

Światłowód mikrostrukturalny kodomieszkowany jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ do badania właściwości cieczy

Streszczenie. W artykule przedstawiono światłowód mikrostrukturalny do pomiaru stężenia roztworów. Zaprojektowane włókno posiadające otwory powietrzne i rdzeń ko-domieszkowany jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ wykorzystano jako element do budowy czujnika stężenia chlorofilu i fluoresceiny. Zaprezentowano pomiary stężeń tych związków w zakresach: 2,75 - 13,66 [mg/dm³] (chlorofil) i 0,25 - 5,42·10⁻⁴ [%mol] (fluoresceina). Osiągnięto czułości pomiarowe, które wynoszą 0,005 [1/(mg/dm³)] (chlorofil) i 1,61·10⁻⁴ [1/mol%] (fluoresceina).

Abstract. This paper presents microstructural optical fiber for measuring the concentration of solutions. Designed fiber having air holes and the core co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ions is used as a part of the construction of the sensor measuring the concentration of chlorophyll and fluorescein. Measurements of the concentration of these compounds are presented in the range of: 2,75 - 13,66 [mg/dm³] (chlorophyll) and 0,25 - 5,42·10⁻⁴ [%mol] (fluorescein). Measurement sensitivity is 0,005 [1/(mg/dm³)] (chlorophyll a) and 1,61·10⁻⁴ [1/mol%] (fluorescein). (**Microstructural fiber optics doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ to measure properties of liquids**).

Słowa kluczowe: światłowód mikrostrukturalny, czujnik luminescencji, pomiar stężenia cieczy.

Keywords: microstructural optical fibers, luminescence sensor, liquid concentration measurement

Wprowadzenie

W ostatnich latach dużą popularnością cieszą się struktury włókniste o okresowo zmiennym współczynniku załamania światła, znane jako światłowody typu MOF (Microstructural Optical Fibres) [1-2]. W tego typu falowodach istnieją dwa podstawowe sposoby propagacji pozwalające na ich wykorzystanie w czujnikach. W pierwszym z nich światło prowadzone jest w rdzeniu o wyższym współczynniku załamania światła niż płaszcz TIR (Total Internal Reflection) [3]. W drugim zaś propagacja światła możliwa jest w rdzeniu o niższym współczynniku załamania światła niż płaszcz PBG (Photonic Bandgap) [4-7].

Światłowody mikrostrukturalne (MOF) posiadają uporządkowaną strukturę wzdułuż światłowodu, która wynika z charakterystycznego układu otworów i/lub obszarów składających się z różnych rodzajów szkieł. Wykorzystuje ona różnicę współczynników załamania światła w szkłe i powietrzu lub innym materiale wypełniającym otwory. Ze względu na znaczną ilość możliwych wariantów takich struktur, w których sposób propagacji światła we włóknie jest ściśle określony są one coraz częściej wykorzystywane w formie czujników do badań właściwości związków chemicznych. Działanie czujnika wykorzystującego włókno mikrostrukturalne jest zwykle oparte o pomiar absorpcji lub/i luminescencji substancji znajdujących się wewnątrz otworów powietrznych włókna [8-9]. Jednym ze znanych systemów pomiarowych jest tzw. LIF (laser induced fluorescence). Zhanga Z. i inni zaprezentowali taki układ, w którym wykorzystali jako źródło promieniowania laser półprzewodnikowy $\lambda=435$ nm oraz jako optrodę - nacięty spiralnie światłowód zanurzony w badanym roztworze. Dzięki nacięciom zwiększono oddziaływanie pomiędzy promieniowaniem, a badaną substancją. Stężenie chlorofilu określano na podstawie zmian fluorescencji na długości fali 685nm [10]. Do określania stężenia chlorofilu wykorzystano również systemy typu LIDAR (Light Detection and Ranging). Jako źródło został wykorzystany laser impulsowy Nd:YAG (druga harmoniczna 532nm). Zaobserwowano fluorescencję na skutek interakcji promieniowania elektromagnetycznego z pierwiastkami obecnymi w wodzie. Promieniowanie odbite Ramana przy długości fali 655nm pobudza fluorescencję chlorofilu w paśmie 685nm oraz fluorescencję rozpuszczonej substancji organicznych w obszarze od 540 do 620nm. Stężenie chlorofilu szacowane za pomocą LIDAR-u wahało się między 0,064 a 0,016

mg/m³. Metoda ta wykorzystywana jest do badania stężenia chlorofilu w dużych zbiornikach wodnych na otwartej przestrzeni w związku z czym nie można dokonać pomiaru pojedynczych próbek [11].

