

МЕРЕЊЕ ИНДЕКСА ПРЕЛАМАЊА ФЛУИДА НАНОЛИТАРСКЕ ЗАПРЕМИНЕ ПОМОЋУ ФИБЕР-ОПТИЧКОГ МАХ-ЦЕНДЕРОВОГ ИНТЕРФЕРОМЕТРА

Милош Томић, БИА - Институт безбедности, Краљице Ане бб, Београд
Зоран Ђинових, Душан Вујанић, ISAS, Vienna University of Technology, Vienna 1040, Austria

Садржај – У раду је приказана метода за мерење индекса преламања течности у опсегу од 1 до 2.5. Примењена је техника заснована на Мах-Цендеровом фибер-оптичком интерферометру, са нискокохерентним светлосним извором. Измерени су индекси преламања метанола, глицерола и њихових бинарних смеша различитих концентрација, на узорку минималне запремине од око 20 nl. Мерна несигурност у овој експерименталној конфигурацији је била око ± 0.004 , одређена тачношћу читавања положаја механичког сканера.

1. УВОД

Последњих година велика пажња се посвећује минијатуризацији у технологијама које се примењују у хемији, биологији, фармацији, био и хемијском инжењерству итд. На пример, биочипови који се уобичајено зову “Lab-on-a-chip” су данас стандардне направе за масовну и брзу анализу гена или дијагнозу најтежих болести [1]. Њихове мале димензије смањују и време процесирања и количину реагенса који се користе у анализи и тако суштински смањују укупну цену анализе. У фармацији и хемијском инжењерству од прворазредног значаја је да се одређена хемијска реакција води оптимално ради постизања што веће селективности а тиме и већег приноса жељеног продукта. На пример, хемијски микрореактори [2], интегришући различите функције из домена микрофлуидике, могу да помогну много бољем разумевању процеса хемијске синтезе. Са инжењерске тачке гледишта, то значи да се помоћу њих, на потпуно контролисан начин, може управљати равнотежом циљане реакције, која у крајњој линији води ка високој селективности. Да би се то постигло они морају да имају софистициране и минијатурне сензоре [3] који су у могућности да дају информацију о нпр. концентрацији циљаног производа, из екстремно мале запремине, која је обично реда нано- или неколико десетина пиколитара.

Стандардне аналитичке технике, као што су спектроскопија или течна и гасна хроматографија, нису погодне да се, у свом оригиналном облику, примене на мали простор микрореактора. Оквирне димензије микрореактора су $25 \times 25 \times 0.5 \text{ mm}^3$, а димензије реакционих канала још мање, у попречном пресеку око $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$. Такође, стандардне методе често не дају информацију о нпр. концентрацији циљаног продукта у реалном времену.

У овом раду приказана је једна метода за мерење индекса преламања и посредно концентрације бинарног

флуида са запремином узорка од око 20 нанолитара. Метода је заснована на интерферометрији са нискокохерентном светлошћу [4], а експериментална поставка је изведена у виду Мах-Цендеровог (Mach-Zehnder) фибер-оптичког интерферометра. Подаци о индексу преламања су добијени на основу одређивања „нулте“ разлике оптичких путева (РОП) у референтној грани интерферометра, док је испитивани узорак био у каналу између два краја једноодног оптичког влакна у сензорској грани. Помоћу ове технике измерени су индекси преламања метанола, глицерола и њихових бинарних смеша различитих концентрација. Ове супстанце имају велики значај за различите области хемије, биохемије и хемијског инжењерства, у традиционалном смислу њиховог значења. Такође, оне се данас јављају као важни реагенси у неким микро-електро-механичким системима (MEMS). На пример, метанол се користи као погонско гориво у микрогоривим ћелијама, које представљају нови и чист извор енергије [5]. Глицерол се користи за припрему водених раствора протеина и њихову анализу у системима као што су “Lab-on-a-chip” [6].

