

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Большаков Евгений Сергеевич

**СЕНСОРНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ТРЕХМЕРНЫХ
ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ
ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.02 — Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2021

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Иванов Александр Вадимович
доктор химических наук, доцент.

Официальные оппоненты:

Зоров Никита Борисович
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, химический факультет, главный научный кафедры лазерной химии;

Кучменко Татьяна Анатольевна
доктор химических наук, профессор РАН, ФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет инженерных технологий”, заведующий кафедрой физической и аналитической химии;

Федотов Петр Сергеевич
доктор химических наук, ФГБОУ науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции “Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН”, ведущий научный сотрудник.

Защита диссертации состоится «8» сентября 2021 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 337.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/368975267/>.

Автореферат разослан «16» июня 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

И.А. Ананьева

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Разработка селективных и чувствительных, а вместе с тем компактных сенсоров для экспрессного определения токсичных веществ — одна из важных задач химического анализа. В настоящее время особенностями развития аналитической химии являются математизация, расширение возможностей химического анализа за счет все большего использования физических методов и неразрушающих средств, в том числе и для локального анализа. Современный уровень технологий способствует созданию и развитию методов анализа, основанных на применении наноразмерных частиц или объектов. Наноструктуры могут быть эффективным средством решения аналитических задач, что позволяет повышать селективность и чувствительность одновременно с уменьшением объема пробы. Новый подход в химическом анализе — использование фотонных кристаллов (ФК) для создания датчиков на мишени различной природы: от ионов и маленьких молекул до белков и клеток. Наноматериал — фотонный кристалл — открывает новые возможности для аналитической химии, а в частности, для нового направления — “наноаналитики”.

В связи с бурным развитием промышленности, ростом численности населения во всем мире и другими экологическими трудностями особо актуальными являются вопросы охраны окружающей среды. Для аналитического контроля технологических процессов, мониторинга выбросов добывающей и обрабатывающей промышленности, разведки месторождений полезных ископаемых, утечки из трубопроводов и хранилищ необходимо развивать экспрессные методы химического анализа. Особую роль в таком анализе играют тестовые системы, которые способны проводить измерение в режиме реального времени (онлайн-анализ), работать в неблагоприятных условиях.

В последние годы ряд научных групп (США, Германия, Китай) разрабатывают сенсорные устройства на основе ФК, имеющих различные структуры, показана возможность создания физических датчиков для определения температуры и механического давления; химических сенсоров — для обнаружения неорганических ионов, молекул, органических растворителей, паров и для оценки ионной силы и рН раствора; биологических — для детектирования ДНК, обнаружения белков, токсинов, бактерий и вирусов. Сенсоры на основе ФК — это мощная платформа для создания оптических мультисенсорных систем, важное преимущество которой — возможность модификации и вариации характеристик. Воздействие аналита приводит к простому и относительно легко измеряемому изменению структурного цвета¹ кристалла, что является достоверным способом обнаружения при относительно невысокой стоимости химических сенсоров. Однако известные из литературы способы формирования ФК

¹ Результат интерференции света, который рассеивается наноразмерными непоглощающими элементами материала.

требуют сложного, многостадийного синтеза, в том числе — с использованием токсичных реактивов. Применение спектрофотометров зеркального отражения снижает преимущества подхода, связанные с экспрессностью и простотой анализа, и препятствует распространению сенсоров на основе ФК в экспресс-анализе. В России разработкой трехмерных фотонно-кристаллических сенсоров для химического анализа, насколько автору известно, практически не занимаются — ФК с заданным периодом структуры используют в качестве оптических фильтров и других электронных узлов.

Целью настоящей работы является демонстрация возможностей трехмерных фотонно-кристаллических массивов в качестве сенсорных матриц при возбуждающем воздействии летучих органических соединений (ЛОС) и создание на этой основе простого аналитического подхода с использованием унифицированных приборов для регистрации отклика сенсорных устройств.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих **задач**:

1. Найти эффективный метод регистрации аналитического сигнала и подобрать стандартные условия измерения. Определить подход к исследованию аналитического отклика сенсорных матриц.

2. Исследовать фотонно-кристаллические сенсоры различного дизайна. Оценить воспроизводимость спектральных характеристик сенсоров на основе фотонных кристаллов. Выбрать оптимальные компоненты фотонной структуры (матрицу, частицы, подложку).

3. Предложить приемы математической обработки и интерпретации аналитического сигнала.

4. Провести обнаружение углеводородов в воздухе и воде. Исследовать зависимости формирования аналитического сигнала, воспроизводимость аналитического отклика, возможность многократного использования и регенерации сенсора при обнаружении углеводородов.

5. Применить фотонно-кристаллические сенсоры для обнаружения нефти и нефтепродуктов.

6. Применить разработанный подход в качестве варианта аналитического контроля технологического процесса для непрерывного мониторинга и онлайн-анализа воздуха рабочей зоны.

В качестве **объектов исследования** в работе выступали различные трехмерные фотонно-кристаллические сенсоры из ансамблей полистирольных монодисперсных сферических частиц (**МСЧ**) диаметрами 170–280 нм, сформированных на поверхностях различной природы (стекло, поликарбонат, полиэтилентерефталат, резина) и покрытых различными полимерными матрицами (полидиметилсилоксан, поливиниловый спирт, силан-завершенный полиуретан).

Научная новизна работы заключается в:

1. Использовании спектроскопии диффузного отражения в качестве унифицированного интегрального метода измерения оптических характеристик фотонных кристаллов при воздействии аналитов.
2. Разработке дизайна фотонно-кристаллического сенсора, позволяющего производить одновременное обнаружение неполярных углеводородов и регистрацию аналитического отклика с разных сторон сенсора.
3. Применении особых методов математической обработки и интерпретации аналитического сигнала при обнаружении алифатических и ароматических неполярных растворителей.
4. Применении сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов при спектрофотометрическом и цветометрическом обнаружении насыщенных алифатических (C5–C10) и ароматических (бензол, толуол и ксилолы) неполярных растворителей, в том числе растворенных в воде, и их паров, а также органического топлива
5. Демонстрации возможности мониторинга ЛОС в воздухе производственного помещения с заданной периодичностью с использованием ФК сенсора.

Практическая значимость работы сформулирована в виде следующих положений:

1. Предложен дизайн простых в производстве компактных фотонно-кристаллических сенсоров для экспрессного обнаружения токсичных растворителей (алифатических и ароматических неполярных углеводородов).
2. Изготовлен программно-аппаратный комплекс — экспериментальные установки, позволяющие в динамике проводить измерение структурного цвета — отклика сенсоров на основе ФК любого типа, имеющих подложки прозрачные в видимой области электромагнитного спектра на различные аналиты.
3. Разработан подход к непрерывному мониторингу паров ЛОС в рабочей зоне с использованием фотонно-кристаллических сенсоров.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Унифицированный метод определения структурного цвета и регистрации аналитического сигнала фотонно-кристаллических сенсоров в процессе воздействия аналита — метод спектроскопии диффузного отражения.
2. Простые в производстве компактные фотонно-кристаллических сенсоры позволяют проводить экспрессное обнаружение соединений, вызывающих набухание полидиметилсилоксана. Прозрачная подложка обеспечивает регистрацию аналитического сигнала с нечувствительной стороны сенсора непосредственно в ходе анализа.
3. Аналитическое положение о применении метода спектроскопии диффузного отражения доказано при обнаружении товарных нефтепродуктов и нефти как в чи-

стом виде, так в воздухе или воде с использованием фотонно-кристаллических сенсоров.

4. Различие зависимостей формирования аналитического сигнала фотонно-кристаллических сенсоров при обнаружении насыщенных алифатических и ароматических неполярных соединений в совокупности с использованием математической обработки результатов эксперимента делает возможным качественный анализ. Обратимость спектральных характеристик позволяет использовать один сенсор несколько раз.

5. Предложенный комплексный подход создает условия для аналитического контроля технологического процесса — непрерывного мониторинга паров ЛОС с концентрацией на уровне ПДК в рабочей зоне производственного помещения.

Степень достоверности результатов подтверждается достаточным количеством экспериментальных наблюдений с использованием комплекса современных инструментальных методов анализа: спектроскопии диффузного и зеркального отражения, растровой электронной спектроскопии, а также надежными средствами проведения эксперимента, осуществлением обработки полученных результатов методами математической статистики и интерпретацией результатов с использованием современного программного обеспечения.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях: XXIV, XXV Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (РФ, Москва, 2017, 2018 г.), 8-ом Международном симпозиуме IUPAC “Макро- и супрамолекулярная архитектура и материалы” (РФ, Сочи, 2017 г.), Третьем съезде аналитиков России (РФ, Москва 2017 г.), Шестой республиканской научной конференции по аналитической химии “Аналитика РБ-2018” (Беларусь, Минск, 2018 г.), XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика-2019” (РФ, Пермь, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (РФ, Санкт-Петербург, 2019 г.), III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (РФ, Туапсе, 2019 г.), Пятой научно-технической конференции студентов и аспирантов МИРЭА — Российского технологического университета (РФ, Москва, 2020).

Гранты. Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00397.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 научные статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, изданиях из перечня, рекомендованных Минобрнауки России, а также 10 тезисов докладов международных и российских конференций.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных автором в период 2016–2020 гг. на кафедре аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Личный вклад состоит в общей постановке задач исследования, в поиске, систематизации и анализе литературных данных, организации и проведении всех экспериментальных этапов, обработке и анализе полученных результатов, интерпретации и оформлении экспериментальных данных, подготовке материалов к публикации и представлении результатов исследований на конференциях, формулировании научных положений, выносимых на защиту, и выводов. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты С.М. Антропов, А.С. Поздеев, Г.Д. Сердюков, Ю.О. Добровольский и Е.В. Исанбаева, у которых автор был руководителем курсовых и дипломной работ.

Объем и структура работы. Представленная работа изложена на 170 страницах машинописного текста, иллюстрирована 68 рисунками и 9 таблицами. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 294 источника.

Основное содержание работы

Введение

Во введении описана актуальность темы диссертации, сформулированы цель и поставленные задачи, раскрыта научная новизна работы, показана ее научно-практическая значимость, обозначены степень достоверности, апробация работы, структура и объем.

Обзор литературы

В первой главе рассмотрены основные методы синтеза МСЧ, сборки кристаллических коллоидных массивов, модификации структур и примеры аналитического применения, автор постарался охватить и систематизировать все направления развития сенсоров на основе трехмерных ФК в химическом анализе.