W artykule przedstawiono mikrostrukturalny światłowód z rdzeniem domieszkowanym jonami ziem rzadkich, który może zostać wykorzystany jako czujnik do badania cieczy. Poprawność opracowanej koncepcji pomiarowej zweryfikowano poprzez badanie stężeń wodnych roztworów fluoresceiny oraz roztworów chlorofilu. Wybór analitów wynikał z faktu, że obie substancje mają podobną charakterystykę pasm absorpcji i wytworzony czujnik można wykorzystać do pomiaru stężenia chlorofilu jak i fluoresceiny.

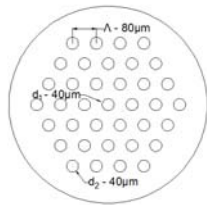
Wybór chlorofilu jako analitu wynika z faktu, że jest on jednym z podstawowych wskaźników zanieczyszczeń wód [12-16]. Jego wysoka koncentracja w zbiornikach prowadzi do eutrofizacji środowiska wodnego, a w konsekwencji do spadku zawartości tlenu w wodzie. W roślinach uprawnych zawartość chlorofilu odzwierciedla stan i jakość plonów [17-19].

Z kolei fluoresceina jest barwnikiem ksantenowym wykorzystywanym w wielu dziedzinach nauki i techniki. W medycynie między innymi do badania zespołu suchości oka czy do obserwacji komórek [20]. W ciepłownictwie za jej pomocą sprawdza się szczelność instalacji przemysłowych. Większość tego rodzaju badań polega na zastosowaniu zjawiska chemiluminescencji [21].

Eksperyment

Wytworzenie światłowodu poprzedzone było symulacjami przy użyciu programu Lumerical MODE Solution w celu optymalizacji rozkładu pola elektromagnetycznego w konstrukcjach falowodowych. Na tej podstawie opracowano konstrukcję z otworami powietrznymi, a następnie wytworzono światłowód. Symulacje wykonano dla modelu dwuwymiarowego (rys.1). Użyto szkła o współczynniku załamania światła równym 1,5; w otworach znajdowała się woda n równe 1,33. Długość fali, którą pobudzano światłowód była równa 480nm.

Do wytworzenia światłowodu użyto metody układania i przeciągania. Preforma składała się z 36 szklanych kapilar tworzących heksagonalny kształt. W jej środku został umieszczony aktywny pręt wytworzony ze szkła domieszkowanego $1\text{Yb}^{3+}/0,1\text{Tm}^{3+}$. Proces wyciągania odbywał się w zakresie temperatur wynoszącym 800-870 stopni Celsjusza.



Rys. 1. Schemat struktury

Następnym etapem było przygotowanie roztworów chlorofilu oraz fluoresceiny. Chlorofil został wyekstrahowany z liści mrożonego szpinaku poprzez metanol. Następnie wykonano spektrofotometryczne oznaczenie próbek, w wyniku którego obliczono stężenia odniesienia chlorofilu.

Dokonano pomiaru stężenia chlorofilu i fluoresceiny poprzez obserwację zmiany natężenia luminescencji aktywnego światłowodu mikrostrukturalnego. Pomiar polegał na wykorzystaniu zależności zmiany natężenia luminescencji jonów tulu poprzez absorpcję chlorofilu, fluoresceiny znajdujących się w otworach powietrznych otaczających aktywny rdzeń. Pomiarzy były dokonywane w temperaturze pokojowej. Otrzymane zależności pozwalają na przyporządkowanie wartości natężenia luminescencji do odpowiedniego stężenia.

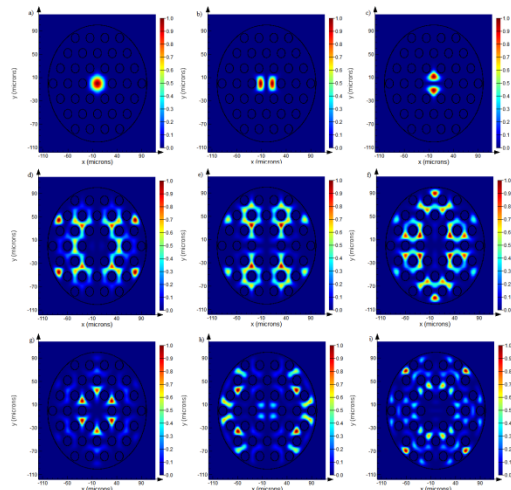
Czułość sensora określono na podstawie zmiany wskazania pomiarowego dR i odpowiadającej jej zmiany wartości mierzonej dC . Parametr ten można wyznaczyć zgodnie z następującym wzorem.

$$(1) \quad S = \frac{dR}{dC}$$

gdzie: dR -wartość natężenia luminescencji (I_{480}); dC -wartość stężenia chlorofilu.