2. ТЕОРИЈА

Мах-Цендеров интерферометар (МЗИ) је двозрачни интерферометар са два делиоца амплитуде, код кога су две путање потпуно одвојене. Фибер-оптичка варијанта МЗИ је приказана на Сл.1. Фотодетектор на излазу из комбинујуће фибер-оптичке рачве је озрачен светлошћу интензитета датог класичним интерферометријским изразом [7]:

$$I_D = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1}\sqrt{I_2} |\gamma_{11}(\Delta L_{12})| \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta L_{12}\right) \quad (1)$$

где су: I_1 и I_2 - ирадијанције светлосних снопова који се простиру кроз влакна одвојено једном и дугом путањом; $\Delta L_{12} = L_1 - L_2$ је разлика оптичких путева два светлосна снопа; $\gamma_{11}(\Delta L_{12})$ је степен кохерентности светлосног извора. Интересантно је уочити фактор 2π у Јед.(1), уместо уобичајног 4π фактора код интерферометра Мајкелсоновог типа. Интеграција оптичких путева L_1 и L_2 се врши дуж обе путање посебно, од прве фибер-оптичке рачве која дели снопове, кроз два влакна, све до друге, комбинујуће рачве.

У мерној конфигурацији дужине фибер-оптичких грана (L_1 и L_2) су приближно једнаке, унутар стотинак микрометара. Једна грана се излаже дејству мерене величине која на неки начин изазива промену оптичког

пута у тој грани, утицајем било на индекс преламања на делу пута или променом физичке дужине пута. У референтној грани се врши контролисана промена оптичког пута неком од метода сканирања, најчешће директно, променом ширине ваздушног процепа.

Извори велике спектралне ширине, као што су емитерске и суперлуминисцентне диоде, имају релативно малу дужину кохеренције. Због тога члан $\gamma_{11}(\Delta L_{12})$ у Јед.(1) брзо нестаје, већ за РОП од двадесетак микрометара тако да се интерферометријски удео у сигналу фотодиоде губи. Сканирањем растојања у референтној грани L_{SC1} може се пронаћи положај у коме је РОП у референтној и сензорској грани једнака нули. Ако у сензорској грани постоји ваздушни процеп ширине L_{AIRGAP} , и ако је разлика дужина влакана ΔL_{FIB} , максимум интерферометријског члана у Јед.(1) тј. центар области кохерентности, се добија када је:

$$L_{SC1} = L_{AIRGAP} + \Delta L_{FIB} \quad (2)$$

Када се ваздушни процеп у сензорској грани испуни испитиваним флуидом, центар области кохерентности се помера и сада налази на растојању:

$$L_{SC2} = n_{FLUID} \cdot L_{AIRGAP} + \Delta L_{FIB} \quad (3)$$

где је n_{FLUID} – индекс преламања флуида на таласној дужини употребљене светлости.

Мерењем положаја сканирајућег позиционера влакна у референтној грани у коме се добијају центри области кохерентности у случају ваздушног процепа L_{SC1} и у случају када је процеп испуњен испитиваним флуидом L_{SC2} , тражени индекс преламања флуида се добија из:

$$n_{FLUID} = \frac{1}{L_{AIRGAP}} (L_{SC2} - L_{SC1}) + 1 \quad (4)$$

Мерна несигурност у мерењу индекса је одређена тачношћу одређивања положаја центра области кохерентности у интерферометријском сигналу. Ако можемо сматрати да је ширина ваздушног процепа L_{AIRGAP} позната са великом тачношћу, и да се не мења током времена и током мерења, мерна несигурност одређивања индекса преламања је дата са:

$$\delta n_{FLUID} = \frac{\sqrt{2}}{L_{AIRGAP}} \delta L_{SC1,2} \quad (5)$$

Мерна несигурност одређивања положаја центра области кохерентности $\delta L_{SC1,2}$ је, у првом реду, везана за тачност читавања положаја механичког позиционера којим се врши сканирање. Повећањем ширине ваздушног процепа L_{AIRGAP} се може постићи веома велика тачност, чак и ако $\delta L_{SC1,2}$ на нивоу једне интерферометријске путе.

