

Разработка оптоволоконного Рамановского сенсора веществ с использованием металлоорганических каркасных полимеров

А.А. Шацкая
Самарский национальный
исследовательский университет им.
академика С.П. Королева
Самара, Россия
shatskaya16@gmail.com

В.В. Евстифорова
Самарский национальный
исследовательский университет им.
академика С.П. Королева
Самара, Россия
evst5377@gmail.com

Д.Н. Артемьев
Самарский национальный
исследовательский университет им.
академика С.П. Королева
Самара, Россия
artemyevdn@ssau.ru

А.В. Соколов
Самарский государственный
медицинский университет
Самара, Россия
a.v.sokolov@samsmu.ru

Аннотация—Миниатюрные датчики для определения вредных примесей в газах и жидкостях являются востребованными устройствами для мониторинга качества окружающей среды в промышленности, экологии и биофотонике. Настоящая работа посвящена разработке оптоволоконного спектрального датчика, сенсорный элемент которого представляет оптоволокно с осажденными металлоорганическими каркасами. Представлены способы контроля травления кварцевых оптических волокон и контроля осаждения металлоорганических структур на поверхность оптоволокон с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные результаты позволяют сформулировать характеристики технологических процессов различных этапов изготовления сенсорной оптоволоконной Рамановской системы.

Ключевые слова— оптическое волокно, металлоорганические каркасные полимеры, травление оптических волокон, оптоволоконный датчик, Рамановская спектроскопия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Чувствительное и селективное обнаружение опасных примесей в газах и жидкостях является важной задачей в области охраны окружающей среды и промышленности [1]. Вместо трудозатратной операции взятия проб для лабораторных исследований на наличие загрязнений, применение датчиков позволяет в реальном времени отслеживать концентрацию примесей в постоянно текущих промышленных и экологических процессах. А исполнение датчиков с помощью оптических волокон обеспечивает гибкость и безопасность их использования [2].

В последние годы возрос интерес к применению нанопористых материалов, таких как металлоорганические каркасные полимеры (МОКП), в качестве потенциальных материалов для изготовления химических сенсоров из-за большой активной площади поверхности и большой пористости [3]. В настоящей работе были рассмотрены вещества из группы цеолитных имидазолатных структур (ZIF) с молекулярной формулой $C_8H_{10}N_4Z_n$. Цеолитные имидазолатные структуры представляют собой класс металлоорганических

каркасов, которые топологически изоморфны цеолитам. Из-за их прочной пористости, устойчивости к тепловым изменениям и химической стабильности ZIF исследуются для улавливания газов, углерода, а также применяются в качестве катализаторов [4]. Таким образом, в качестве абсорбирующего элемента датчика были выбраны ZIF-8, ZIF-67, поскольку они термически и химически стабильны и проявляют относительную гидрофобность по сравнению с другими распространенными МОКП, что необходимо для длительного использования [1].

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ И КОНТРОЛЮ СЕНСОРНОГО ЭЛЕМЕНТА ДАТЧИКА

Общая концепция исполнения оптоволоконного датчика для определения химического состава газовой или водной среды состоит в следующем. Лазерное зондирующее излучение ближнего ИК-диапазона (785 нм) заводится в оптоволокно, которое доставляет излучение к сенсорному элементу. Сенсорный элемент представляет собой оголенную сердцевину (для использования эванесцентной волны) оптического волокна с осажденными частицами ZIF. МОКП улавливает частицы газа или жидкости. Эванесцентная волна на длине волны лазерного излучения неупруго рассеивается на захваченных частицах образца газа или жидкости и генерирует спектральный Рамановский сигнал, который сдвинут относительно лазерного излучения в более длинноволновую область спектра. Рамановское рассеяние с помощью оптоволоконна попадает на спектрометр. Анализ спектральной формы и интенсивности Рамановских сигналов позволяет определить тип примесей и их относительную концентрацию в среде.

Основным элементом оптоволоконного датчика является сенсорный элемент, качество выполнения которого определяет чувствительность всей системы в целом. В рамках изготовления чувствительного элемента встают задачи контролируемого травления оптического волокна, контроля осаждения элементов ZIF на поверхность оптического волокна.