Rezultaty i dyskusja

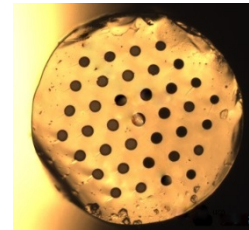
W rezultacie symulacji (rys.2) otrzymano obrazy kolejnych modów propagujących się w strukturze.



Rys. 2. Przykładowe mody (a-i) wyższego rzędu propagujące się w opracowanej strukturze. Są to kolejno: HE₁₁, HE₂₁, HE₃₁, EH₁₁, HE₄₁, EH₂₁, HE₅₁, EH₃₁, EH₄₁

Jak można zauważyć promieniowanie w rdzeniu propaguje się w całym obszarze światłowodu. Tym samym możliwe jest oddziaływanie uzyskanego promieniowania luminescencyjnego z badanymi roztworami umieszczonymi w otworach wokół rdzenia.

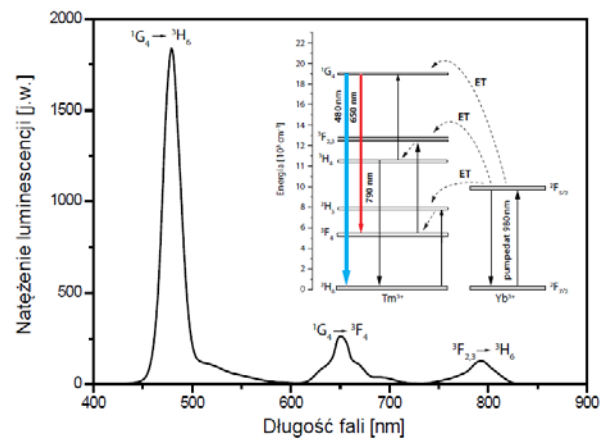
Na podstawie symulacji opracowano i wytworzono aktywny mikrostrukturalny światłowod o konstrukcji zapewniającej przenikanie energii z rdzenia do substancji znajdujących się w otworach powietrznych (rys.3).



Rys. 3. Zdjęcie powierzchni czołowej wytworzonego światłowodu ($d_1=39,49$, $d_2=39,46$; $\Lambda=79,58$)

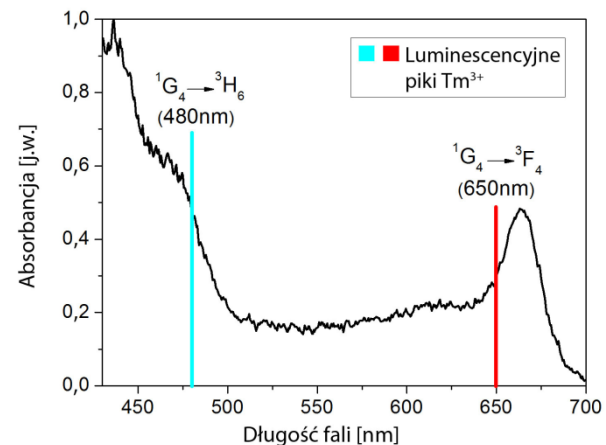
W wyniku optycznego pobudzenia wytworzonego światłowodu domieszkowanego $1Yb^{3+}/0,1Tm^{3+}$ promieniowaniem o długości fali 980 nm otrzymano trzy pasma luminescencji charakterystyczne dla jonów tulu (rys.4).

- 480nm, odpowiada przejściu kwantowemu $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$,
- 650nm, odpowiada przejściu kwantowemu $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$,
- 790nm, odpowiada przejściu kwantowemu $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$.



Rys. 4. Charakterystyka natężenia luminescencji od długości fali, wewnątrz diagram poziomów energetycznych Tm^{3+} [22]

Przeprowadzając pomiary spektralne (rys.5) wytworzonego aktywnego światłowodu wykazano, że pasma luminescencji 480nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) oraz 650nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) pokrywają się z pasmem absorpcji chlorofilu i fluoresceiny. Ponadto zaletą rozwiązania opartego o zjawisko apkonwersji jest odseparowanie sygnału pompy optycznej od uzyskanej luminescencji.

