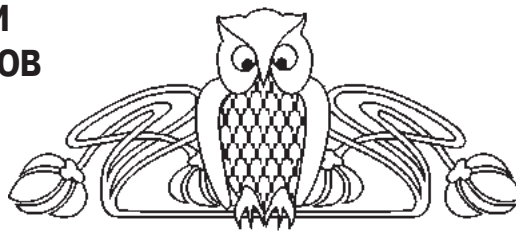




УДК 535.33/34

АНАЛИЗ ФРУКТОВЫХ СОКОВ ПРИ ПОМОЩИ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ

А. А. Занишевская¹, А. В. Малинин^{1,2}, Ю. С. Скибина^{1,2},
В. В. Тучин^{1,3,4}, М. В. Чайников², В. И. Белоглазов²,
И. Ю. Силохин², А. М. Ермакова²



¹Саратовский государственный университет

²ООО НПП «Наноструктурная технология стекла», Саратов

³Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

⁴Университет Оулу, Финляндия

E-mail: zan-anastasiya@yandex.ru

Рассмотрены перспективы применения фотонно-кристаллических волноводов с поллой сердцевинной в спектроскопическом анализе жидких сред. Исследована возможность применения подобных структур для анализа фруктовых соков. Показана методика получения информации о качестве продукта, его составе и концентрации основных компонентов по оптическим спектрам пропускания фотонно-кристаллических волноводов.

Ключевые слова: фотонно-кристаллический волновод, оптический сенсор.

Analysis of Fruit Juices Using a Hollow Core Photonic Crystal Waveguides

A. A. Zanishevskaya, A. V. Malinin, Yu. S. Skibina,
V. V. Tuchin, M. V. Chainikov, V. I. Beloglazov,
I. Yu. Silokhin, A. M. Ermakova

The aspects of application of the hollow core photonic crystal waveguides for spectroscopic analysis of liquid medium were considered. The possibility of using these structures for analysis of a fruit juice was evaluated. The principles of processing of photonic crystal waveguide transmission spectra, which is sensitive to quality of juice, its composition, and main component concentration, were revealed.

Key words: photonic crystal waveguide, optical sensor.

Введение

Спектральный анализ широко используется для проведения качественного и количественного анализа различных сред, включая пищевые продукты [1–3]. Особые свойства фотонно-кристаллических волноводов (ФКВ) с поллой сердцевинной способствуют появлению новых подходов к спектральному анализу жидких сред, благодаря специфическому отклику спектра пропускания ФКВ на заполняющую его жидкость и возможности создания «интеллектуальных» микро-кювет на основе ФКВ [4, 5].

Фотонно-кристаллический волновод с поллой сердцевинной в поперечном сечении представляет собой двумерный фотонный кристалл. Такая

структура формируется на этапе производства волноводов особой укладкой тонкостенных стеклянных капилляров в преформу, которая затем перетягивается до необходимого размера.

Спектральные характеристики ФКВ зависят от их внутренней структуры. На рис. 1 представлен характерный «гребенчатый» спектр пропускания фотонно-кристаллического волновода с поллой сердцевинной диаметром 250 мкм, а также микрофотография его поперечного сечения. Такая форма спектра возникает из-за того, что структурная оболочка волновода формирует фотонные запрещенные зоны, в пределах которых она характеризуется высокой отражательной способностью. В зависимости от диаметра поллой сердцевинной в спектре пропускания волновода можно наблюдать определенное количество различных по ширине максимумов. Причем их положение также определяется геометрией волновода. Оптимизируя геометрию ФКВ, можно настроить его спектр пропускания так, чтобы чувствительность к определенным веществам была максимальной, что открывает путь к созданию биосенсоров, чувствительных к определенным параметрам анализируемых жидкостей.

