

УДК 537.86

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ Ag В ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛНОВОГО ПОЛОСКОВОГО СЕНСОРА

Т. АБРАМЯН¹, Р. ХАЧАТРЯН², Д. АМБАРЯН¹, Б. ОГАНЕСЯН¹,
Б. МИНАСЯН¹, Л. ОДАБАШЯН¹, А. БАБАДЖАНЫАН^{1*}

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: barsen@ysu.am

(Поступила в редакцию 19 марта 2019 г.)

В настоящей работе разработан микроволновой полосковой сенсор на основе оптимизированного двойного квадратичного профиля и измерена концентрация наночастиц серебра (Ag) в водных растворах посредством микроволнового электромагнитного взаимодействия в ближнеполевой зоне в реальном времени. Микроволновый коэффициент отражения сенсора S₁₁ на резонансной частоте изменялся в зависимости от концентрации наночастиц Ag в водном растворе. На рабочей частоте около 2 ГГц возможно определение концентрации наночастиц Ag в пределах 0–50 мкг/л. Измеренные минимально зарегистрированные сигнал и концентрация оказались равными 0.03 дБ/(мкг/л) и 1 мкг/л соответственно. Электромагнитный отклик систем этого типа объясняется структурными изменениями воды в результате абляции наночастиц Ag. Благодаря низкой стоимости и простоте изготовления эта система позволяет разработать химический сенсор для неинвазивного мониторинга наночастиц металлов в жидких средах.

1. Введение

Микроволновое сканирование находит успешное практическое применение в различных областях, таких как мониторинг окружающей среды, контроль влажности, индустрия здравоохранения и прочее [1–3]. Особенно широко эта технология применяется в медицине в качестве неинвазивного определения концентрации глюкозы [4,5]. Обнаружение концентраций наночастиц Ag в водных растворах является важной задачей, поскольку в здравоохранении значительная роль отводится воде, содержащей наночастицы серебра [7]. Полученные жидкости с наночастицами серебра можно использовать для получения тонких пленок с повышенным разрешающим свойством для применения в приборостроении. Обогащенная наночастицами серебра, в химически чистом виде, дистиллированная вода обладает биологически активными свойствами (антисептическими,

бактерицидными, заживляющими и т. д.) и может применяться в медицине как средство лечения и как основа для изготовления лечебных средств в фармакологии.

Известно, что возникновение многих болезней внутренних органов человека обусловлено количественным и качественным изменением содержания микроэлементов металлов в организме. Увеличение или снижение количества этих микроэлементов в пище или в питьевой воде приводит к изменению баланса этих микроэлементов в организме, который в свою очередь нарушает синтез или активность тех или иных ферментов, для которых они необходимы. Для устранения таких недугов используются различные медикаменты, которые являются химическими соединениями на минеральных основах (сульфат меди, нитрат серебра, фосфат цинка и т. д.), которые наряду с положительными воздействиями имеют и отрицательные побочные действия (отравление, потеря чувствительности, аллергия и т. д.). В этом аспекте питьевая вода, обогащенная микроэлементами благородных и цветных металлов и минералов, может иметь большое применение в повседневной жизни населения. Эксперименты показали, что обогащенная наночастицами серебра вода нетоксична. Проведенные лабораторные исследования состава и свойств обогащенной наночастицами серебра воды и апробация на штаммах бактерий показали, что обогащенная серебром вода, блокируя активность гнойных бактерий по всей поверхности соприкосновения, повышает эффективность синтеза и взаимодействия полезных ферментов и стимулирует заживление ран [7–9].

В настоящем исследовании мы рассмотрели определение концентрации наночастиц Ag в водном растворе с разрешением 1 мкг/л. Процесс тестирования осуществлялся микроволновым микрополосковым сенсором на основе конструкции двойной квадратичной формы на рабочих частотах 2 ГГц с использованием метода электромагнитного взаимодействия ближнего поля в режиме реального времени. Результаты показывают, что предлагаемый нами микроволновый сенсор может осуществлять мониторинг концентрации наночастиц Ag в водном растворе с высокой точностью.

2. Материалы и методы исследования

Схема экспериментальной установки абляции наночастиц серебра в воде приведена на Рис.1. Излучение многомодового импульсного Yag:Nd лазера на длине волны 1.06 мкм и с частотой повторения 30 Гц фокусируется на мишень, помещенную в стеклянную кювету наполненную деионизированной (ДИ) водой. Диаметр лазерного пучка в фокусе составляет 1 мм. Длительность лазерного излучения составляет 120 мкс, а энергия в одном импульсе 1 Дж.