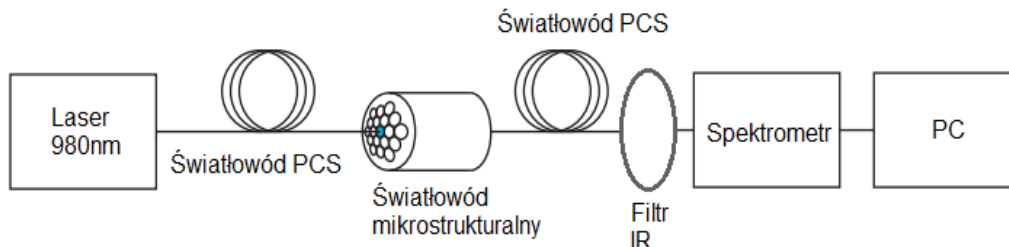


Rys. 5. Widmo absorpcji chlorofilu z zaznaczonymi pasmami luminescencji charakterystycznymi dla jonów Tm^{3+}

Kolejnym etapem było opracowanie stanowiska do badania właściwości cieczy (rys.6) i dokonanie pomiarów.

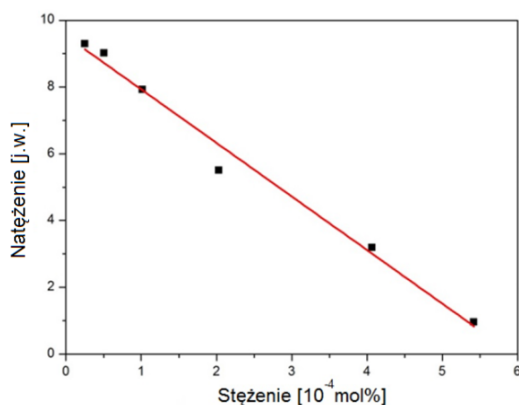
Do uciętego prostopadle światłowodu mikrostrukturalnego przyklejono (klej UV) światłowód PCS, za pośrednictwem którego laserem o długości fali wynoszącej $\lambda=980\text{nm}$ pobudzany był rdzeń światłowodu. Podczas gdy rdzeń był pobudzony w pozostałych otworach

otaczających rdzeń znajdował się badany roztwór. Sygnał wyjściowy był detekowany z końca struktury poprzez światłowód PCS o takich samych wymiarach ($150\mu\text{m}$). Następnie sygnał pomiarowy przechodził przez filtr podczerwieni i trafiał do spektrometru Stelarnet Green-Wave. W efekcie była możliwa obserwacja otrzymanych wyników pomiarowych natężenia luminescencji.



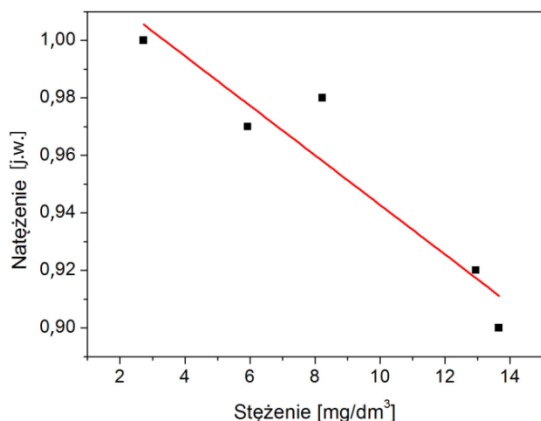
Rys. 6. Schemat stanowiska pomiarowego do badania stężenia cieczy

Powyższy układ wstępnie kalibrowano przy użyciu roztworów fluoresceiny. Otrzymano charakterystykę zależności natężenia luminescencji (480nm) od stężenia roztworu fluoresceiny. W ramach eksperymentu wykazano liniową zależność w całym zakresie pomiarowym od $0,25$ do $5,42 \cdot 10^{-4}$ [%mol] (rys.7). Czulość S wyniosła $1,61 \cdot 10^{-4}$ [1/mol%].



Rys. 7. Charakterystyka natężenia luminescencji (480nm) od stężenia fluoresceiny

Rysunek 8 przedstawia charakterystykę natężenia luminescencji (480nm) od stężenia chlorofilu. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu spada natężenie luminescencji na skutek absorpcji promieniowania przez badane roztwory chlorofilu.