Существует прямая связь между оптическими параметрами среды, заполняющей сердцевину и каналы ФКВ, и его спектром пропускания [4–10]. При изменении отдельных параметров жидкости, таких как показатель преломления, коэффициент поглощения или рассеяния, можно наблюдать однозначное изменение в спектре пропускания волновода. Значение показателя преломления сердцевинной ФКВ n_c определяет положение максимумов в спектре пропускания: с увеличением n_c происходит смещение всех максимумов в коротковолновую область. Наличие рассеивающих частиц

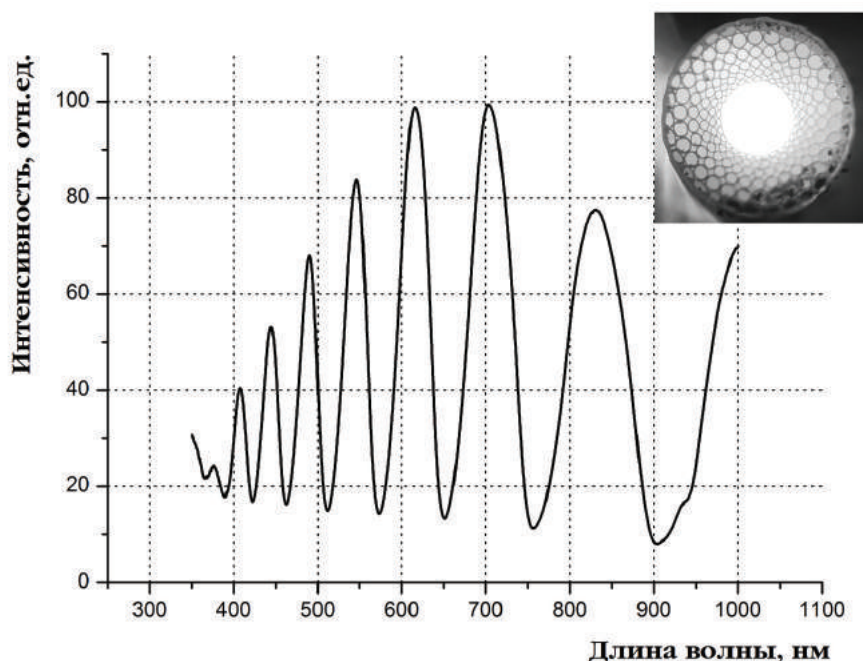


Рис. 1. Спектр пропускания полого фотонно-кристаллического волновода (ФКВ) с диаметром полой сердцевинки 250 мкм. На вставке представлена микрофотография поперечного сечения ФКВ

ведет к падению интенсивности всех максимумов. На интенсивность максимумов пропускания и глубину минимумов на отдельных длинах волн или диапазонах длин волн влияет наличие в жидкости поглотителей [5–12].

Используя ФКВ в качестве оптического сенсора, можно получать мгновенный оптический отклик на изменение показателя преломления, коэффициента поглощения или рассеяния в анализируемой среде; более того, по одному спектру пропускания можно получить значения нескольких различных параметров исследуемой жидкости.

По спектральным характеристикам заполненного волновода, при соответствующей обработке данных, можно получить значения оптической плотности среды на определенных длинах волн, сделать вывод о степени ее мутности, определить коэффициент поглощения на определенных длинах волн, а также найти показатель преломления среды. При анализе пищевой продукции эти оптические параметры можно однозначно связывать с количественным содержанием в них тех или иных веществ (например, сахаров), а также со степенью очистки (фильтрации) продукта.

В настоящей работе возможность применения ФКВ с полой сердцевинкой в качестве оптического аналитического инструмента продемонстрирована на примере исследования яблочного и апель-

синового соков. Удобство применения ФКВ для анализа качества натуральных соков заключается, в первую очередь, в возможности получения информации о процентном содержании сахара в соках, а также о степени очистки продукта по одному измерению, что позволит значительно ускорить процесс анализа. Кроме того, конструкция ФКВ предполагает использование минимального количества продукта, необходимого для исследования. Для одного измерения объема жидкости порядка 10 мкл вполне достаточно.

