

Оптоволоконный химический сенсор на соединения аминного типа

© И.А. Болдов¹, А.С. Кучьянов¹, А.И. Плеханов¹, Н.А. Орлова², И.Ю. Каргаполова², В.В. Шелковников²

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Новосибирск, Россия

² Институт органической химии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: boldov.ivan@gmail.com

Реализована схема оптоволоконного химического сенсора на соединения аминного типа. Сенсор включает в себя пленочную наноструктуру, нанесенную на торец оптического волокна диаметром 600 μm . Она состоит из люминесцентных наночастиц кремнезема, модифицированных функциональным пирилоцианиновым красителем, серебряных наночастиц и фотонно-кристаллической пленки опала. Дополнительное покрытие сенсорной пленки сверху пористым селективным зеркалом в виде фотонного кристалла и внесение в нее наночастиц серебра диаметром 5–7 nm позволяет увеличить чувствительность сенсора в 10 раз.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований ОФН РАН № 8 и интеграционному проекту СО РАН № 17 и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-4339.2010.2).

Волоконная оптика является одной из наиболее динамично развивающихся областей физики. Применение волоконной оптики в составе различных сенсоров имеет ряд важных преимуществ. Нечувствительность к электромагнитным и радиационным помехам, химическая и термическая устойчивость, относительно низкая стоимость делают такие типы сенсоров в ряде случаев незаменимыми [1].

Значительно расширить область применения оптоволоконных сенсоров позволяет нанесение на поверхность оптических волокон пленочных наноструктур на основе наночастиц кремнезема [2–5]. Известно, что амины, как правило, токсичны, а в некоторых случаях являются сильными канцерогенами. Одним из существенных недостатков существующих химических сенсоров на соединения аминного типа является отсутствие селективности. В настоящей работе описываются результаты исследований селективного сенсора на бутиламин на основе оптического волокна с нанесенной на торцевую поверхность пленочной наноструктурой, состоящей из пленки кремнеземных наночастиц размером 8–10 nm, модифицированных красителями полиметинового типа [6]. Известно, что пирилоцианиновые красители взаимодействуют с первичными аминами с образованием пиридоцианинов, обладающих люминесценцией, отличной от люминесценции исходных пирилоцианинов. Этот эффект стал основой для синтеза красителей пирилоцианин 2 и пирилоцианин 3 [6], селективно реагирующих с бутиламином. Также известно, что в мезопористых наноструктурах кремнезема усиливаются люминесцентные свойства органических красителей и повышается их фотоустойчивость [7,8]. Поэтому связывание функциональных люминесцентных красителей с наночастицами кремнезема перспективно для использования оптических химических сенсоров. Синтез пирилоцианиновых красителей, способных к ковалентному связыванию с остовом кремнеземной наночастицы, и метод химической модификации кремнеземных наночастиц в условиях золь-гель-синтеза описаны в [6].

На рис. 1 приведена схема установки. Исследования спектрально-люминесцентных свойств пленок функционализированных частиц кремнезема (ФЧК) проводились при помощи спектрометра „Avantes AvaSpec-2048TEC“ со спектральным разрешением 1 nm. Источником вынужденного излучения служил полупроводниковый лазер „Newport LQC 405-85E“ с длиной волны непрерывного излучения 407 nm мощностью 85 mW. Ввод и вывод излучения в торец оптического волокна осуществлялись при помощи волоконного рефлектометрического датчика „Avantes FCR-7UV200-2“. Пленочная наноструктура наносилась на торцевую поверхность оптического волокна диаметром 600 μm либо погружением конца волокна в раствор частиц, либо нанесением и последующим высушиванием капли раствора частиц на торце волокна. Эксперименты показали, что полученные пленки устойчивы к различного рода механическим воздействиям и демонстрируют хорошую фотоустойчивость.