Экспериментальная часть

Во второй главе описаны объекты исследования, аппаратура, методики экспериментов.

Характеризация объектов исследования. Композитные фотонно-кристаллические сенсоры — упорядоченные структуры с сэндвичевым строением изготавливали в Институте тонких химических технологий РТУ МИРЭА². Подложки из

² Фотонно-кристаллические сенсоры изготавливали в исследовательской группе доцента кафедры ФТМ А.А. Козлова (ИТХТ РТУ/МИРЭА). Полистирольные МСЧ первоначально синтезированы исследовательской группой профессора кафедры ХИТ ВМС И.А. Грицковой.

различных материалов (покровные стекла, акриловые диски, пластины из резины, поликарбоната и полиэтилентерефталата) обеспыливали перед формированием кристаллических коллоидных массивов методом самоорганизации — испарение растворителя из капли водной или водно-этанольной суспензии. После образцы помещали в прогретый сушильный шкаф с принудительной конвекцией. Сформированная структура представляла собой упаковку МСЧ из низкосшитого полистирола (ПС) со средним диаметром, лежащем в диапазоне 170–280 нм, с преобладающей плотноупакованной гранецентрированной кубической решеткой. Структуру покрывали слоем гидрофобного полимерного двухкомпонентного материала — полидиметилсилоксана (ПДМС) “Sylgard 184 silicone elastomer” (Dow Corning, США) заданной толщины (от 10 мкм до 2 мм), который служил в качестве чувствительного к аналиту слоя и механически защищал кристаллический коллоидный массив (ККМ). После смешивания компонентов материал подвергали деаэрации посредством вакуумирования и наносили на разогретые до 80 °С ККМ. Через 30–120 мин сенсоры высушивали при 80 °С в сушильном шкафу.

Методы экспериментального исследования. Определение гидродинамического радиуса полистирольных МСЧ проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) на лазерном анализаторе размера частиц “Zetasizer Nano ZS” (Malvern Panalytical Ltd, Великобритания). Микроструктуру кристаллического коллоидного массива сенсора исследовали с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе “NVision 40” (Carl Zeiss, Inc., Германия). Оптические и морфологические свойства фотонно-кристаллических сенсоров определяли методом спектроскопии зеркального отражения (СЗО) в видимой области электромагнитного спектра, используя двухлучевой сканирующий спектрофотометр “Lambda 950” (PerkinElmer, Inc., США). Оптическую микроскопию осуществляли на флуоресцентном биологическом микроскопе “SOPTOP CX40” (Ningbo Sunny Instruments Co., LTD, Китай). Воздействие летучих органических соединений на сенсоры исследовали методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) с применением спектрофотометра “Eye-One Pro” (GretagMacbeth, Швейцария) и стандартного программного обеспечения “Eye-One Share” (GretagMacbeth, Швейцария). Получение референтного диффузного отражения (ДО) и цвета, а также сравнение образцов после циклических экспериментов проводили на спектрофотометре “Ci7800” (X-Rite, Inc., США). Пересчет оптических характеристик и построение хроматических диаграмм осуществляли в программном обеспечении “ColorCalculator” (Osram Sylvania Inc., США). Толщину чувствительного слоя (ПДМС и ККМ) измеряли микрометрическим методом с помощью толщиномера “Константа К5” (ООО Константа, Россия) с индукционным преобразователем ИД2 и/или цифрового микрометра “QuantuMike 293–140 Mitutoyo” (Mitutoyo Corp., Япония).

Экспериментальные установки для измерения оптических спектров. В основе экспериментальных установок для изучения взаимодействия ФК сенсоров с ЛОС лежат разработанные нами аналитические ячейки и спектрофотометр “Eye-One Pro”.

Спектрофотометр располагали на разработанных нами приставках, надежно фиксирующих прибор в двух положениях — апертурой вверх или вниз. Расположение апертурой вниз позволяет регистрировать отклик сенсора на пары ЛОС в замкнутом пространстве. Фиксация прибора апертурой вверх дает возможность проводить измерение как газообразных аналитов в окружающем воздухе, так и жидких.

Результаты и их обсуждение

В третьей главе приведены результаты исследования оптических свойств сенсорных матриц.

Морфология и параметры структуры сенсора. При сравнении спектров зеркального и диффузного отражения, снятых в режимах D/8:i и D/8:e, выявлено (рис. 1а), что положение максимума на спектре диффузного отражения ФК сенсора в

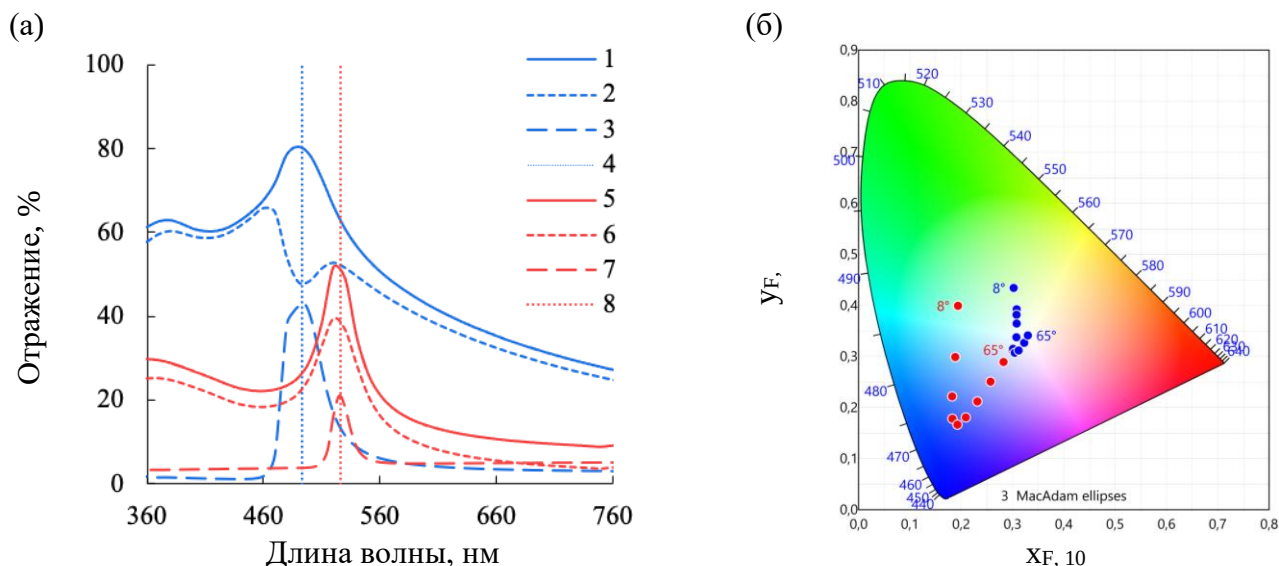


Рис. 1. Изменение формы спектров и структурного цвета фотонного кристалла после формирования чувствительной матрицы (толщина матрицы ≈ 90 мкм): (а) спектры диффузного (в режимах D/8:i (1) и D/8:e (2)) и зеркального (при 8°) отражения (3) образца без ПДМС, а также положение максимума длины волны на полосе отражения (4) — 493 нм и образца с ПДМС 5–7 и 8 — 526 нм соответственно и (б) структурный цвет ФК при различном угле наблюдения на хроматической диаграмме (CIE 2015 10° x, y): красный — без ПДМС матрицы, синий — с ПДМС матрицей.

режиме D/8:i совпадает с положением максимума на спектрах зеркального отражения, обусловленного плоскостями (111), при угле 8° как в случае сенсора со слоем ПДМС, так и без него. Однако спектр диффузного отражения образца без слоя ПДМС, измеренный в режиме D/8:e, имел значительное ослабление интенсивности в предполагаемой точке максимума отражения. При этом для сенсора со слоем ПДМС интенсивность отражения максимума длины волны на спектре с зеркальной составляющей от-

носителю спектров диффузного отражения снижается — это выражается в меньшем влиянии угла обзора на цвет сенсора и более простой визуальной регистрации цвета за счет снижения влияния иризации, что является важным требованием к тест-системам. На хроматической диаграмме (**рис. 1б**) представлено изменение интегрального цвета сенсорной матрицы, рассчитанного по спектрам зеркального отражения, при изменяющемся угле от 8° до 65° .

С помощью алгоритмов обработки изображений определен средний диаметр МСЧ на снимках РЭМ, который составил ≈ 201 нм. По результатам СЗО можно рассчитать параметры исследуемых структур по уравнению Брэгга-Снеллиуса. Эффективный показатель преломления для структуры без ПДМС равен 1,525, с ПДМС — 1,599, а средний диаметр частиц — 197,5 нм и 201,5 нм соответственно. Найденные средние диаметры ПС МСЧ согласуются с результатами РЭМ, а эффективные показатели преломления несколько завышены по сравнению с теоретически рассчитанными (без ПДМС — 1,477, с ПДМС — 1,568).

На микроскопическом и электронно-микроскопическом изображениях можно видеть (**рис. 2**), что полученный полимерный кристаллический коллоидный массив (**ПККМ**) представляет собой многоуровневый поликристалл, состоящий из доменов упорядоченных частиц.

Метод спектроскопии диффузного отражения позволяет получать интегральные характеристики объектов с неоднородной отражающей поверхностью. Насколько известно автору, ранее метод спектроскопии диффузного отражения не применяли для исследования фотонно-кристаллических сенсоров.

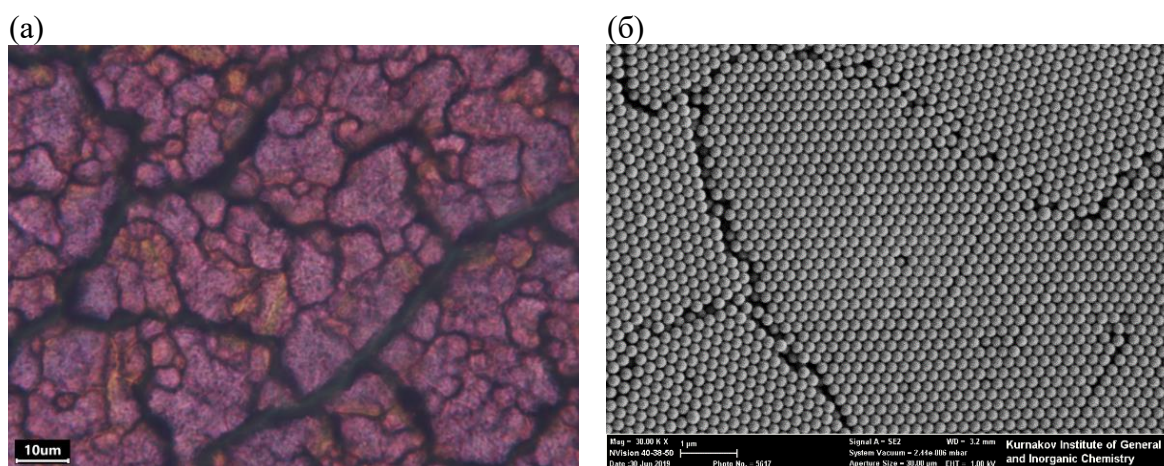


Рис. 2. Полидоменная структура ККМ: (а) оптическая фотография и (б) РЭМ образца на полимерной подложке с диаметром частиц ≈ 200 нм без матрицы ПДМС.