Наряду с малым расходом исследуемого вещества одним из факторов, определяющих успешное применение ФКВ в спектральном анализе, является повышение чувствительности метода за счет значительного увеличения длины взаимодействия зондирующего излучения со средой. Так, длина взаимодействия света с веществом в случае использования ФКВ может быть увеличена на порядок по сравнению с длиной взаимодействия при работе со стандартными кюветами.

Однако использование ФКВ сопряжено с некоторыми сложностями в обработке результатов измерений. Тем не менее, этот недостаток могут в значительной мере компенсировать предварительная калибровка метода и применение компьютерных методов обработки данных для восстановления анализируемых параметров среды из спектральных характеристик волновода-датчика.



Методы и результаты

Анализируя качество яблочного сока, в первую очередь важно определить в нем процентное содержание сахаров. По разным данным, концентрация сахаров в яблочном соке составляет величину 7–12%, причем соотношение глюкозы и фруктозы колеблется в пределах 0.3–0.4 [13].

Как правило, общее процентное содержание сахаров в соке определяется двумя разными методами [14–16]. Первый метод основан на зависимости плотности сока от содержащегося в нем сахара. Для этого определяется удельный вес сока методом взвешивания некоторого его объема и вычитания из полученного значения веса такого же объема воды. По полученной разнице определяется количественное содержание сахаров в соке. Данный метод имеет несколько недостатков: длительность процесса, большое количество продукта, затрачиваемое на анализ, а также неточности, связанные с присутствием других экстрактивных веществ в составе сока.

Второй метод, более точный и эффективный, – рефрактометрический, основан на измерении показателя преломления сока и расчета процентной доли сахара из полученного значения. С увеличением процентного содержания сахара в соке линейно возрастает его показатель преломления, а значит, его значение можно однозначно связать со значением концентрации сахара в соке. Таким образом, по измеренному на рефрактометре значению показателя преломления можно определить количество сахара в соке. Этот метод можно

усовершенствовать, благодаря использованию ФКВ, которые позволяют определять показатель преломления без использования рефрактометра.

Как уже было сказано, сахар в натуральном соке представлен в виде глюкозы и фруктозы. Показатель преломления водных растворов этих веществ, а также сахарозы, при концентрациях на уровне 0–20% изменяются линейно при увеличении или уменьшении концентрации сахара. Согласно [14], удельный инкремент рефракции (a) для углеводов равен 0.00143, а показатель преломления (n) раствора углевода можно вычислить по формуле

$$n = n_g + aC, \quad (1)$$

где n_g – показатель преломления воды при 25 °С, C – концентрация углевода, мг/мл. Так как значение удельного инкремента рефракции для растворов глюкозы, фруктозы и сахарозы одинаково, в качестве модельной жидкости для калибровки метода по концентрациям сахара удобно использовать готовые водные растворы глюкозы с известным значением концентрации.

Эксперименты проводились на модельных растворах глюкозы с концентрациями от 0 до 40%, в качестве буферного раствора использовалась дистиллированная вода. На рис. 2 представлена теоретическая зависимость показателя преломления водного раствора глюкозы от концентрации раствора, а также приведены значения показателей преломления приготовленных растворов, измеренные с помощью рефрактометра AtagoPAL-RI на длине волны 589 нм.