Rys. 8. Charakterystyka natężenia luminescencji (480nm) od stężenia chlorofilu

Charakterystyka czujnika jest liniowa w całym zakresie pomiarowym od $2,75$ do $13,66$ [mg/dm³]. Czulość układu wyniosła $0,005$ [1/(mg/dm³)]. Wykazano więc, że konstrukcja opracowanego światłowodu pozwala na pomiar stężenia substancji znajdujących się w otworach powietrznych.

Wykorzystanie aktywnego rdzenia w czujnikach typu MOF zapewnia separację sygnału detekowanego od promieniowania pompy optycznej skutkując brakiem dodatkowych zakłóceń pomiarowych. Proces pomiarowy jest w pełni optyczny co pozwala na pracę w warunkach niebezpiecznych (brak iskrzenia). W porównaniu z innymi metodami wyznaczania stężeń, zaletą rozwiązania jest bardzo mała ilość analitu (ok. $452,32\mu\text{m}^3$), co wynika z wymiarów geometrycznych światłowodu.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono symulacje numeryczne światłowodu mikrostrukturalnego wykazując, że opracowana struktura zapewnia rozkład promieniowania w całym przekroju włókna powodując w efekcie interakcję z substancją znajdującą się w otworach.

Wytworzony światłowód może pracować jako optroda w układzie pomiarowym do badania stężenia cieczy, np. roztworów chlorofilu. Dokonano pomiaru stężenia fluoresceiny ($0,25$ do $5,42 \cdot 10^{-4}$ [%mol]) i chlorofilu ($2,75$ do $13,66$ [mg/dm³]). Wysoką czulość układu, która wyniosła $1,61 \cdot 10^{-4}$ [1/mol%] (fluoresceina); $0,005$ [1/(mg/dm³)] (chlorofil) uzyskano dzięki odseparowaniu pompy optycznej od sygnału detekowanego. Podczas modelowania układu oraz pomiarów zauważono wpływ parametrów geometrycznych struktury na czulość pomiarową.

Podziękowania

Praca została sfinansowana z projektu „Podniesienie potencjału uczelni wyższych jako czynnik rozwoju gospodarki opartej na wiedzy” nr umowy WIEM/POKL/DOK/IX/2013/1.

Autor składa podziękowania dr hab. Dominikowi Dorosz, dr inż. Marcinowi Kochanowiczowi, dr inż. Jackowi Żmójdzie, dr inż. Piotrowi Miluskiemu i dr inż. Joannie Szczykowskiej za pomoc w konstrukcji czujnika i wytworzenie światłowodu, oraz udostępnienie szkła domieszkowanego jonami $\text{Yb}^3/\text{Tm}^{3+}$.

LITERATURA

- [1] Ghosh, S., Bhagwat, A., Kyle Renshaw, C., Goh, S., Gaeta, A., Low-light-level optical interactions with rubidium vapor in a photonic band-gap fiber, *Phys. Rev. Lett.*, 97, (2006), 023603