Измерение диффузного отражения. По метрологическим характеристикам, в том числе и на границах рабочего диапазона длин волн, спектрофотометр с полноценной фотометрической сферой лучше подходит для более точных, эталонных измерений, и исследования спектральных характеристик сенсора. Для регистрации отно-

сительных изменений спектральных характеристик сенсора при воздействии аналита более удобны портативные приборы, хотя на границах рабочего диапазона их метрологические характеристики несколько ухудшаются (например, при 380 нм s_R 0,05 для стационарного “Ci7800” против 0,18 — для портативного “Eye-One Pro”).

Формирование аналитического сигнала. В результате акта взаимодействия с парами летучих органических соединений происходит диффузия молекул в ПДМС матрицу, что закономерно приводит к батохромному сдвигу фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ)³. Аналитическим сигналом является длина волны максимального отражения, положение которой изменяется в процессе химического анализа. Также смещение ФЗЗ может быть зафиксировано визуально по изменению цвета кристалла.

Влияние структурных элементов сенсора. Изготовлены фотонно-кристаллические сенсоры с максимумами отражения, лежащими во всем диапазоне оптической области: 409, 461, 514, 537, 548 и 592 нм. В ряду бензол, толуол и *орто*-ксилол (БТК) выявлено закономерное увеличение времени отклика на кристаллах с диаметром частиц ≈ 170 , ≈ 250 и ≈ 280 нм на всех типах подложек (табл. 1).

Таблица 1. Изменение цвета ФК сенсоров после воздействия паров БТК.

Средний диаметр МСЧ, нм	Цвет сенсора		Время, необходимое для достижения критического ⁴ объема, мин		
	исходный	после достижения критического объема аналита	бензол	толуол	<i>орто</i> -ксилол
≈ 170	синий	зеленый	30	120	480
≈ 250	зеленый	красный	15	30	60
≈ 280	оранжевый	красный ⁵	< 15	15	≈ 30

Исследованы ФК на подложках из стекла и поликарбоната с различным временем (30, 60, 90, 120 мин) выдерживания смешанных компонентов ПДМС перед началом горячего отверждения ПККМ. Оптимальное время нанесения ПДМС на поверхность подложки составляет 30 мин, поскольку дальнейшее увеличение времени не приводит к изменению динамических спектров диффузного отражения.

В ходе экспериментов замечено, что смещение ФЗЗ на спектрах диффузного отражения существенно зависит от толщины слоя ПДМС, что, в свою очередь, потенциально может позволить регулировать диапазон определяемых содержаний варьированием толщины за счет изменения времени диффузии аналита к ФК (рис. 3).

В экспериментах, проводимых на образцах со стеклянными, полиэтилентерефталатными и поликарбонатными подложками с покровным слоем ПДМС без ККМ, обнаружено, что пары *орто*-ксилола при воздействии в течение 60 мин не вызывают существенных изменений спектральных характеристик подложек и матрицы.

³ За счёт упорядоченной структуры фотонные кристаллы способны отражать узкую полосу видимого света, в общем случае ее называют фотонной запрещенной зоной.

⁴ Критическим в данном случае считается объем насыщенных паров аналита, после превышения которого наступает смещение запрещенной зоны в инфракрасную область спектра или разрушение ансамбля частиц и помутнение фотонного кристалла.

⁵ Сдвиг происходит к верхней границе видимой области спектра.

Также исследована подложка из черной резины, и, хотя ФК имеет больший контраст, прозрачные подложки имеют несомненное преимущество — позволяют измерять спектр через подложку, что оказалось удобным при проведении ряда экспериментов. Сенсоры со стеклянной подложкой обладают лучшими оптическими характеристиками, но уступают полимерным по прочностным показателям.

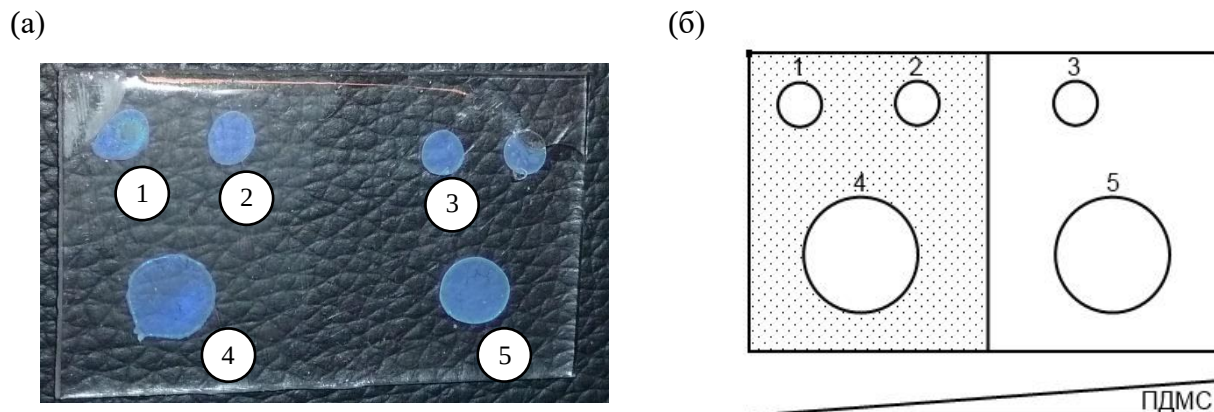


Рис. 3. Фотография (а) и схема (б) сенсоров с различной толщиной ПДМС матрицы. Точками показана шероховатая поверхность образца (средний диаметр МСЧ ≈ 170 нм).

Воспроизводимость спектральных характеристик сенсора. При исследовании кристаллов различных партий, сформированных из МСЧ, имеющих одинаковый средний диаметр, выявлено, что положение максимума на спектре диффузного отражения практически всегда остается неизменным от партии к партии (стандартное отклонение 7 нм). Интенсивность отраженного излучения у различных образцов не воспроизводится, это связано исключительно с условиями формирования упорядоченной структуры. Уширение максимума связано с широким распределением по размерам частиц, используемых для сборки ПККМ.

В четвертой главе рассмотрены подходы к исследованию аналитического отклика сенсоров.

Паттерны являются отличным инструментом для качественного обнаружения растворителей, однако метод ограничен и не может использоваться для многокомпонентных растворов без применения многомерных методов анализа. Другим подходом является нахождение максимума длины волны полосы отражения на спектре и построение временной зависимости. В качестве времени отклика на аналит можно использовать время в точке пересечения кривых батохромного и гипсохромного сдвига, представленных в виде петли гистерезиса.

Использование унифицированного метода измерения спектра диффузного отражения позволяет рассчитать изменение цвета сенсора на протяжении всего процесса воздействия ЛОС.

В пятой главе приведены результаты экспериментов по обнаружению летучих органических соединений в различном агрегатном состоянии.

Обнаружение газообразных углеводородов. Исследовано воздействие пентана на образцы с различным диаметром монодисперсных сферических частиц (**рис. 4а**).

Изменение интенсивности отражения максимума длины волны на полосе отражения образца при воздействии аналита (**рис. 4а**) связано с различной эффективностью дифракции. Скорость смещения ФЗЗ при воздействии алифатических углеводородов практически не зависит от диаметра МСЧ. Однако изменение цвета на синем образце более контрастно — явное изменение цвета на зеленый (**рис. 4б**).

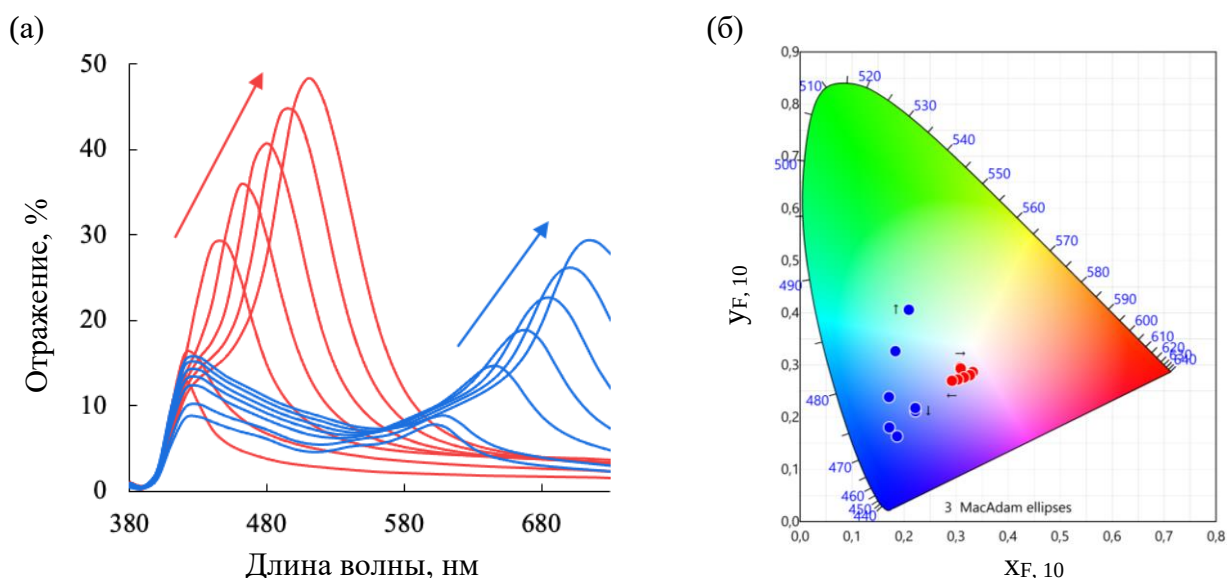


Рис. 4. Обнаружение насыщенных паров алифатических углеводородов сенсорами с различным диаметром МСЧ: (а) спектры диффузного отражения, измеренные на 0, 5, 30, 60, 90, 120, 150 минуте и (б) трек изменения интегрального цвета сенсорных матриц (CIE 2015 10° x, y).