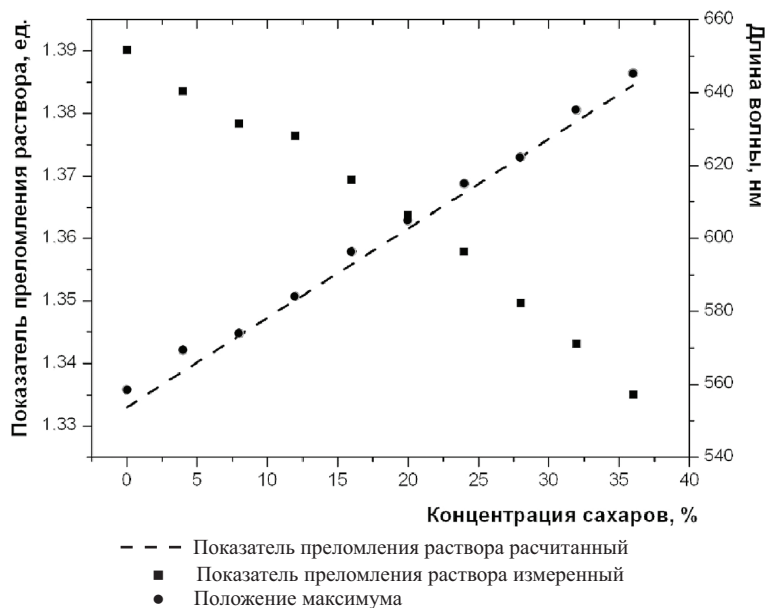


Рис. 2. Зависимости показателя преломления водного раствора глюкозы от концентрации раствора и смещения локального максимума от показателя преломления раствора и концентрации в нем сахаров



Применение ФКВ не требует использования рефрактометра для определения показателя преломления жидкости. Рефрактометрический метод в данном случае реализуется посредством оценки смещения максимумов интенсивности в спектре пропускания ФКВ при изменении показателя преломления исследуемой жидкости, заполняющей полую сердцевину волновода.

Для идентичных образцов волноводов с диаметром полый сердцевины 250 мкм, длиной 50 мм, заполненных растворами с различным содержанием глюкозы, были получены спектры пропускания.

С увеличением количества сахара в растворе меняется его показатель преломления, что ведет

к изменению условий формирования фотонных запрещенных зон. Количество сахара в растворе можно оценить по положению максимума пропускания, приходящегося на область длин волн от 570 до 630 нм. Чем больше его концентрация, тем более короткой длине волны соответствует данный максимум пропускания. По результатам серии экспериментов была построена экспериментальная зависимость положения данного максимума пропускания от концентрации сахара в растворе, которая представлена на рис. 3. Для каждого раствора выполнялось три контрольных измерения с целью определения относительной погрешности результатов эксперимента, которая на данном этапе составила 5.4%.

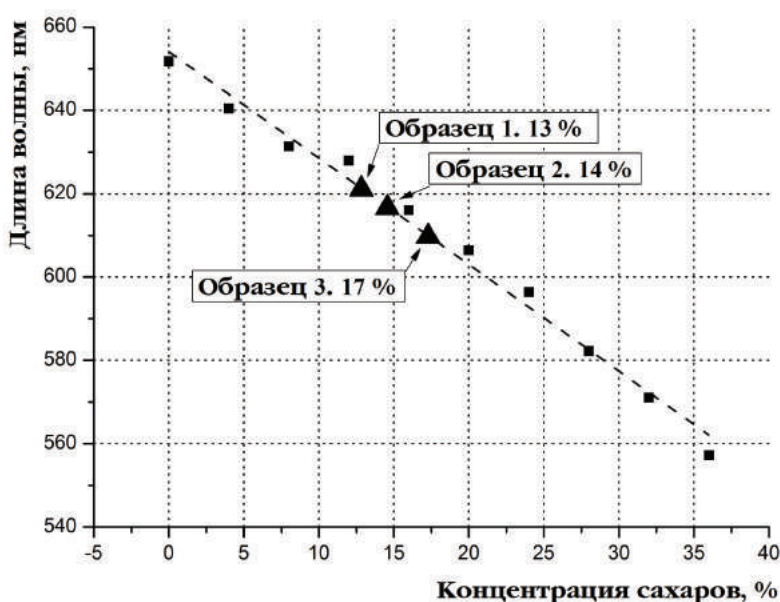


Рис. 3. Зависимость положения локального максимума интенсивности в спектре пропускания образцов ФКВ от концентрации сахаров в растворе. Треугольниками отмечены экспериментально полученные значения содержания сахаров для образцов яблочного сока разных производителей

Содержание сахара в натуральных фруктовых соках довольно высокое, в частности для яблочного сока оно составляет 7%, что регламентировано ГОСТ [15–19]. Однако зачастую производители завышают это значение или используют разного рода сахарозаменители и подсластители. Это сильно влияет на показатель преломления сока, следовательно, может быть выявлено с использованием ФКВ.