- [2] Nguyen, L., Warren-Smith, S., Cooper, A., Monro, T., Molecular beacons immobilized within suspended core optical fiber for specific DNA detection, *Opt. Express*, 20, (2012), 29378
- [3] Zolla, F., Renversez, G., Nicolet, A., Kuhlmeier, B., Guenneau, S., Felbacq, D., Argyros, A., Leon-Saval, S., *Foundations of photonic crystal fibres* (2nd Edition), *Imperial College Press*, (2012)
- [4] Russell, P., St, J., Photonic crystal fibers, *Science* 299 (2003), 358–362
- [5] Monro, T., M., Belardi, W., Furusawa, K., Baggett, J., C., Broderick, N., G., R., Richardson, D., J., Sensing with microstructured optical fibres, *Measurement Science and Technology*, 12 (2001), 854–858
- [6] Yu, X., Sun, Y., Ren, G., B., Shum, P., Ngo, N., Q., Kwok, Y., C., Evanescent field absorption sensor using a pure-silica defected-core photonic crystal fiber, *IEEE Photonics Technology Letters*, 20 (2008), 336–338
- [7] Sun, Y., Yu, X., Nguyen, N.-T., Shum, P., Kwok, Y., C., Long path-length axial absorption detection in photonic crystal fiber, *Journal of Analytical Chemistry*, 80 (2008), 4220–4224
- [8] Vienne, G., Yan, M., Luo, T., Liang, T., K., Ho, P., Lin C., Liquid core fibers based on hollow core microstructured fibers, *Proceedings of IEE conference on lasers and electrooptics/Pacific Rim*, (2005), 551–552
- [9] Yu, X., Seng Lok, K., YienChian, K., Ying Zhang, Huifeng, W., Tong, W., Chemiluminescence detection in liquid-core microstructured optical fibers, *Sensors and Actuators B*, 160 (2011), 800–803
- [10] Zhanga, Z., J., Zhaob, C., J., Dongb, D., Zhengb, W., G., Jiaob, L., Z., Zhaob, X., D., Measurement of chlorophyll in water based on laser-induced fluorescence spectroscopy: Using spiral-wound unclad optical fiber system and partial least squares regression, *Optik*, 124(2013), 3375–3378
- [11] Kampel, M., Lorenzetti, J., A., Bentz, C., Nunes, R., Paranhos, R., Rudorff, F., Politano, A., Simultaneous Measurements of Chlorophyll Concentration by Lidar, Fluorometry, above-Water Radiometry, and Ocean Color MODIS Images in the Southwestern Atlantic, *Sensors (Basel)*, 9(1) (2009), 528–541
- [12] Novoa, S., Chust, G., Sagarminaga, Y., Revilla, M., Borja, A., Franco, J., Water quality assessment using satellite-derived chlorophyll-a within the European directives, in the southeastern Bay of Biscay, *Marine Pollution Bulletin*, 64(2012), 739–750
- [13] Boyer, J., Kelble, C., Ortner, P., Rudnick, D., Phytoplankton bloom status: Chlorophyll a biomass as an indicator of water quality condition in the southern estuaries of Florida, USA, *Ecological indicators*, 9 (2009), 56–67
- [14] Zhuowei, H., Liu, H., Zhu, L., Feina., L., Quantitative Inversion Model of Water Chlorophyll-a Based on Spectral Analysis, *Procedia Environmental Sciences*, 10 (2011), 523–528
- [15] Osińska-Skotak, K., *Możliwości teledetekcyjnego monitorowania zawartości chlorofilu w wodach śródlądowych*, Warszawa, (2009)
- [16] Dekker, A., G., Detection of optical water quality parameters for eutrophic waters by high resolution remote sensing., *Proeschrift Vrije Universiteit*, (1993), 1–240
- [17] Ramirez, D., A., Yactayoa, W., Gutiérrez, R., Maresa, V., De Mendiburua, F., Posadasa, A., Quiroza, A., Chlorophyll concentration in leaves is an indicator of potato tuber yield in water-shortage conditions, *Scientia Horticulturae*, 168 (2014), 202–209
- [18] Gottardina, E., Cristoforia, A., Cristofolinia, F., Nalib, C., Pellegrinib, E., Bussottic, F., Ferrettid., M., Chlorophyll-related indicators are linked to visible ozone symptoms: Evidence from a field study on native *Viburnum lantana* L. plants in northern Italy, *Ecological Indicators*, 39 (2014), 65–74
- [19] Kurendaa, A., Zdunek, A., Schlüterb, O., Herppich VIS/NIR spectroscopy, chlorophyll fluorescence, biospeckle and backscattering to evaluate changes in apples subjected to hydrostatic pressures, *Postharvest Biology and Technology*, 96 (2014), 88–98
- [20] Kunes, M., Kvetina, J., Malakova, J., Bures, J., Kopacova, M., Fluoresceine as a diagnostics for cells-confocal laser endomicroscopy: Toxicokinetic study in experimental pig, *Abstracts / Toxicology Letters* 180S (2008) S32–S246
- [21] Murkowski A., Skórska E., Zastosowanie metod chemiluminescencyjnych do badania procesów utleniania olejów roślinnych, *Acta Agrophysica.*, 93 (2003), 55–65
- [22] Kochanowicz, M., Dorosz, D., Zmojda, J., Miluski, P., Dorosz, J., Pisarska, J., Pisarski, W.A., Upconversion emission in antimony-germanate double-clad optical fiber co-doped with Yb³⁺/Tm³⁺ ions, *Optical Materials*, Volume 41 (2015), 108–111

Autorzy: mgr. inż. Karol Czajkowski, *Politechnika Białostocka, Wydział Elektryczny, ul. Wiejska 45D, 15-351 Białystok, E-mail: k.czajkowski@doktoranci.pb.edu.pl.*