Характерный спектр люминесценции пленки ФЧК с пирилоцианином 3 представлен на рис. 2. До химической реакции ФЧК с бутиламином в спектре люминесценции виден ярко выраженный пик в области 660 nm (кривая 1). Однако после обработки раствором бутиламина

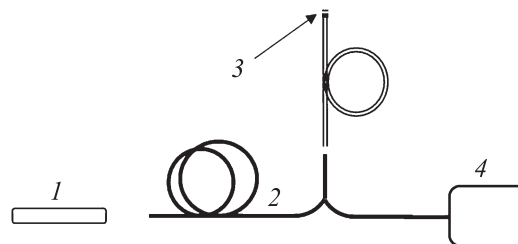


Рис. 1. Оптическая схема измерения спектра отражения от оптического волокна с нанесенной на торец наноструктурой. 1 — полупроводниковый лазер, 2 — волоконный рефлектометрический датчик, 3 — торец исследуемого оптоволоконна с нанесенной наноструктурой, 4 — спектрометр.

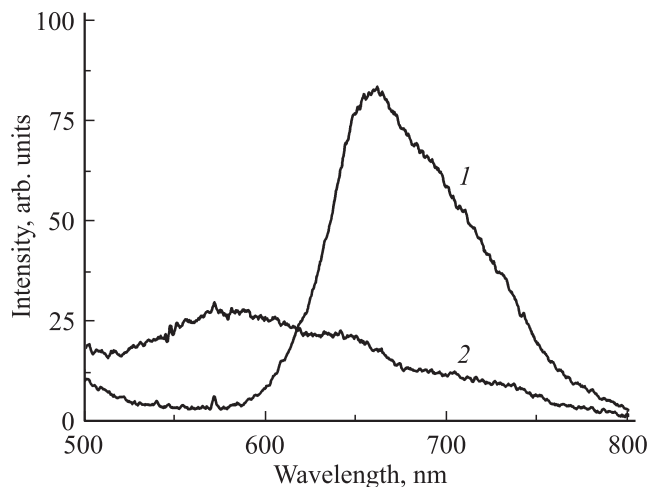


Рис. 2. Спектр люминесценции пленки ФЧК с органическим красителем пирилоцианин 3 до (1) и после (2) химической реакции с раствором бутиламина.

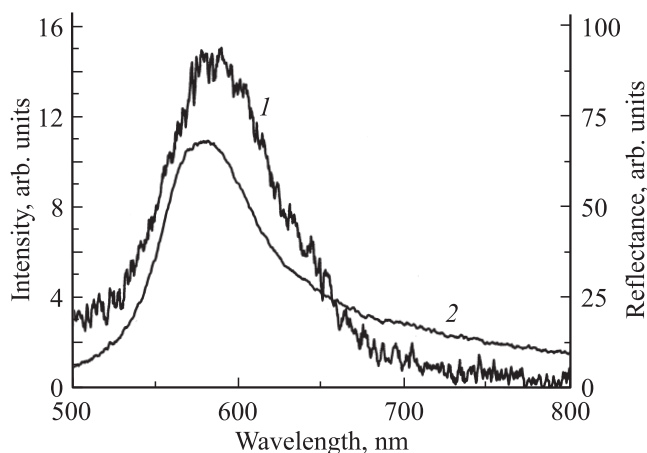


Рис. 3. Спектр люминесценции пленки ФЧК с органическим красителем пирилоцианин 2 после химической реакции с раствором бутиламина (1) и спектр отражения от ФК-„зеркала“, нанесенного на торец оптоволоконного диаметром $600\ \mu\text{m}$ (2).

(10 wt.% раствор в этиловом спирте) пленки ФЧК дают зелено-желтую люминесценцию с максимумом на $560\ \text{nm}$ (кривая 2). Следует отметить, что воздействие на ФЧК других аминокислот приводит лишь к тушению люминесценции красителя в красной области спектра при этом желто-зеленой люминесценции не появляется, что свидетельствует о селективности протекания реакции ФЧК, модифицированных красителем пирилоцианин 3, с бутиламином.