Была поставлена серия экспериментов, направленная на изучение спектров пропускания ФКВ, заполненных яблочным соком различных производителей. На рис. 4, а представлены некоторые из полученных спектров. Видно, что для различных образцов положение третьего

локального максимума пропускания (более подробно показано на рис. 4, б) не совпадает, что свидетельствует о разном показателе преломления образцов, а значит, и о разном процентном содержании сахара в них. Можно нанести значения положения этого локального максимума на описанную ранее калибровочную кривую для определения показателя преломления или же, что удобнее, сразу на калибровочную кривую, представляющую зависимость положения локального максимума от процентного содержания глюкозы (см. рис. 3). Видно, что содержание сахара в этих образцах составляет 13, 14 и 17%, что не соответствует требованиям ГОСТ [15–19].

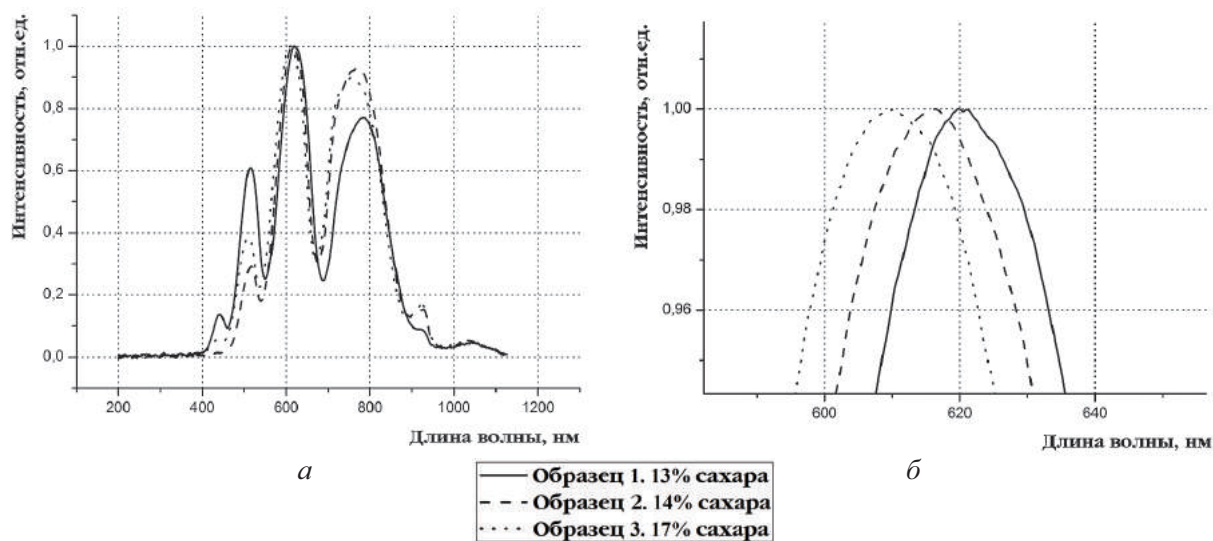


Рис. 4. Спектры пропускания ФКВ, заполненных образцами яблочного сока с различным содержанием сахаров (13, 14 и 17% соответственно) (а). Спектры нормированы на значение интенсивности в максимуме, не попадающем в область поглощения раствора (620 нм); Справа показан (б) увеличенный фрагмент графика

При изготовлении сокодержающих напитков, а также напитков, предназначенных для больных диабетом, для придания сладкого вкуса используются разного рода подсластители. В таких веществах отсутствует глюкозный фрагмент, и они в несколько сот раз слаще сахарозы. Наиболее известные натуральные подсластители – тауматин (Е957) и стевियोид (Е960), а также синтетические подсластители «нового» поколения – аспартам (Е951) и ацесульфам К (Е950) [15]. Тем не менее, ни один из подсластителей не обладает теми же органолептическими характеристиками, что и натуральный сахар, поэтому при производстве напитков используются смеси подсластителей. Правильно подобранная смесь по вкусовым качествам будет неотличима от сахара.