Исследовали сдвиг максимума дифрагированного излучения фотонно-кристаллического сенсора под действием насыщенных паров бензола, толуола и ксилола (**рис. 5**). При одинаковой толщине слоя ПДМС в структуре сенсора для каждого вещества время отклика в пределах ошибки является постоянной величиной.

Во всех случаях после взаимодействия фотонного кристалла с анализируемым веществом на спектре диффузного отражения формируется четкий батохромный сдвиг (**рис. 6**). На хроматической диаграмме (**рис. 7**) про-

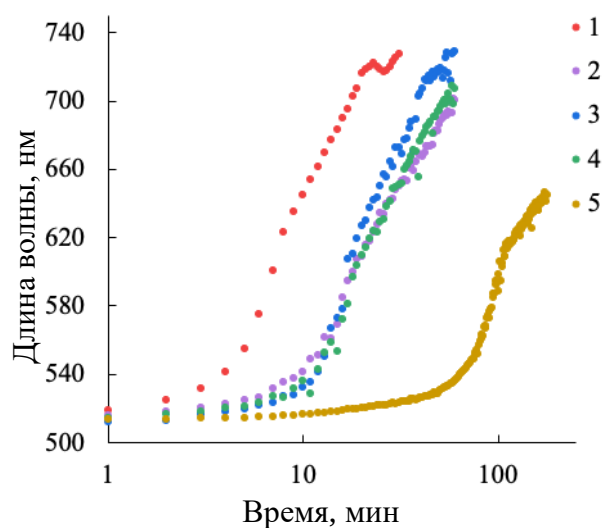


Рис. 5. Зависимость положения максимума длины волны на полосе отражения от времени воздействия насыщенных паров ($D \approx 192$ нм): 1 — бензола; 2–4 — толуола; 5 — *орто*-ксилола.

демонстрирован плавный трек изменения цвета с зеленого на красный (диаметр МСЧ ≈ 200 нм).

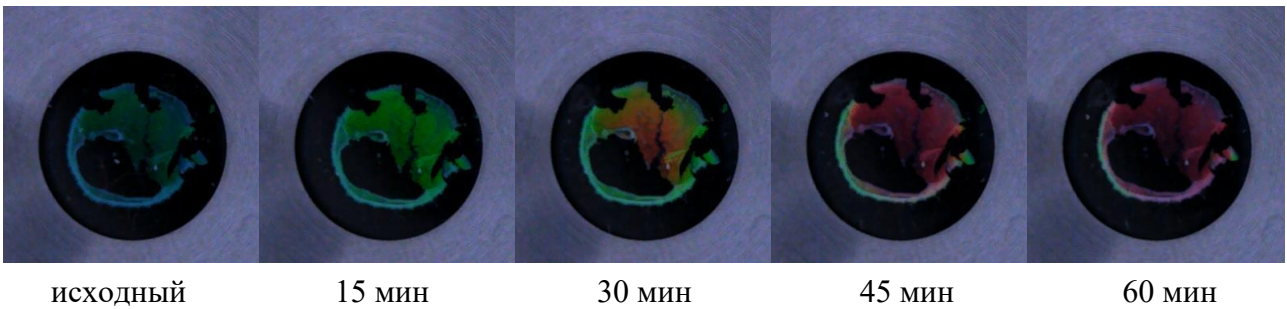


Рис. 6. Фотографии изменения цвета ФК при воздействии паров *орто*-ксилола ($D \approx 192$ нм).

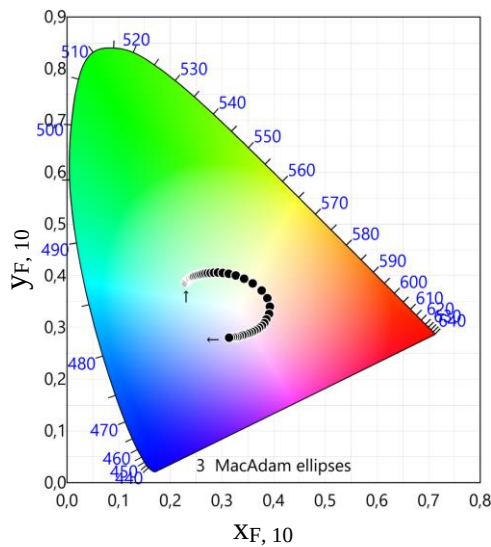


Рис. 7. Трек при воздействии *орто*-ксилола (CIE 2015 10° x, y).

Скорость смещения ФЗЗ при воздействии насыщенных паров в ряду бензол, толуол и *орто*-ксилол увеличивается и коррелирует с повышением давления насыщенных паров (рис. 8а). Результаты можно объяснить в первую очередь высоким давлением насыщенных паров бензола — 100 гПа против 29,1 гПа у толуола и 6,69 гПа у *орто*-ксилола при 20 °С, поскольку коэффициенты диффузии бензола и толуола в ПДМС сопоставимы. Также при исследовании гомологического ряда предельных алканов выявлено, что время

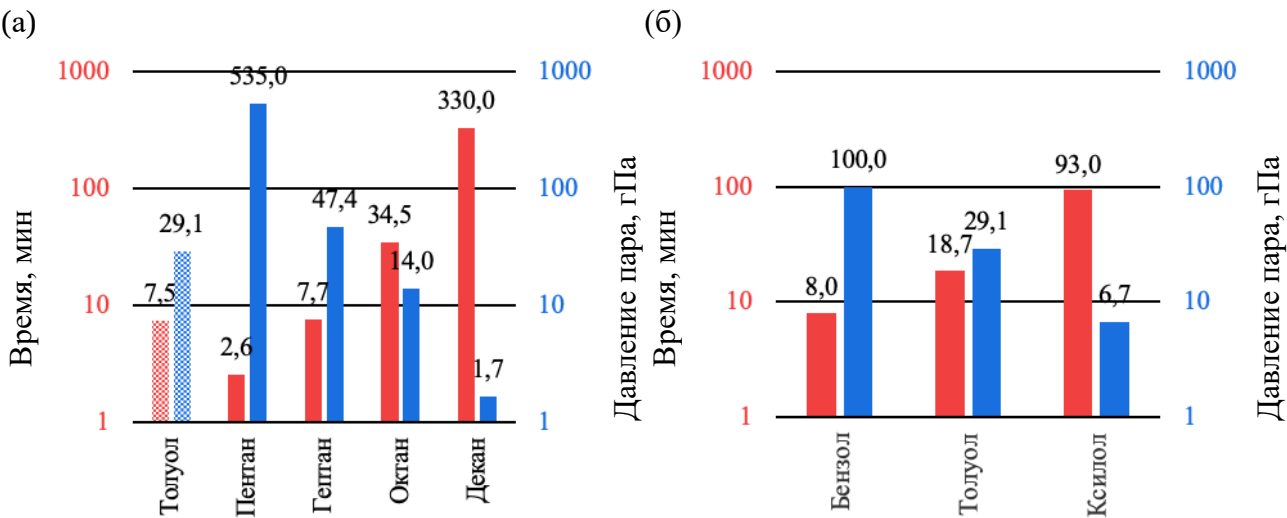


Рис. 8. Время отклика сенсорных матриц (красный) и давление пара (синий) при воздействии насыщенных паров: (а) алканов нормального строения (толщина матрицы ≈ 90 мкм) и (б) БТК (толщина матрицы ≈ 284 мкм).

отклика экспоненциально растет в ряду *n*-пентан, *n*-гептан, *n*-октан и *n*-декан — это согласуется с экспоненциальным снижением давления паров и понижением скорости диффузии вещества в матрицу (рис. 8б).

Обнаружение высоких концентраций ЛОС (близких к максимальным в воздухе при нормальных условиях) не вызывает трудностей, поэтому детально исследовали регистрацию низких. Формирование паров толуола в экспериментах производили путем испарения аликвот массой 4,0, 21,2, 42,6, 75, 102, 255, 502, 692 и 882 мкг в объеме $\approx 0,012 \text{ м}^3$, приблизительные концентрации паров составляли $\approx 0,3$, $\approx 1,5$, $\approx 3,0$, ≈ 5 , ≈ 7 , ≈ 18 , ≈ 35 , ≈ 48 и $\approx 61 \text{ мг/м}^3$ соответственно, в диапазон которых укладываются значения ПДК. Смещение ФЗЗ в интервале концентраций паров от 0,3 до 3 мг/м^3 описывается ($R^2 = 0,9994$) степенной функцией: $\Delta\lambda = 0,1683 \times m^{0,5064}$, тогда как в диапазоне от 3 до 61 мг/м^3 описывается ($R^2 = 0,994$) линейной функцией: $\Delta\lambda = 0,0094 \times m + 0,7228$ (рис. 9а).

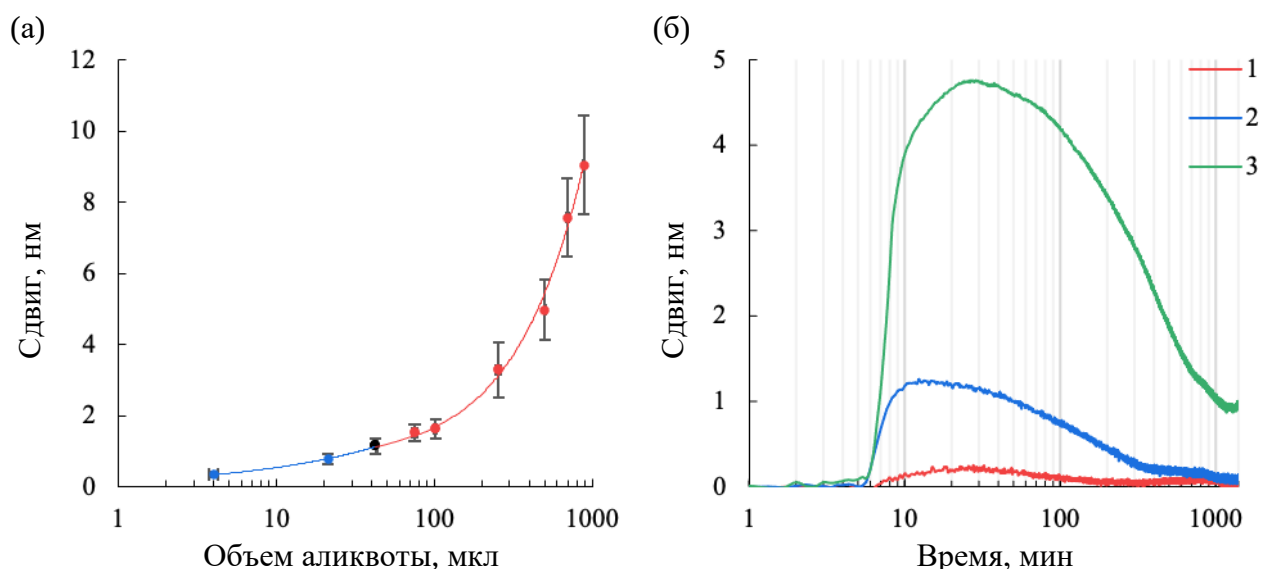


Рис. 9. Отклик ФК сенсоров при регистрации паров толуола заданной концентрации: (а) градуировочный график: синяя линия — степенная функция, красная линия — линейная функция ($n = 10$, $P = 0,95$); (б) сдвиг максимума длины волны на полосе отражения 1, 2 и 3 при воздействии паров толуола, сформированных при испарении 5, 50 и 500 мкл соответственно.