Установлено, что уменьшение амплитуды пика люминесценции пирилоцианина 3 (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2) после химической реакции с бутиламином связано с тем, что при многостадийном химическом синтезе метилового раствора ФЧК часть пирилового красителя осталась ковалентно не связанной с частицами кремнезема и впоследствии была вымыта раствором бутиламина. Промывка пленки ФЧК этиловым спиртом

приводит к снижению интенсивности пика люминесценции красителя в области $660\ \text{nm}$, что подтверждает сделанный выше вывод. Минимальная концентрация бутиламина в этиловом спирте, при которой удалось зафиксировать люминесцентный отклик пирилоцианина, составила $10^{-3}\ \text{mol/l}$.

В отличие от ФЧК с пирилоцианином 3 пленки, модифицированные пирилоцианином 2, до химической реакции не имеют люминесценции. После протекания реакции с 10 wt.% раствором бутиламина появляется ярко выраженный пик люминесценции красителя в области $580\ \text{nm}$ (кривая 1 на рис. 3). При взаимодействии с другими аминокислотами веществами пика люминесценции также не наблюдается.

Для увеличения амплитуды люминесцентного отклика с торца оптического волокна от пленки ФЧК на нее наносилось пористое селективное зеркало, в качестве которого использовалась фотонно-кристаллическая (ФК) пленка из искусственного опала. Максимум ее отражения совпадал с пиком люминесценции пирилоцианина в ФЧК после химической реакции с бутиламином. Это достигалось путем выбора монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК), который составил $260\ \text{nm}$. Пористость фотонно-кристаллической пленки позволяла бутиламину и другим веществам беспрепятственно проникать к пленке ФЧК. ФК-пленки искусственного опала выращивались на поверхности оптических волокон методом подвижного мениска из лиофобных суспензий [9]. Для реализации метода подвижного мениска оптическое волокно фиксируется в объеме суспензии МСКЧ относительно поверхности испарения под углом 15° .

Характерный спектр отражения ФК-„зеркала“, нанесенного на торец оптического волокна, приведен на рис. 3 (кривая 2), который практически совпал с полосой люминесценции красителя пирилоцианин 2 в области $580\ \text{nm}$ (рис. 3, кривая 1). ФК-пленка имела высокоупорядоченную гексагональную плотноупакованную

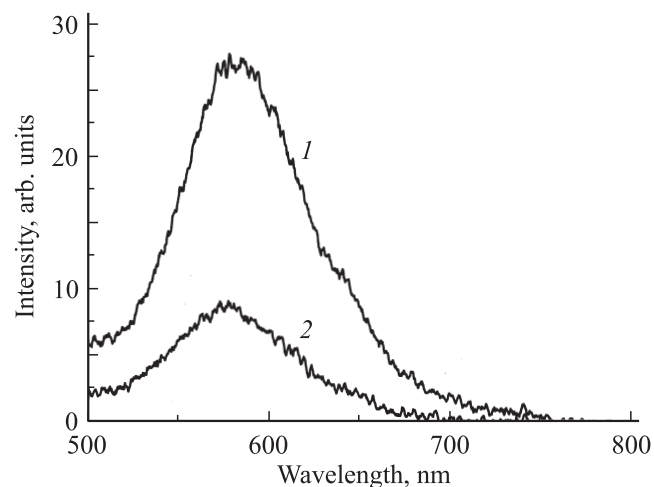


Рис. 4. Спектр люминесценции пленки ФЧК с органическим красителем пирилоцианин 2, нанесенной на торец оптоволоконного диаметром $600\ \mu\text{m}$ с ФК-„зеркалом“ (1) и без него (2).