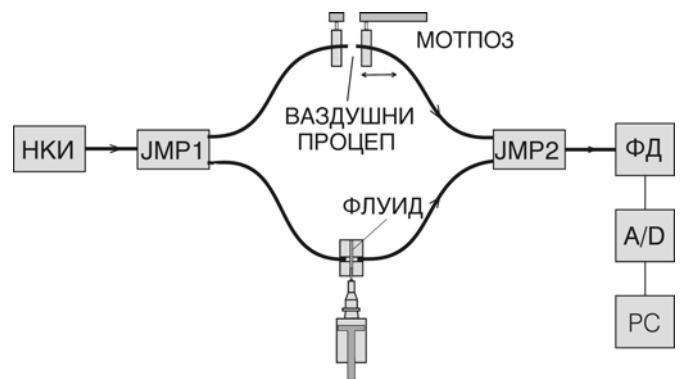
Веза између концентрације појединих компоненти бинарне смеше флуида и индекса преламања те смеше је дата Лоренц-Лоренцовом (Lorenz-Lorentz) формулом [8]:

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} = \phi_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + \phi_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \quad (6)$$

Познавајући индексе преламања саставних делова смеше и однос концентрација помоћу Јед.(6) се може израчунати индекс преламања смеше, на таласној дужини извора зрачења у интерферометру. Обрнуто, мерењем индекса преламања смеше може се одредити однос концентрација саставних делова, под условом да је у питању бинарни раствор и ако је крива добијена применом Лоренц-Лоренцове једначине једнозначна.

3. ЕКСПЕРИМЕНТ

Основа експерименталне поставке је фибер-оптички МЗИ заснован на две једномодне фиброоптичке рачве 2x1, са влакнима 4/125 μm (JMP1 и JMP2). Дужина влакана која учествују у интерферометру су приближно једнаке у једној и у другој грани интерферометра. Дужине влакана се морају разликовати за више него што је дужина кохеренције употребљеног извора, да би се избегле паразитне интерференције.

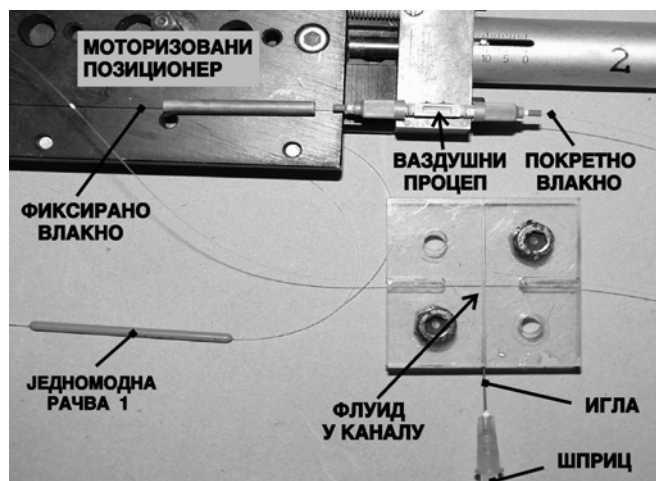


Сл.1. Шема мерне конфигурације на бази фибер-оптичког Мах-Цендеровог интерферометра

Нискокохерентни извор је суперлуминисцентна диода Суперлум, Москва, на таласној дужини 793 nm и дужином кохеренције око 25 μm . Интерферометријски сигнал се добија на силицијумској фотодиоди ФД и дигитализује 16 битним А/Д конвертором, повезаним са персоналним рачунаром.