В экспериментах по контролируемому травлению волокон были выбраны кварцевые оптические волокна без примесей с акрилатным покрытием и диаметром

сердцевины 100 мкм, кварцевой оболочки 125 мкм и акрилатной оболочки 225 мкм. Для дальнейшего использования волокна в качестве сенсорного элемента необходимо удалить кварцевую оболочку волокна без значительного уменьшения диаметра сердцевины, чтобы предотвратить хрупкость волокна. В зоне травления предварительно убрано акрилатное покрытие, после чего оптические волокна были помещены в специальную ванну с плавиковой кислотой с длиной травления 3 см. В результате эксперимента получено, что 20%-ный раствор плавиковой кислоты за 80 минут травит кварцевые оптические волокна до диаметра сердцевины 90 мкм, что подтверждено с помощью оптического микроскопа.

Для решения проблемы контроля осаждения элементов ZIF на поверхность оптического волокна был использован метод Рамановской спектроскопии. Альтернативным методом контроля осаждения МОКП на поверхности веществ является рентгенофазовый анализ. Но данный метод требует дополнительной подготовки образца, необходимый объем вещества, является долгим (десятки минут или несколько часов). При этом стоимость установки для рентгенофазового анализакратно превышает стоимость Рамановских систем, в том числе с использованием микроскопа. Предварительно с помощью микроскопической Рамановской системы (длина волны излучения 785 нм, мощность до 100 мВт) были измерены спектры комбинационного рассеяния от порошков веществ ZIF-8 и ZIF-67 и зарегистрированы наиболее интенсивные Рамановские полосы для дальнейшего контроля металлоорганических каркасных полимеров на подложках. Затем были зарегистрированы опорные спектральные сигналы от кварцевых оптических волокон диаметром 100/125 мкм с акрилатным покрытием и без с использованием 50-тикратного объектива для резкой фокусировки на поверхности образца. Волокна с нанесенными структурами веществ ZIF-8 и ZIF-67 были исследованы с помощью Рамановского микроскопа, спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные с областей с акрилатным покрытием и без, показали различие положения Рамановских полос

акрилатного покрытия, аморфного кварца и веществ ZIF. Это дает возможность идентификации металлоорганических каркасов на поверхности оптических волокон, а регистрация Рамановских спектров в разных точках волокон с нанесенными ZIF структурами позволяет оценить равномерность осаждения.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований был технологически сформулирован метод контролируемого травления оптического волокна для дальнейшего осаждения металлоорганических каркасов на сердцевину волокна и продемонстрирована возможность использования метода Рамановской спектроскопии для контроля осаждения элементов МОКП на поверхность оптического волокна. Дальнейшие исследования будут направлены на дальнейшую разработку сенсорного элемента и его интеграцию в спектроскопическую систему для анализа эффективности по захвату и идентификации примесей газов и жидкостей датчика на основе металлоорганических каркасов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kim, K.J. Metal-organic framework thin film coated optical fiber sensors: a novel waveguide-based chemical sensing platform / K.J. Kim, P. Lu, J.T. Culp, P.R. Ohodnicki // ACS sensors. – 2018. – Vol. 3(2). – P. 386-394.
- [2] Utzinger, U. Fiber optic probes for biomedical optical spectroscopy / U. Utzinger, R.R. Richards-Kortum // Journal of biomedical optics. – 2003. – Vol. 8(1). – P. 121-147.
- [3] Wu, J. Nanoscale light-matter interactions in metal-organic frameworks cladding optical fibers / J. Wu, W. Zhang, Y. Wang, B. Li, T. Hao, Y. Zheng, L. Jiang, K. Chena, K.S. Chiang // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12 (18). – P. 9991-10000.
- [4] Cao, R. Metal-organic framework functionalized polymer coating for fiber optical methane sensors / R. Cao, H. Ding, K.J. Kim, Z. Peng, J. Wu, J.T. Culp, P.R. Ohodnicki, E. Beckman, K.P. Chena // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Vol. 324. – P. 128627.