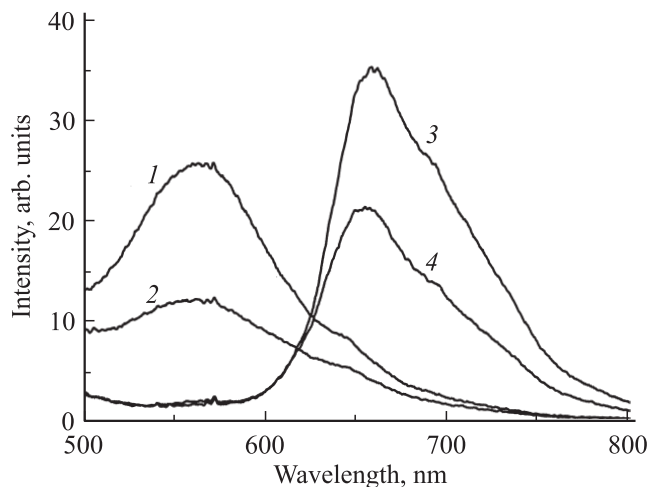


Рис. 5. Спектры люминесценции пленки ФЧК с органическим красителем пирилоцианин 3 на торце оптоволокна диаметром 600 μm после химической реакции с бутиламиноном (1, 2) и до нее (3, 4) при наличии (1, 3) и отсутствии (2, 4) коллоидных наночастиц серебра.

структуру из МСЧК, а кристаллографическое направление (111) нормально к поверхности. Эксперименты показали, что нанесение на пленку ФЧК ФК-„зеркала“ приводит к увеличению амплитуды отраженного сигнала в 3–4 раза (рис. 4). При этом наличие ФК-„зеркала“ не влияло на скорость изменения оптического отклика сенсорной пленки.

Дальнейшего увеличения амплитуды люминесценции ФЧК удалось добиться путем внесения в пленку коллоидных наночастиц металлов диаметром 5–7 nm [10]. На рис. 5 приведен характерный спектр люминесценции ФЧК с пирилоцианином 3 нанесенного на пленку гидрозоля коллоидного серебра. Из рис. 5 видно, что присутствие наночастиц серебра обуславливает возрастание люминесценции красителя в 2–3-раза.

Таким образом, впервые реализован химический сенсор на торце оптического волокна, селективно реагирующий на бутиламин. Сенсорным элементом такого устройства является тонкая пленка ФЧК с ковалентно связанным пирилоанином, изменяющим люминесцентные свойства при воздействии бутиламина. Эксперименты показали, что такие пленочные покрытия, интегрированные с волоконно-оптической технологией, предлагают большой потенциал при отслеживании следов химических веществ как в жидких, так и газообразных средах. Показано, что внесение наночастиц серебра в пленку ФЧК и нанесение на торец оптического волокна фотонно-кристаллической пленки как пористого зеркала позволяет увеличить чувствительность сенсора примерно в 10 раз, что открывает перспективу создания селективных оптических химических сенсоров удаленного мониторинга.

Авторы выражают благодарность Д.В. Калинину за предоставление суспензий частиц кремнезема.

Список литературы

- [1] Волоконно-оптические датчики / Под ред. Э. Удда. Техносфера, М. (2008). 520 с.
- [2] J. Li, P.R. Herman, C.E. Valdivia, V. Kitaev, G.A. Ozin. *Opt. Express* **13**, 6454 (2005).
- [3] H. Yan, M. Wang, Y. Ge, P. Yu. *Opt. Fiber Technol.* **15**, 324 (2009).
- [4] M. Janotta, A. Katzir, B. Mizaikoff. *Appl. Spectr.* **57**, 823 (2003).
- [5] H. Xiao, J. Zhang, J. Dong, M. Luo, R. Lee, V. Romero. *Opt. Lett.* **30**, 1270 (2005).
- [6] N.A. Orlova, I.Yu. Kargapolova, V.V. Shelkovnikov, A.I. Plekhanov. *High Energy Chem.* **43**, 602 (2009).
- [7] I. Sokolov, Y.Y. Kievsey, J.M. Kaszpurenko. *Small* **3**, 3, 419 (2007).
- [8] M.M. Collinson. *Trends Analyt. Chem.* **21**, 30 (2002).
- [9] А.И. Плеханов, Д.В. Калинин, В.В. Сердобинцева. *Рос. нанотехнологии* **1**, 245 (2006).
- [10] C.D. Geddes, H. Cao, I. Cryczynski, Z. Cryczynski, J. Fang, J.R. Lakowicz. *Phys. Chem.* **107**, 3443 (2003).