У сензорској грани интерферометра влакна су међусобно сучељена у посебно направљеном елементу од плексигласа, в. Сл.2. Врхови влакана се налазе на међусобном растојању од 500 μm , и између њих се налази канал квадратног попречног пресека, странице око 200 μm . У овај канал се, помоћу шприца и игле, која се поставља у посебно лежиште у продужетку сензорског канала, убацује флуид чији се индекс преламања мери. Минимална потребна запремина узорка флуида је око 20nl (500x200x200 μm^3), што је довољно да испуни простор између влакана кроз који се простира светлост. Теоријска минимална потребна запремина је далеко мања, јер димензије страница канала могу бити реда

величине пречника језгра оптичког влакна – тј. око 5 μm . Тако се добија да је минимална потребна вредност узорка десетак пиколитара !!!



Сл.2. Поставка експеримента

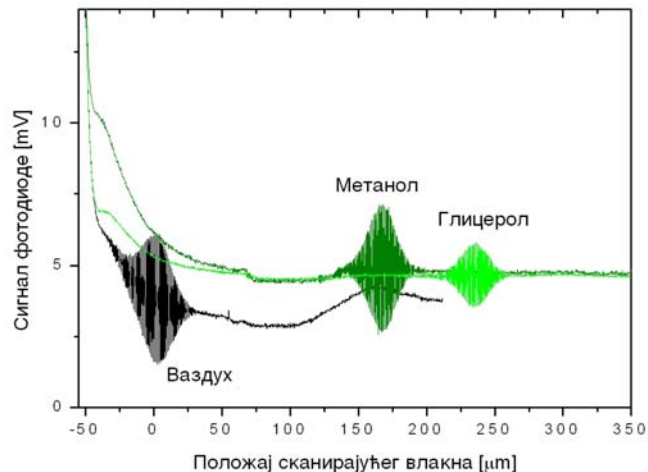
У референтној грани интерферометра влакна су међусобно сучељена у механичкој спојници. Једно влакно је фиксирано у спојници, док се друго може слободно приближавати и удаљавати од првог. Покретно влакно је причвршћено за моторизовани позиционер МОТПОЗ са једносмерним мотором и енкодером за читање положаја, тачности $\pm 0.5 \mu\text{m}$. Континуалним кретањем овог влакна се врши сканирање РОП у интерферометру, у опсегу до око 1 mm, што и одређује опсег мерења који има ова техника.

Ради верификације методе у експериментима је коришћен бинарни раствор два алкохола, метанола и глицерола. Припремљени су једанаест узорака са различитим односима концентрација, од чистог метанола до чистог глицерола. У недостатку могућности провере индекса преламања независном методом (нпр. Абеовим рефрактометром), ради контроле концентрације смеше измерене су њихове специфичне густине, које су приближно пропорционалне индексу. Густине су мерене денситометром Densito 30 PX Mettler Toledo, са веома високом тачношћу од 10^{-4} .

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

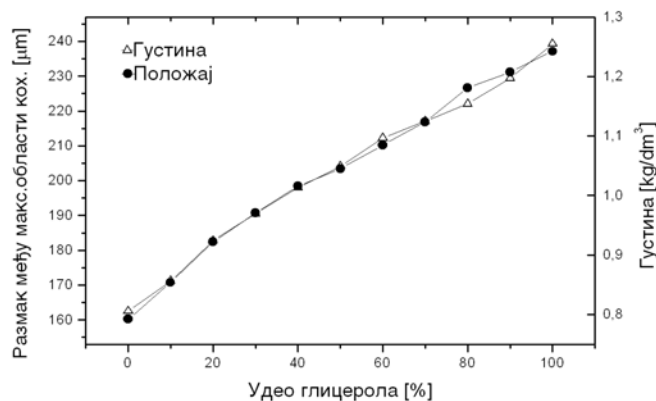
На Сл.3. су приказани оригинални сигнали са фотодиоде, добијени током сканирања тј. повећања ваздушног процепа у референтној грани интерферометра. Сканирање се вршило константном брзином од 20 $\mu\text{m/s}$, почевши од скоро потпуне приљубљености влакана, па до око 400 μm . С обзиром да се позиција влакна читава посебним енкодером уграђеним у моторизованом позиционеру, непроменљивост брзине сканирања није од суштинске важности, али је ипак потребно да не буде значајних варирања и заостајивања. На Сл.3. су суперпонирани сигнали добијени када је у мерном каналу ваздух, чист метанол и чист глицерол. Сигнали који се добијају при мерењу различитих смеша метанола и глицерина имају центре области кохеренције између две