Данные результаты, вероятно, обусловлены различными механизмами формирования аналитического отклика при разной степени диффузии паров в сенсорную матрицу. Отметим, что на протяжении эксперимента происходило медленное снижение концентрации паров ЛОС (рис. 9б). Широкий доверительный интервал обусловлен использованием 5 различных сенсоров из одной партии, при использовании одного сенсора этот интервал ниже приблизительно в 4 раза.

Необходимо отметить, что бензол, толуол и *пара*-ксилол, в отличие от *n*-пентана, *n*-гептана и т. д., могут привести к необратимой деструкции чувствительного слоя за счет растворения или слипания ПС коллоидов. Поэтому проведен экспери-

мент с циклическим воздействием паров толуола (**рис. 10**). На сенсорную матрицу оказывали воздействие насыщенными парами толуола в течение 8 мин. Далее сенсору давали сутки на восстановление исходных оптических характеристик, хотя 90 % восстановления занимало до 2 мин, и повторяли эксперимент.

После контакта сенсора с парами ЛОС происходит диффузия аналита из структуры фотонного кристалла, однако восстановление исходного положения запрещенной зоны является неполным и линейно зависит от количества экспериментов. Скорость восстановления исходного положения ФЗЗ значительно ниже, чем скорость батохромного сдвига спектра при действии аналита. Чем выше насыщение матрицы парами, тем быстрее растворитель диффундирует из нее. Помимо этого, при повторном использовании фотонно-кристаллического сенсора происходит уменьшение времени отклика, что необходимо учитывать в дальнейшем химическом анализе.

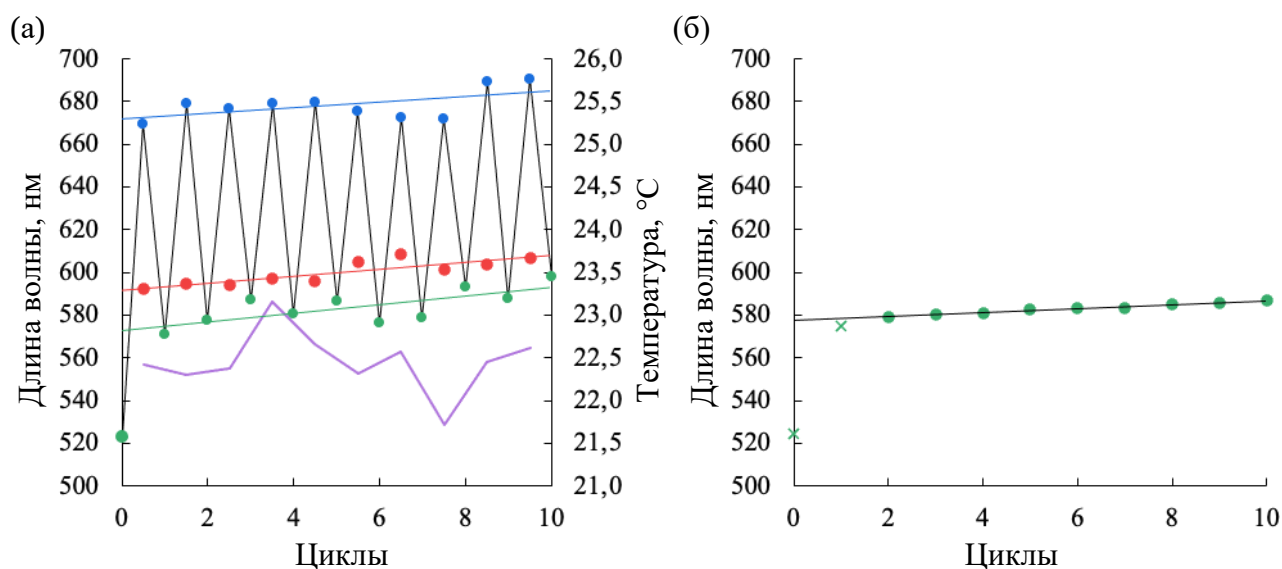


Рис. 10. Обратимость спектрального отклика при воздействии насыщенных паров толуола: (а) положение максимума отражения: зеленый — до воздействия паров толуола, красный — в точке отклика, синий — через 8 мин после начала воздействия (данные получены на миниспектрофотометре “Eye-One Pro”). (б) Исходное положение максимума отражения перед циклом воздействия паров толуола (данные получены на спектрофотометре “Si7800”).

Особый интерес представляет обнаружение растворителя в многокомпонентных составах. В качестве примера проведено обнаружение толуола в присутствии ксилола. Установлена зависимость скорости отклика ФК сенсора от различного соотношения *пара*-ксилол/толуол в бинарной смеси. В отличие от предыдущих экспериментов, в которых временем отклика считали точку с максимальной скоростью смещения ФЗЗ, в этом исследовании время отклика рассчитывали с использованием петель гистерезиса — после прекращения экспонирования продолжали измерять спектры (**рис. 11а**). Зависимость, представленная на **рис. 11б**, хорошо коррелирует ($R^2 = 0,995$) с полиномиальной кривой третьей степени: $t = -2,0 \times 10^{-5}C_{PhMe}^3 + 4,8 \times 10^{-3}C_{PhMe}^2 - 0,49C_{PhMe} + 23$.

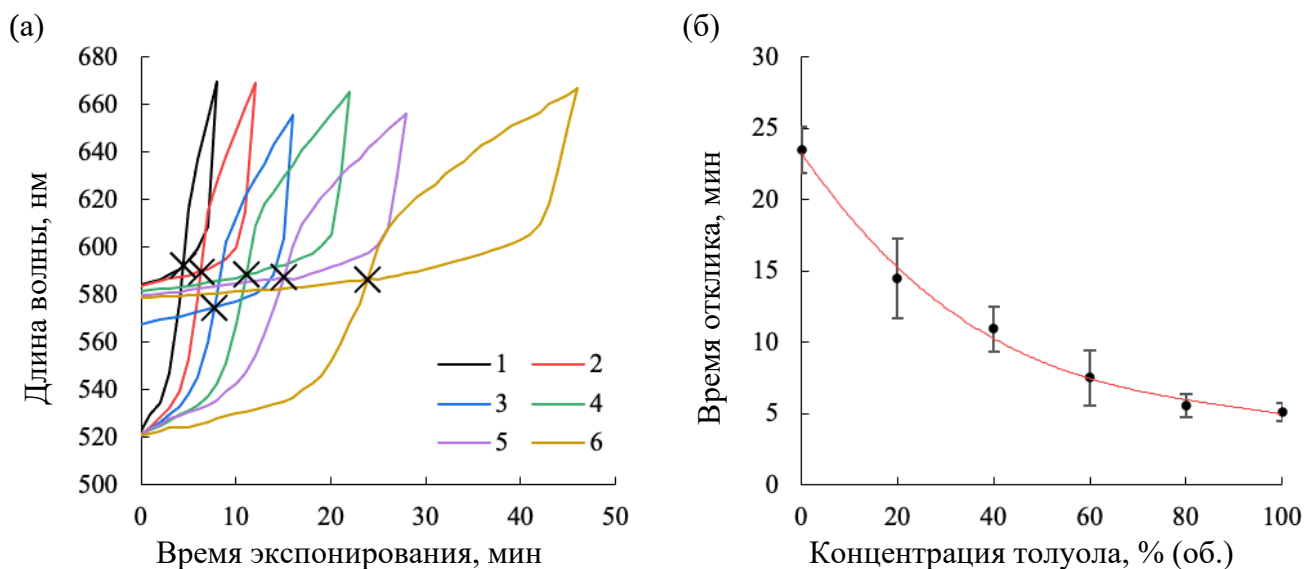


Рис. 11. Отклик сенсора при воздействии смеси толуол/*пара*-ксилол: (а) 1–6 примеры петель гистерезиса с точкой отклика для содержаний толуола 100, 80, 60, 40, 20 и 0 % (об.) соответственно и (б) зависимость скорости отклика сенсора от содержания толуола (толщина ПККМ ≈ 100 мкм, $n = 5$, $\alpha = 95$).

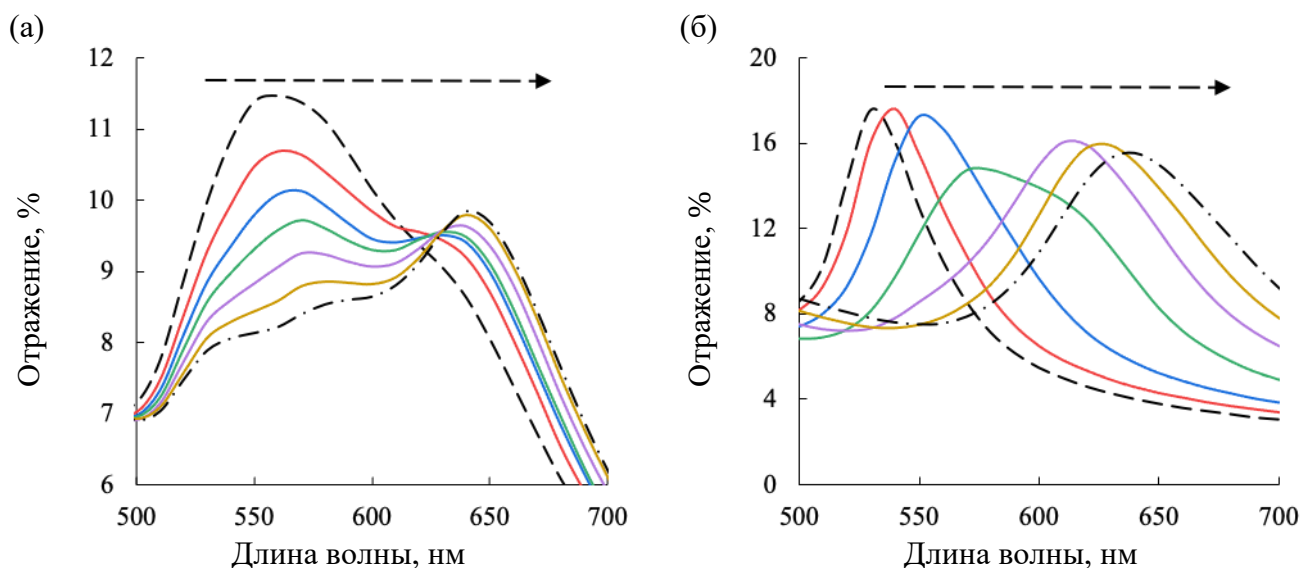


Рис. 12. Демонстрация различия батохромного сдвига сенсорных матриц на участке динамических спектров при воздействии (а) алифатических и (б) ароматических углеводородов.