Одним из наиболее популярных и экономичных подсластителей является смесь цикламата (Е952) и сахарина (Е954). Они относятся к «старому» поколению подсластителей. Коэффициент сладости каждого равен 30 и 450–550 соответственно [15], коэффициент сладости для смеси этих подсластителей равен 120–210 [20].

При замене сахара на подсластитель в производстве напитков руководствуются следующей формулой для определения необходимого количества подсластителя:

$$\Pi = C/K_{\text{сл}}, \quad (2)$$

где Π – необходимое количество подсластителя, C – количество заменяемого сахара, кг, $K_{\text{сл}}$ – коэффициент сладости подсластителя.

Однако такая замена сахара на подсластитель при производстве фруктовых соков считается

фальсификацией [15–19]. Очевидно, что растворы с подсластителями имеют меньший показатель преломления, чем растворы глюкозы, что связано с их существенно меньшей концентрацией.

Сравним показатель преломления воды 7%-ного раствора глюкозы и соответствующего ему по профилю сладости 0.058%-ного водного раствора смесового подсластителя (цикламат и сахарин). Для раствора глюкозы он составляет 1.3534 для $t = 25^\circ\text{C}$, а для воды и раствора с подсластителем практически одинаков – 1.3329 и 1.3330 соответственно.

Также в ходе экспериментов был измерен удельный инкремент рефракции для данного смесового подсластителя. Для этого было получено значение показателя преломления для растворов смесового подсластителя разных концентраций: 0.1, 0.5 и 1 мг/мл. Далее была построена зависимость показателя преломления от концентрации. Тангенс угла наклона полученной линейной зависимости равен удельному инкременту рефракции для данного смесового подсластителя, он оказался равен 0.00145. Для глюкозы, сахарозы и фруктозы он, как уже было сказано, равен 0.00143. Таким образом, значение удельного инкремента показателя преломления для смесового подсластителя близок к значению инкремента для глюкозы, однако их одинаковые по профилю сладости растворы различны по значению показателя преломления, что связано с меньшей концентрацией подсластителя по сравнению с концентрацией глюкозы.

На рис. 5 показаны спектры пропускания образцов ФКВ с диаметром полой сердцевины

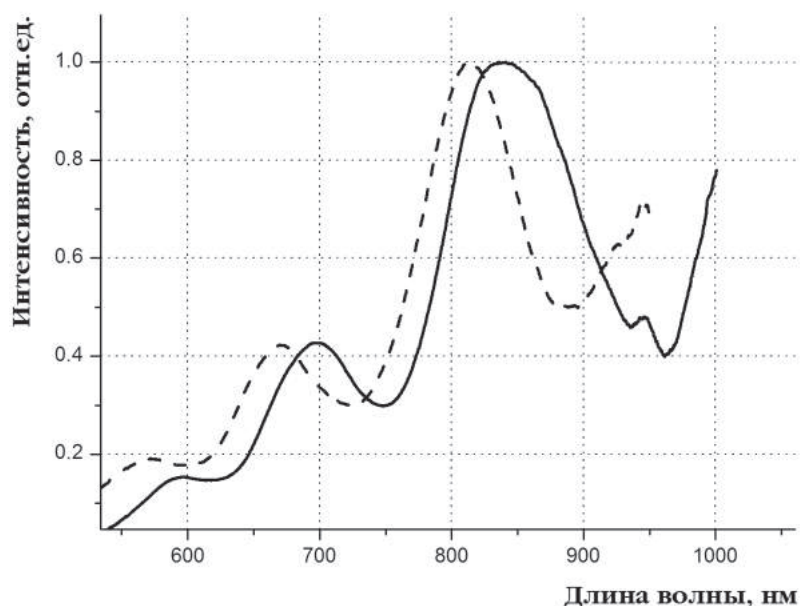


Рис. 5. Спектры пропускания ФКВ, заполненных натуральным апельсиновым соком (---) и сокосодержащим апельсиновым напитком (—), в составе которого присутствует искусственный подсластитель

284 мкм, заполненных разными видами напитков: натуральным апельсиновым соком и сокосодержащим напитком, содержащим искусственный подсластитель. Для последнего можно видеть смещение максимумов пропускания в сторону больших длин волн, что говорит о более низком показателе преломления.