зоне на десној страни. Растојање између центра области кохеренције у случају ваздуха, који је на Сл.3. постављен у координатни почетак, и центра области када се у мерном каналу налази нпр. глицерол, је продужење оптичког пута у каналу због већег индекса преламања глицерола. Применом Јед.(4) се из овог растојања лако налази тражени индекс.



Сл. 3. Оригинални сигнали са фотодиоде

На Сл.4. је приказана промена растојања између ова два централна максимума у случајевима једанаест различитих смеша. На тој слици су приказани и резултати мерења густине истих узорака, из којих се може видети релативно добро слагање, нарочито у средишњем делу криве.

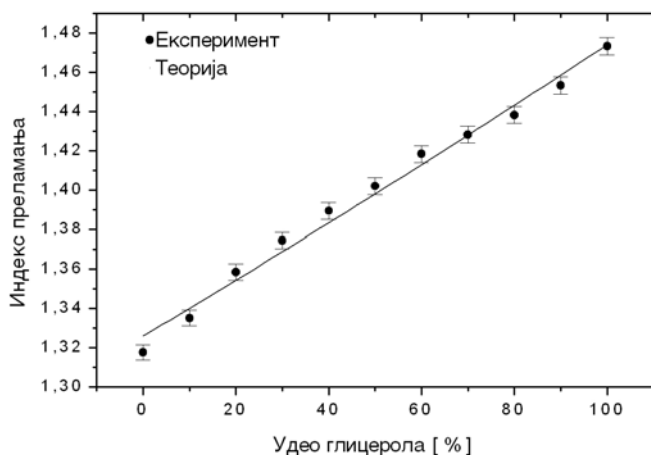


Сл.4. Измерени положај централног максимума и измерена густина смеше за различите концентрације глицерола и метанола

На Сл.5. су приказани индекси преламања израчунати на основу резултата мерења растојања, са Сл.4., применом Јед.(4). Такође, на истој слици је дата и теоријска крива добијена применом Лоренц-Лоренцове једначине, Јед.(6), за линеарну промену концентрације. Делимично разилажење добијених резултата и теоријске криве се у највећој мери може приписати непрецизности у прављењу узорака, што потврђује и нелинеарност у мерењу густине узорака, на Сл.4.

Остатак неслагања експерименталне и теоријске криве припада нетачности самог мерења, која се може проценити на основу Јед.(5). Мерна несигурност у

одређивању положаја центра области кохеренције приликом комбинације од познатих алгоритама (вејвлет, центроид) је мања од 200 nm [9]. Главни извор грешке је, међутим, мерна несигурност у утврђивању тачног положаја влакана. Она је карактеристика енкодера на механичком позиционеру и у нашем случају износи $\pm 0.5 \mu\text{m}$. Заменом ових вредности у Јед.(5), добија се мерна несигурност индекса преламања од око ± 0.004 , која је и назначена на Сл.5.



Сл.5. Измерени индекс преламања и теоријска крива добијена приликом Лоренц-Лоренцове једначине

Тачност мерења се у будућем истраживању може повећати на неколико начина. Први и најједноставнији начин је повећање ширине канала у коме се налази узорак. Ова техника, међутим, није добро решење јер се на тај начин повећава потребна запремина узорка и, због врло малог коефицијента спрезања једномодних влакана на већем растојању, смањује однос сигнал-шум у сигналу фотодиоде и мерни опсег индекса. Друга могућност је употреба сканера чији се положај тачније читава, са мерном несигурношћу реда неколико десетина нанометара, што је карактеристика нешто квалитетнијих позиционера. Приликом ефикаснијег алгорита и/или извора мање дужине кохеренције компонента грешка везана за утврђивање центра области кохеренције се може смањити на око 100 nm. Уз ове две модификације, може се очекивати тачност методе у границама од ± 0.0005 , уз задржавање ширине канала од 500 μm .