Концентрации углеводородов, близкие к насыщенным парам, приводят к сильному батохромному сдвигу, к гиперхромному и гипохромному эффекту, уширению и раздвоению пика на спектре. Поскольку упаковка коллоидов имеет порядка 300 слоев МСЧ, т. е. структура имеет конечные размеры, при воздействии ЛОС происходит неравномерное набухание структуры по слоям, приводящее к градиенту межплоскостных расстояний, и, в свою очередь, уширению ФЗЗ. На **рис. 12** представлены отклики сенсора на углеводороды, для алифатических углеводородов можно наблюдать плавное исчезновение и появление пика, тогда как для ароматических углеводородов характерен резкий скачок положения ФЗЗ с искажением спектров. Возникновение скач-

ка можно объяснить задержкой при изменении межплоскостных расстояний в объеме ККМ, т. е. фактически наличием “двух” массивов слоев с двумя различными межплоскостными расстояниями.

Вероятно, алифатические растворители приводят к более сильному набуханию ПДМС матрицы, но не позволяют на первом этапе растворить шейки между ПС коллоидами, однако в дальнейшем происходит их послойное разрушение. Воздействие ароматических растворителей приводит к меньшему набуханию ПДМС матрицы, но к моментальному растворению шеек между ПС МСЧ на первом этапе и к значительному набуханию коллоидов в дальнейшем, вплоть до полного растворения полимера.

Обнаружение жидких углеводов. В экспериментах использовали сенсоры, которые имели строение, описанное ранее, за исключением более толстой ПДМС матрицы, толщина которой приблизительно составляла 2 мм. Пробы растворителей наносили на сенсорные матрицы хроматографическим микрошприцем и с заданной периодичностью измеряли спектр отражения. Кривые зависимости положения ФЗЗ от времени при воздействии аликвот *n*-пентана, *n*-гептана, *n*-октана и *n*-декана в первые минуты после дозирования пробы имели явную точку экстремума.

На **рис. 13а** представлены кривые при воздействии гомологического ряда бензола. Скорость отклика в гомологическом ряду увеличивается, однако при этом увеличивается и величина смещения ФЗЗ, что проявляется в изменении цвета со време-

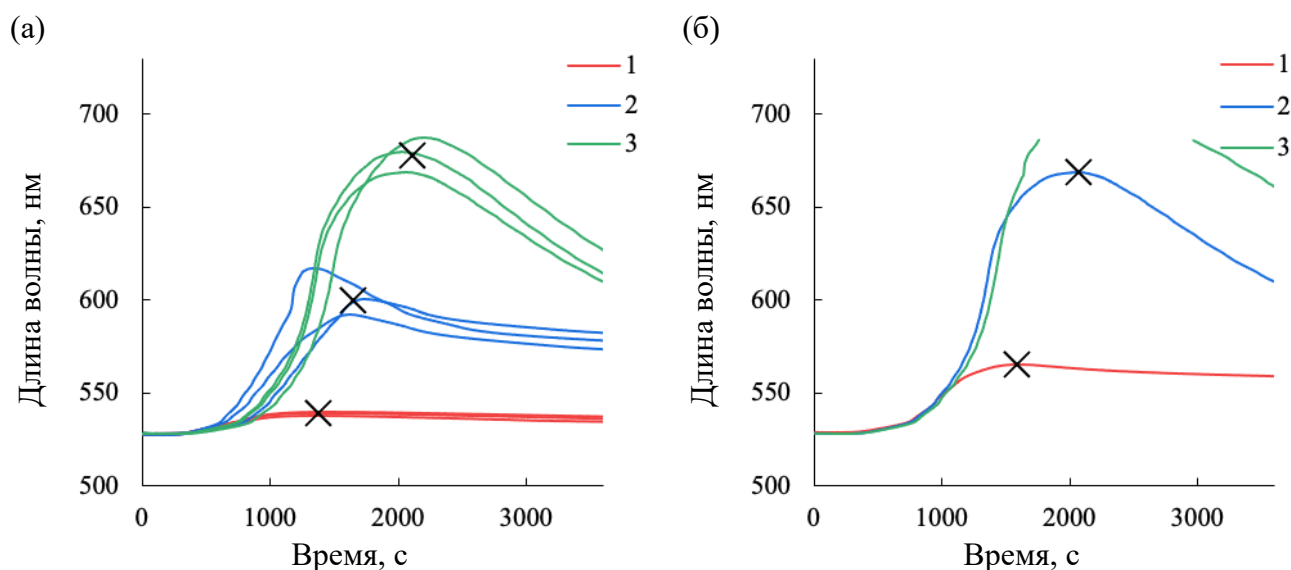


Рис. 13. Зависимость положения ФЗЗ от времени при воздействии ароматических углеводов: (а) объемом 20 мкл: 1 — бензол, 2 — толуол и 3 — *пара*-ксилол (3 параллельных эксперимента на сенсорах одной партии) и (б) на аликвоты *пара*-ксилола объемом: 1 — 5 мкл, 2 — 20 мкл и 3 — 50 мкл (разрыв кривой вызван сдвигом за границу видимого диапазона).

нем при воздействии толуола с зеленого на оранжевый, а при воздействии *пара*-ксилола — с зеленого на красный. Объем дозируемой аликвоты также имеет значение, так, при нанесении 5 мкл цвет сенсора практически не изменяется, тогда как при

нанесении 50 мкл структурный цвет сенсора смещается в ИК область и сенсор становится прозрачным (рис. 13б).

Исследование воспроизводимости спектральных характеристик сенсора при многократном обнаружении ароматических углеводородов в жидком состоянии проведено на примере *пара*-ксилола с объемом пробы 20 мкл. Воспроизводимость заметно ухудшилась в сравнении с результатами, полученными при анализе паров ЛОС.

В экспериментах наблюдали характерное отличие паттернов для ароматических и насыщенных алифатических неполярных растворителей (рис. 14(а, в)). Однако паттерны как для паров, так и для жидкого *пара*-ксилола имеют схожий вид (рис. 14(в, г)). Обнаружено, что неполярные ароматические вещества имеют некоторую задержку отклика, но более крутой подъем на S-образной кривой, что визуально

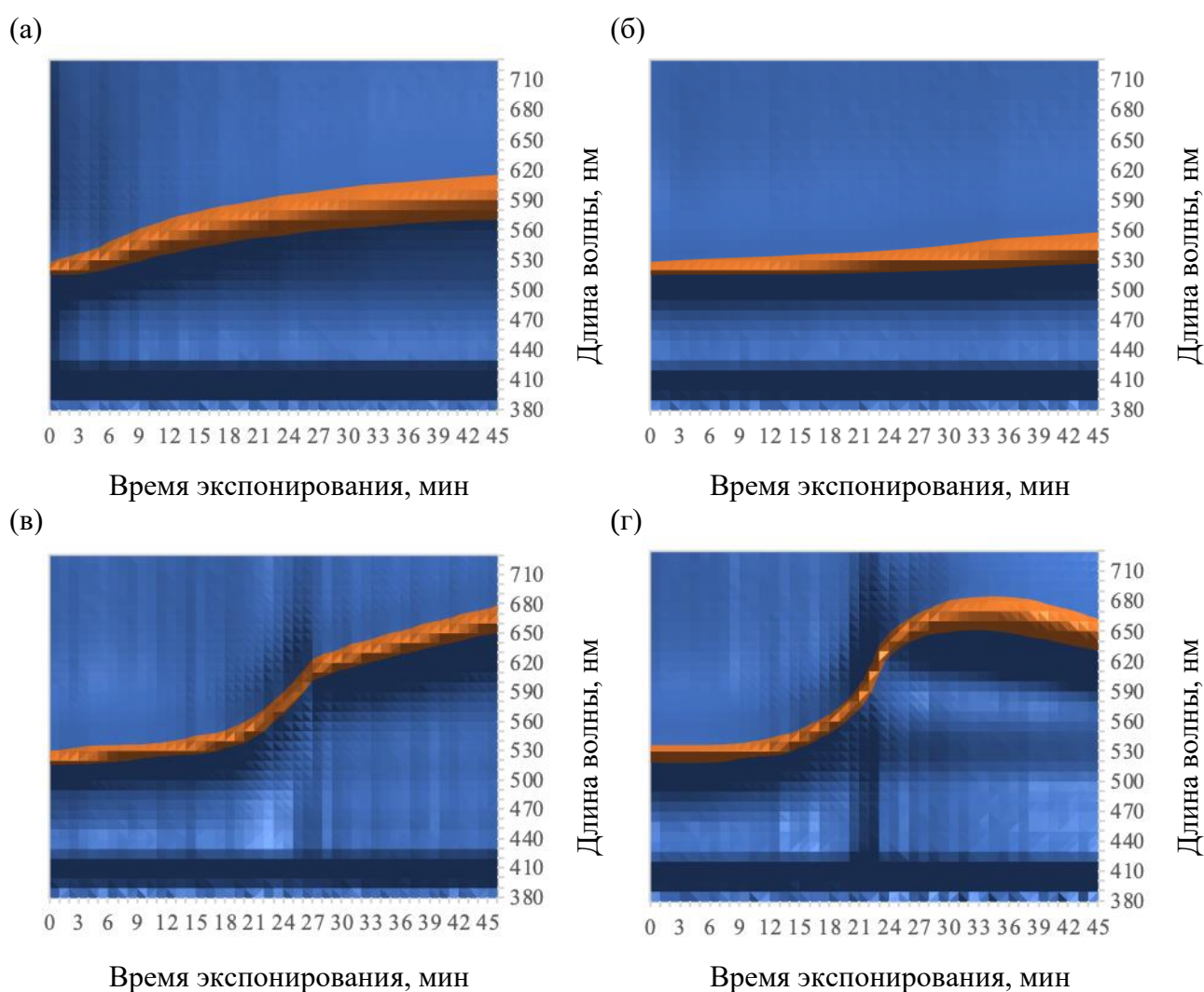


Рис. 14. Паттерны, полученные при взаимодействии насыщенных паров (а) *n*-гептана, (б) *n*-октана, (в) *пара*-ксилола и (г) 20 мкл жидкого *пара*-ксилола.