По спектрам пропускания ФКВ помимо содержания сахара можно также оценивать содержание витаминов, железа, йода и других веществ, поглощающих свет в видимом диапазоне. Причем их наличие в анализируемом продукте никак не сказывается на точности вышеописанного метода определения в нем концентрации сахара. Это связано с тем, что разные вещества оказывают совершенно определенное влияние на спектр пропускания ФКВ.

Выводы

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о возможности использования фотонно-кристаллических волноводов с поллой сердцевиной для качественного и количественного анализа продуктов питания. ФКВ имеют ряд существенных преимуществ, а именно возможность получения одновременной информации о поглощении исследуемого вещества и его показателе преломления на ряде длин волн, малый объем исследуемого продукта, малое время отклика. Все это позволит упростить и ускорить существующие лабораторные анализы и тесты.

Список литературы

1. Левшин Л. В., Салецкий А. М. Оптические методы исследования молекулярных систем // Молекулярная спектроскопия. М., 1994. 320 с.
2. Барсуков В. И. Атомный спектральный анализ. М., 2005. 132 с.
3. Зайдель А. Н., Островская В. Г., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. М., 1972. 376 с.
4. Zheltikov A. M. Microstructure Fibers in Biophotonics // Handbook of Biophotonics : in 2 vol. / eds. J. Popp, V. Tuchin, A. Chiou, S. H. Heinemann. Photonics for Health Care. Vol. 2. Weinheim : WILEY-VCH Verlag, 2011. P. 77–103.
5. Скибина Ю. С., Тучин В. В., Белоглазов В. И., Штейнмаер Г., Бетге Й. Л., Ведель Р., Ланхофф Н. Фотонно-кристаллические волноводы в биомедицинских исследованиях (обзор) // Квантовая электроника. 2011. Т. 41(4). С. 284–301.
6. Konorov S. O. Zheltikov A., Scalora M. Photonic-crystal fiber as a multifunctional optical sensor and sample collector // Optics Express. 2005. Vol. 13(9). P. 3454–3459.
7. Тучин В. В., Скибина Ю. С., Белоглазов В. И., Чайников М. В., Скибина Н. Б., Михайлова Н. А., Жестков П. М., Силохин И. Ю. Сенсорные свойства фотонно-кристаллического волновода с поллой сердцевиной // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34(15). С. 63–69.
8. Bosch M. E., Sánchez A. J. R., Sánchez Rojas F., Bosch Ojeda C. Recent Development in Optical Fiber Biosensors // Sensors. 2007. Vol. 7. P. 797–859.
9. Малинин А. В., Скибина Ю. С., Тучин В. В., Чайников М. В., Белоглазов В. И., Силохин И. Ю., Занишевская А. А., Дубровский В. А., Долмашкин А. А. Применение фотонно-кристаллических волноводов с поллой