6. ЗАКЉУЧАК

У раду је приказана техника мерења индекса преламања течних флуида са екстремно малим запреминама узорка. Техника је заснована на фибро-оптичкој Мах-Цендеровој конфигурацији и примени нискокохерентне интерферометрије. Резултати мерења на метанолу, глицеролу и њиховим смешама су показали да се индекс преламања може мерити у опсегу од 1 до 2.5, са мерном несигурношћу од око ± 0.004 , а уз одређена унапређења и са ± 0.0005 . Показано је да се мерење може обавити на узорцима запремине од 20 nl и мањим. Описана техника је погодна и за мерење концентрације бинарних смеша флуида у малим запреминама и на местима као што су нпр. микрореактори, која су иначе недоступна за примену класичних метода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] K. Yamashita, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Nakamura, H. Shimizu, H. Maeda, „Sequence-selective DNA detection using multiple laminar streams: A novel microfluidic analysis method“, *Lab on a Chip*, 2004, 4 (1), 1 – 3
- [2] K. Wörz, L. Jäckel, T. Richter, A. Wolf, “Microreactors: A New Efficient Tool for Optimum Reactor Development” in: *Chemical Engineering & Technology*, 24 (2001), 2, 138 -142
- [3] Henk Wensink, Fernando Benito-Lopez, Dorothee C. Hermes, Willem Verboom, Han J. G. E. Gardeniers, David N. Reinhoudt and Albert van den Berg, “Measuring reaction kinetics in a lab-on-a-chip by microcoil NMR” *Lab on a Chip*, 2005, 5 (3), 280 – 284
- [4] Y. J. Rao and D. A. Jackson, "Recent Progress in Fiber Optic Low-Coherence Interferometry", *Measurement Science and Technology*, vol. 7 pp. 981-999, 1996.
- [5] T. J. Yen, N. Fang, X. Zhang, G. Q. Lu, C. Y. Wang, „A micro methanol fuel cell operating at near room temperature“, *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 4056-8, 2003
- [6] G. H. Perni, A. Stengele, H. Leuenberger, “Detection of percolation phenomena in binary polar liquids by broadband dielectric spectroscopy”, *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 299, pp. 197-209, 2005
- [7] M. Born, E. Wolf, "*Principles of Optics*", Pergamon Press Oxford, 5th ed, 1975
- [8] Rita Mehra, “Application of refractive index mixing rules in binary systems of hexadecane and heptadecane with *n*-alkanols at different temperatures”, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, Vol. 115, No. 2, April 2003, pp 147–154
- [9] Милош Томић, “Фибро-оптички сензори засновани на нискокохерентној интерферометрији”, *Докторска дисертација*, Универзитет у Београду, 2004.

Abstract – In this paper we present a method for measurement of refraction index of liquid fluids, in measuring range from 1 to 2.5. The technique is based on a fiber optic Mach-Zehnder interferometer, utilizing low coherence light source. With this technique, we have measured the index of refraction of methanol and glycerol as well as the binary mixtures of methanol/glycerol. The measurement uncertainty obtained in the experimental configuration was about ± 0.004 . This value is predominately determined by the accuracy in reading of the mechanical scanner position and could be improved till ± 0.0005 , with a better scanning mechanism.

NANOLITER FLUID VOLUME REFRACTION INDEX MEASUREMENT BY FIBER OPTIC MACH-ZEHNDER INTERFEROMETER
M. Tomić, Z. Đinović, D. Vujančić