выражается в более контрастном изменении цвета сенсорной матрицы. Акт воздействия паров неполярных алифатических органических растворителей, наоборот, приводит к моментальному смещению ФЗЗ, но при этом не наблюдается резкого скачка

на кривой. Данная особенность позволяет качественно отличить исследуемые анализы.

Обнаружение углеводов в водной фазе. Фотонно-кристаллический сенсор также позволяет регистрировать ЛОС в водных растворах, насыщенных органическими растворителями. Согласно справочным данным растворимость толуола и ксилола в воде при 23 °С равна ≈ 140 и ≈ 200 г/м³ соответственно. Спектры диффузного отражения ФК при воздействии раствора с толуолом приведены на **рис. 15а**. Для наглядного представления продемонстрированы динамические спектры отражения, время снятия между которыми составляет 5 мин. Анализируя зависимости, представленные на **рис. 15б**, можно утверждать, что сенсор селективно различает толуол и ксилол и не дает отклика на воду. Изменение положения ФЗЗ при этом имеет практически линейную зависимость от времени.

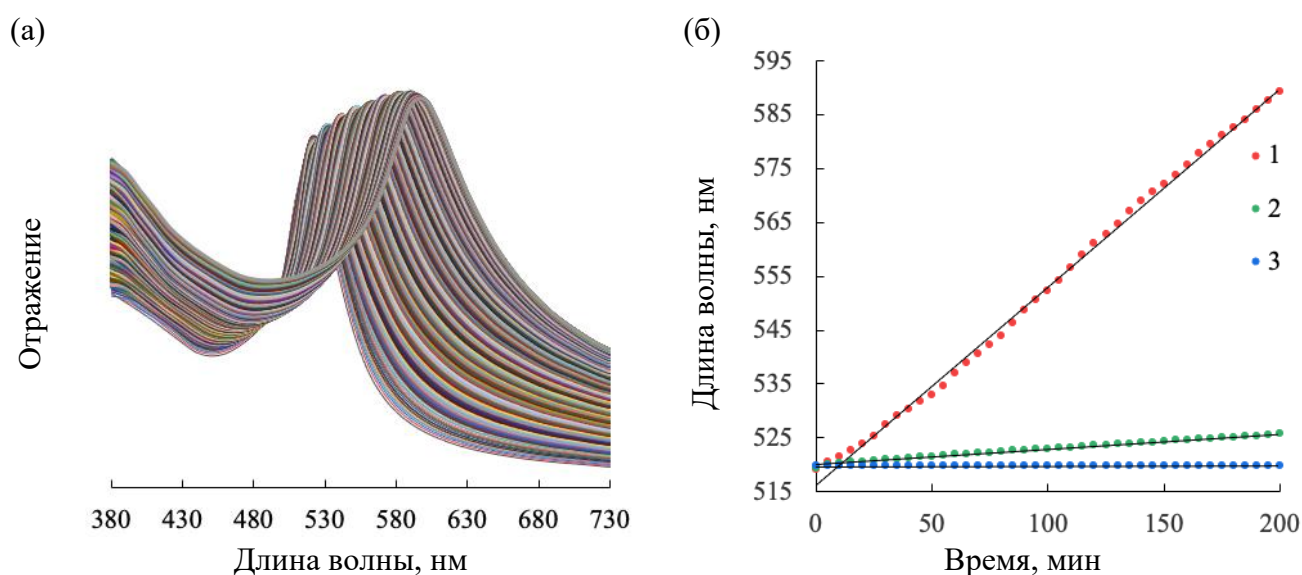


Рис. 15. Воздействие углеводородов, растворенных в воде на сенсор: (а) батохромный сдвиг при обнаружении толуола в воде (интервал измерения спектров 1 мин) и (б) зависимости положения максимума длины волны отражения ФК от времени контакта сенсора с анализами: 1 — водным раствором, насыщенным толуолом, 2 — водным раствором, насыщенным ксилолом и 3 — водой.

В **шестой главе** приведены результаты апробации предложенного подхода.

Обнаружение нефти и товарных нефтепродуктов. Найдено, что пары товарной нефти приводят к сдвигу максимума длины волны на полосе отражения на 14 нм за более чем 2 недели, далее наступает равновесие. Также оценили воздействие сырой нефти в виде паров и жидкости, за час ФЗЗ сместилась на ≈ 5 нм и практически сразу на ≈ 70 нм соответственно. Толщина слоя ПДМС в этих экспериментах составляла около 50 мкм.

Воздействие смесей углеводородов изучали на образцах товарной нефти, дизельного топлива, бензинов АИ-95 и АИ-98 и бензина-растворителя “Галоша” — мак-

симальная скорость смещения запрещенной зоны соответствует бензину АИ-98. При воздействии дизельного топлива за 60 мин изменения цвета ФК не происходило.

На примере бензина АИ-98 рассмотрена возможность оценки качества бензина в зависимости от количества испарившейся более легкой фракции и, как следствие, снижения октанового числа. Чем больше количество испарившихся компонентов бензина, тем, соответственно, больше скорость отклика.

Воздействие водного раствора реального образца топлива исследовали на примере бензина марки АИ-98. Исходя из формы зависимости положения ФЗЗ во времени, можно сказать, что она имеет нелинейный вид, т. к. исследуемый образец — бензин — представляет собой смесь из алифатических и ароматических углеводородов.

Мониторинг паров летучих органических соединений. Предложенный подход измерения и обработки данных применили для аналитического контроля технологического процесса в рабочей зоне лакокрасочного производства, где различные летучие органические соединения используют и в качестве основного растворителя в рецептурах материалов, и для очистки оборудования. На **рис. 16** показано резкое смещение положения вычисленного максимума полосы отражения фотонного кристалла, которое хорошо согласуется со стадиями производства.

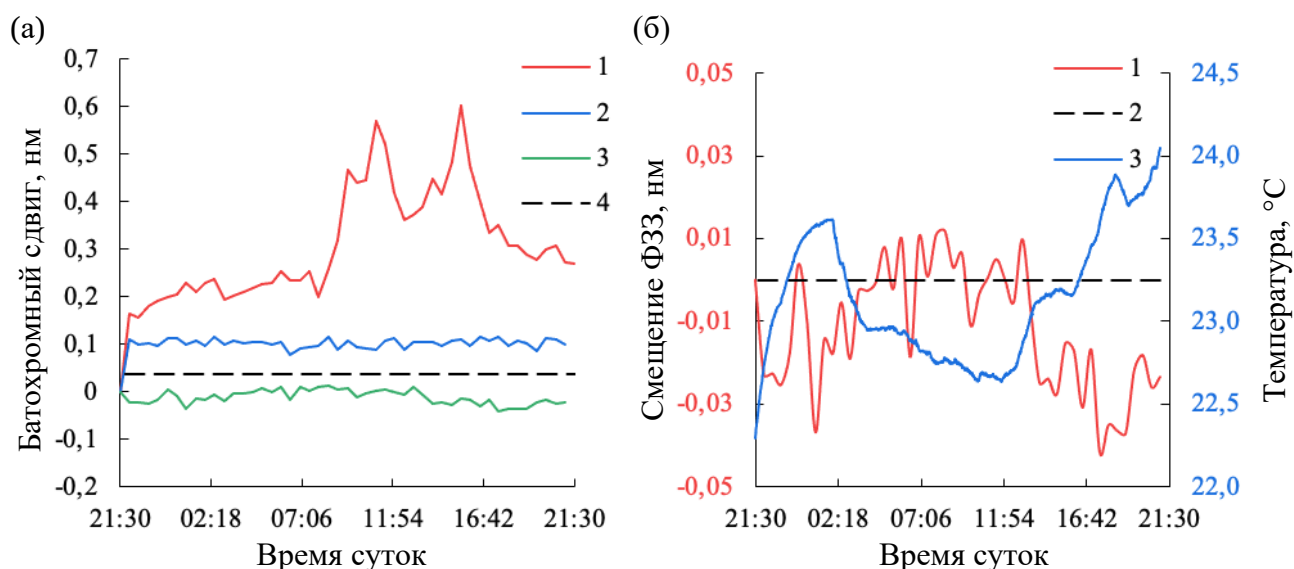


Рис. 16. Регистрация паров углеводородов с использованием ФК сенсора: (а) 1 — в рабочий день, когда концентрация паров изменяется в зависимости от стадии производства; 2 — в выходной день, когда в помещении устанавливается равновесная концентрация паров; 3 — контрольный эксперимент в помещении, где заведомо отсутствовали пары и 4 — предел обнаружения; (б) в “чистой комнате”: 1 — смещение ФЗЗ, 2 — нулевая линия и 3 — изменение температуры.

При перемещении сенсора в производственный цех на графике практически сразу наблюдали смещение рассчитанного максимума длины волны на полосе отражения в длинноволновую область на 0,2 нм, что может быть обусловлено наличием паров углеводородов. Первый этап производственного цикла — загрузка сырья,

включающего углеводородные растворители, что проявляется в значительно более выраженном для данных условий батохромном сдвиге на 0,57 нм. Далее происходит диспергирование материала, в этот момент на графике можно наблюдать спад, который совпадает с обедненным перерывом. Заключительным этапом является фасовка готового продукта и очистка оборудования, на которых снова можно видеть значительное смещение (0,60 нм) максимума длины волны.

Температура в ходе всех экспериментов колебалась в пределах 22–25 °С (рис. 166). Автор не приводит статистических данных по измерениям в производственном цехе, поскольку каждый день выпускалась продукция разного объёма и на разных растворителях (смесях углеводородов).

Таблица 2. Смещение максимума длины волны отражения от изначального положения в зависимости от этапа эксперимента.

