P. 285.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.014>
21. *Chen Y., Fu Q., Li D. et al.* // Anal. Bioanal. Chem. 2017. V. 409. P. 6567.
<https://doi.org/10.1007/s00216-017-0605-2>
22. *Chen C.-L., Chen T.-R., Chiu S.-H., Urban P.L.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 239. P. 608.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.031>
23. *Carvalho M.C., Murray R.H.* // HardwareX. 2018. V. 3. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.ohx.2018.01.001>
24. *Samokhin A.S.* // J. Anal. Chem. 2011. V. 75. № 3. P. 416. [*Самохин А.С.* // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 3. С. 281.]
<https://doi.org/10.1134/S1061934820030156>
25. *Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A., Abdullaev S.D.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 8. P. 1530. [*Большаков Е.С., Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1283.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024418080083>
26. *Yamanovskaya I.A., Gerasimova T.V., Agafonov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1096. [*Ямановская И.А., Герасимова Т.В., Агафонов А.В.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1574.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618090218>
27. *Zaytseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1684.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120239>
28. *Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Aksenov A.S. et al.* // J. Intern. Scient. Publica. Materials, Methods and Technol. 2018. V. 12. P. 64.
29. *Holm S.* // Scand. J. Stat. 1979. V. 6. № 2. P. 65.
30. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. 149 с.