- сердцевидной в качестве биологических сенсоров // Квантовая электроника. 2011. Т. 41(4). С. 284–301.
10. Малинин А. В., Скибина Ю. С., Михайлова Н. А., Силохин И. Ю., Чайников М. В. Биологический сенсор на базе фотонно-кристаллического световода с полой сердцевидной // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36(8). С. 33–38.
 11. Skivesen N., Tétu A., Kristensen M., Kjems J., Frandsen L. H., Borel P. I. Photonic-crystal waveguide biosensor // Optics Express. 2007. Vol. 15(6). P. 3169–3176.
 12. Желтиков А. М. Нелинейная оптика микроструктурированных волокон // УФН. 2004. Т. 174, № 1. С. 73–105.
 13. Markowski J., Baron A., Mieszczakowska M., Plocharski W. Chemical composition of French and Polish cloudy apple juices // J. of Horticultural Science & Biotechnology. 2009. ISAFRUIT Special Issue. P. 68–74.
 14. Методы общей бактериологии : в 3 т. / под ред. Ф. Герхардта и др. М., 1984. Т. 3. 264 с.
 15. Сарафанова Л. А. Применение пищевых добавок в индустрии напитков. СПб., 2007. 240 с.
 16. Домашнее приготовление вин. Коктейли. URL: <http://vinum.narod.ru/wine7.htm> (дата обращения: 09.12.2011).
 17. ГОСТ Р 52186–2003. Консервы. Соки фруктовые восстановленные. Технические условия. – Введ. 2002–01–01. М. : Изд-во стандартов, 2001. – IV, 27 с. : ил. ; 29 см.
 18. ГОСТ Р 52184–2003. Консервы. Соки фруктовые прямого отжима. Технические условия. Введ. 2002–01–01. М. : Изд-во стандартов, 2001. – IV, 27 с. : ил. ; 29 см.
 19. ГОСТ Р 52474–2005. Консервы. Соки, нектары и коктейли для питания детей раннего возраста. Технические условия. Введ. 2002–01–01. М. : Изд-во стандартов, 2001. – IV, 27 с. : ил. ; 29 см.
 20. World market. Ингридиенты для пищевой промышленности. URL: <http://www.wm-ingredients.com/ru/products/sweeteners/> (дата обращения: 09.12.2011).

УДК 621.372.825

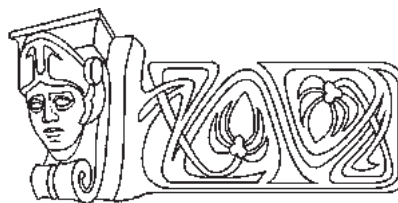
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЗАМЕДЛЯЮЩИЕ СИСТЕМЫ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛЯ ЛБВ

Н. А. Бушуев^{1,2}, М. В. Давидович², П. А. Шиловский²

¹ОАО НПП «Алмаз», Саратов

²Саратовский государственный университет

E-mail: davidovichmv@info.sgu.ru



В работе представлен обзор возможных перспективных замедляющих систем терагерцового диапазона для ЛБВ, рассмотрены методы их анализа и приведен ряд численных результатов моделирования.

Ключевые слова: замедляющие системы, дисперсия, периодические структуры, функции Грина, интегральные уравнения, лампа бегущей волны.

The Perspective Slow-wave Systems of Terahertz Band for TWT

N. A. Bushuev, M. V. Davidovich, P. A. Shilovski

In this paper the review of terahertz perspective slow-wave systems is presented for TWT.

The methods of modeling have been considered and some numerical results are presented.

Key words: slow-wave systems, dispersion, periodic structures, Green's functions, integral equations, travelling wave tube.

Введение

Освоение терагерцового диапазона (ТГД) связано с проблемой создания для него генераторов и широкополосных усилителей с высококачественными параметрами. Системы в рассматриваемом

диапазоне занимают промежуточное положение между радиофизическими (СВЧ) структурами (устройствами) и оптическими структурами. ТГД захватывает миллиметровую и субмиллиметровую область длин волн в низкочастотной части и инфракрасный – в верхней части. Это обуславливает трудности создания терагерцовых систем. В данной работе рассмотрены замедляющие системы (ЗС) для широкополосных ЛБВ миллиметрового и терагерцового диапазонов, позволяющие получать усилители в этих диапазонах с приемлемыми параметрами. ТГД характеризуется малыми размерами ЗС, при этом с увеличением частоты сильно растут потери, а с уменьшением длины волны скин-эффект становится все более аномальным. В низкочастотной части ИК диапазона скин-эффект может снова стать нормальным, но на очень высоких частотах (в инфракрасном и оптическом диапазонах) ток смещения становится сравнимым с током проводимости, и поле начинает хорошо проникать в проводники. Здесь скин-эффект слабый – поле сильно проникает в металл на длине порядка длины волны, а сам металл описывается