Этап	Время суток	Смещение λ , нм
На сенсор не оказывается воздействия паров углеводородов	21:30	0,00
В производственном помещении не проводится работ	22:00–7:30	0,16–0,25
Включение приточно/вытяжной вентиляции	8:00	0,20
Загрузки 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

Из этих экспериментов определено, что изменения положения максимума полюсы отражения хорошо воспроизводятся и соотносятся со стадиями производственного процесса (табл. 2). Однако величина этих изменений — десятые доли нанометра — значительно, на 2–3 порядка, меньше, чем шаг регистрации спектра (10 нм). Столь высокая точность нахождения положения спектрального максимума объясняется малыми колебаниями измеряемых величин коэффициентов диффузного отражения, обусловленными конструкцией измерительной установки, а также высокой коррелированностью этих колебаний при трех соседних длинах волн, используемых для расчета максимума.

Достоинства и перспективы подхода. Химический анализ с использованием ФК сенсоров можно реализовать в нескольких исполнениях: индивидуальные тест-сигнализаторы, системы сигнализации утечки и системы мониторинга.

Фотонно-кристаллические сенсоры обладают рядом преимуществ: не требуют электрической энергии при использовании их в качестве средств тест-анализа, селек-

тивны по отношению к неполярным растворителям, имеют низкую стоимость, позволяют осуществлять мониторинг ЛОС в воде, позволяют проводить качественное определение чистых аналитов, обладают широким диапазоном определяемых содержаний, не требовательны к используемому спектрофотометру, к недостаткам можно отнести то, что селективное определение индивидуальных неполярных углеводов возможно в редких случаях и время отклика ограничено скоростью диффузии аналита в матрицу.

Заключение

Таким образом, предложена стратегия аналитического контроля технологического процесса с использованием унифицированных приборов для мониторинга отклика — изменения структурного цвета сенсорных устройств на основе 3D ФК любого типа, имеющих подложки прозрачные в видимой области электромагнитного спектра на различные аналиты при продолжительном возбуждающем воздействии неполярных алифатических и ароматических жидких углеводов и их паров.

Исключительной особенностью объектов исследования является практически неограниченная возможность модификации элементов фотонной структуры (импрегнирование, иммобилизация или импринтинг) с целью варьирования чувствительности и селективности, это в совокупности с современными вычислительными методами делает фотонно-кристаллические сенсоры мощной платформой для создания оптических мультисенсорных систем. В отличие от большинства фотонных структур предложенные нами имеют прозрачную подложку, это позволяет проводить регистрацию аналитического сигнала с одной стороны сенсора, а воздействие с другой, т. е. реализовать непрерывный мониторинг и онлайн-анализ.

Выводы

1. Предложено использование интегрального метода регистрации аналитического сигнала — спектроскопии диффузного отражения, подобраны стандартные условия измерения для регистрации интегральных оптических характеристик ФК сенсоров с помощью портативных спектрофотометров. Разработана и с помощью 3D-печати изготовлена ячейка для обнаружения углеводов на ФК сенсорных матрицах с компьютерной записью и накоплением спектров диффузного отражения.

2. Разработан дизайн простых в изготовлении компактных ФК сенсоров для экспрессного обнаружения насыщенных алифатических (C5–C10) и ароматических углеводов (бензол, толуол и ксилолы). Показано, что средний диаметр коллоидов, используемых для сборки сенсора, может находиться в диапазоне 170–280 нм, а толщину чувствительного слоя для различного диапазона определяемых содержаний можно варьировать от 50 мкм до 2 мм. Определено, что в качестве материала подложки можно применить стекло, поликарбонат или полиэтилентерефталат.

3. Предложены особые приемы математической обработки и интерпретации аналитического сигнала, упрощающие исследование и применение фотонно-кристаллических сенсоров при обнаружении алифатических и ароматических неполярных растворителей.

4. Показано, что сенсорные матрицы на основе ФК могут служить датчиком для обнаружения жидких ароматических и алифатических углеводородов, в том числе растворенных в воде, и их паров, а также органического топлива с различным представлением результата анализа. Определена $C_{\min} \approx 0,3 \text{ мг/м}^3$ для толуола в воздухе при регистрации аналитического отклика с помощью спектрофотометра. Найден линейный диапазон определения паров толуола ($R^2 = 0,994$), который составляет от 3 до 61 мг/м³ и описывается функцией: $\Delta\lambda = 0,0094 \times t + 0,7228$. Получена зависимость скорости отклика от содержания толуола при его обнаружении в смеси *пара*-ксилол/толуол, содержащей компоненты в различной пропорции. Продемонстрирована возможность проведения десяти обнаружений насыщенных паров ЛОС с использованием одной сенсорной матрицы.

5. Апробирован подход к аналитическому контролю технологического процесса для непрерывного мониторинга концентраций паров токсичных растворителей, не превышающих ПДК в рабочей зоне производственного помещения с заданной периодичностью с использованием ФК сенсора.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В настоящей работе мы только показали принципиальную возможность мониторинга ЛОС в воде. По мнению автора, данная область перспективна и, несомненно, нуждается в более детальном исследовании в рамках оптических многосенсорных систем в приложении к экологическому мониторингу.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в Web of Science™, Scopus®:

1. **Большаков Е.С., Иванов А.В., Гармаш А.В., Самохин А.С., Козлов А.А., Золотов Ю.А.** Комплексный подход к мониторингу летучих органических соединений сенсорными фотонно-кристаллическими матрицами // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. №. 2. С. 220–228. **(Импакт-фактор (РИНЦ): 1,150)**

2. **Большаков Е.С., Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д.** Сенсор на основе фотонного кристалла для обнаружения паров бензола, толуола и о-ксилола. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. №. 8. С. 1283–1288. **(Импакт-фактор (РИНЦ): 1,044)**

3. **Иванов А.В., Большаков Е.С., Аняри В.В., Козлов А.А., Горбунова М.В., Абдуллаев С.Д.** Аналитический отклик сенсорных матриц на основе фотонных кристал-

лов: измерение диффузного отражения. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. №. 2. С. 154–160. (Импакт-фактор (РИНЦ): 0,869)

Иные публикации:

1. **Большаков Е.С., Исанбаева Е.В.** Исследование взаимодействия фотонных кристаллов неполярными растворителями методом спектроскопии диффузного отражения / Материалы VIII научной конференции молодых ученых “Инновации в химии: достижения и перспективы — 2017”. Москва. 20 апреля 2017. С. 9.

2. *Ivanov A.V., Bolshakov E.S., Kozlov A.A., Abdullaev S.D.* The Nano-Structured Organic Arrays as a Basis of the Sensors for Saturated Steams of Toxic Non-Polar Solvents / Proceed. 8-th Intern. IUPAC Symp. “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures” (MAM-17). Sochi. 6–10 June 2017. P. 193.

3. **Большаков Е.С., Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д.** Параметры спектрального аналитического сигнала сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов при взаимодействии с неполярными растворителями / Материалы Третьего съезда аналитиков России. Москва. 8–13 октября 2017. С. 112.

4. *Иванов А.В., Аняри В.В., Большаков Е.С., Горбунова М.В., Козлов А.А.* Применение мини-спектрофотометра “Eye-One Pro” для исследования сенсорных матриц, включающих фотонные кристаллы / Материалы Третьего съезда аналитиков России. Москва. 8–13 октября 2017. С. 144.

5. *Исанбаева Е.В., Большаков Е.С.* Использование фотонных кристаллов для определения видов нефтепродуктов / Материалы Международного молодежного научного форума “ЛОМОНОСОВ-2018”. Россия. Москва. 9–13 апреля 2018.

6. **Большаков Е.С., Поздеев А.С., Исанбаева Е.В., Иванов А.В.** Сенсоры на основе фотонных кристаллов для качественного анализа органического топлива / Шестая республиканская научная конференция по аналитической химии “Аналитика РБ-2018”. Беларусь. Минск. 16–19 мая 2018. С. 259.

7. *Иванов А.В., Золотов Ю.А., Большаков Е.С., Козлов А.А., Аксёнов А.С., Киселёва И.Н.* Экспресс-обнаружение паров бензинов и токсичных неполярных растворителей с помощью фотонно-кристаллических сенсоров / XI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды “ЭКОАНАЛИТИКА-2019” Россия. Пермь. 27 мая — 1 июня 2019. С. 31.

8. *Иванов А.В., Золотов Ю.А., Большаков Е.С., Козлов А.А., Аксёнов А.С., Феррапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Постников В.А.* Полимерные сенсорные матрицы для экспрессного химического анализа / XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Россия. Санкт-Петербург. 9–13 сентября 2019. С. 273.

9. **Большаков Е.С., Иванов А.В., Золотов Ю.А.** Способы регистрации аналитического сигнала оптических сенсорных матриц на основе 3D-фотонных кристаллов /

III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Россия. Туапсе. 29 сентября — 5 октября 2019. С. 151.

10. *Аксенов А.С., Козлов А.А., **Большаков Е.С.**, Исанбаева Е.В.* Исследование механизмов отражения от сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов / Тез. докл. Пятой научно-технической конференции МИРЭА — Российского технологического университета. Москва. 25–30 мая 2020.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н., доц. **А.В. Иванову** за постоянную поддержку на всех этапах научно-исследовательской работы. Автор благодарит идейного вдохновителя настоящей работы академика **Ю.А. Золотова** за поддержку в развитии направления и коллектив сотрудников МИРЭА: к.т.н., доц. **А.А. Козлова**, к.х.н. **С.Д. Абдуллаева** и **А.С. Аксенова** за предоставление образцов, содействие в проведении исследований и обсуждение результатов. Автор признателен к.х.н., доц. **А.В. Гармашу** за помощь при обработке экспериментальных данных и подтверждении статистической значимости спектральных изменений образцов, к.х.н., н.с. **А.С. Самохину** за изготовление узла экспериментальной установки — самодельного шприцевого насоса, д.х.н., с.н.с. **В.В. Апяри** за помощь при измерении спектров диффузного отражения, к.х.н., н.с. **С.Е. Кушнину** за исследование оптических свойств образцов методом спектроскопии зеркального отражения, к.х.н. **А.Е. Баранчикову** за проведение РЭМ-исследования образцов, д.х.н., в.н.с. **Н.Б. Ферапонтову** за плодотворное обсуждение результатов экспериментов, а также студентам **С.М. Антропову**, **А.С. Поздееву**, **Г.Д. Сердюкову**, **Ю.О. Добровольскому**, **Д.Н. Девнозашвили** и **Е.В. Исанбаевой** за помощь в научно-исследовательской работе. Самую искреннюю благодарность автор выражает близким за моральную поддержку.