Стеклянный сосуд с наружной стороны обернут в алюминиевую фольгу,

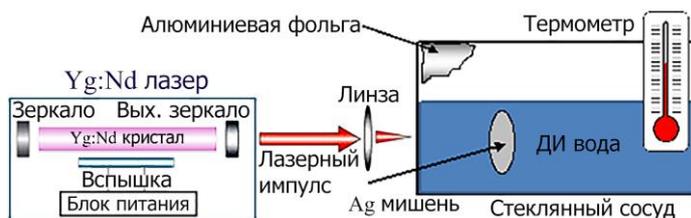


Рис.1. Схема экспериментальной установки абляции наночастиц серебра в воде.

которая обеспечивает многократное прохождение рассеянного лазерного излучения в воде и его поглощение, что, в свою очередь, приводит к повышению температуры воды и ускорению процесса абляции. Лазерный луч входит в кювету через входное окошко. Поглощение лазерного света, параллельно с процессом абляции и обогащения воды ионами и микрочастицами серебра, приводит к структурным изменениям кластеров молекулы воды и активации его биологических свойств. Температура воды измеряется термометром, помещенным в стеклянную кювету. Температура не должна превышать 94°C . Температура воды не доходит до точки кипения, при которой образованные кластерные структуры разрушаются.

Размеры и количество ионов и наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции в дистиллированной воде, можно контролировать изменяя плотность мощности лазерного излучения, времени экспозиции и температуру воды.

При уменьшении плотности мощности лазерного излучения количество

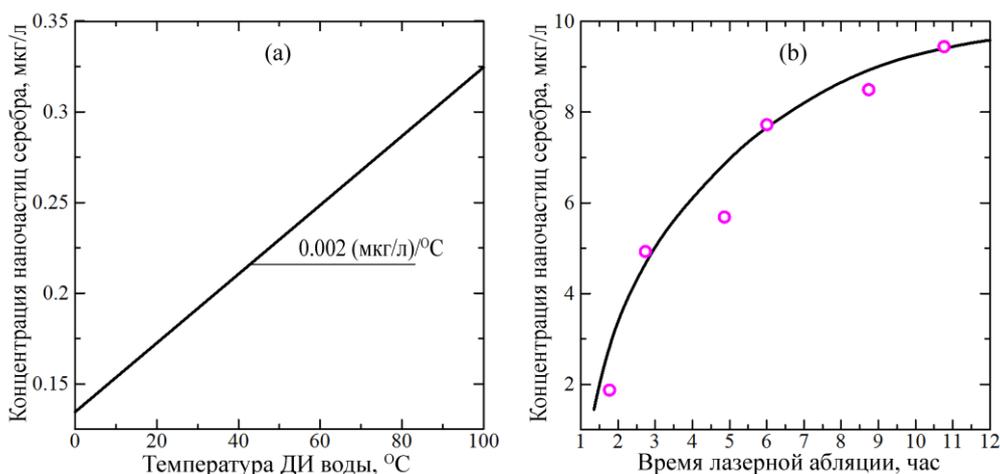


Рис.2. Зависимость количества наночастиц серебра (а) от температуры воды и (б) от времени лазерной абляции при постоянной температуре 60°C .

наночастиц в единице объема воды резко уменьшается, что свидетельствует о наличии порогового значения плотности мощности для абляции. Также наблюдается слабая зависимость выделенного количества наночастиц серебра от температуры воды (Рис.2а) и от времени воздействия лазерного излучения (Рис.2б). В ходе увеличения концентрации ионов и наночастиц серебра в воде на входную поверхность стекла, откуда луч лазера входит в жидкость, под воздействием интенсивного светового потока происходит осаждение металлического серебра на стекло и образование зеркальной поверхности.

На Рис.3 показаны (а) оптическая конфигурация разработанного микроволнового датчика и (б) геометрия формы сенсора. Процедура подготовки датчика и используемые материалы те же, что для сенсора с профилем модифицированной кривой Гильберта первого порядка, описанного в нашей предыдущей работе [10]. Оптимизированные параметры сенсора следующие: $h = 1$ мм, $w = 0.1$ мм, $s = 8$ мм.

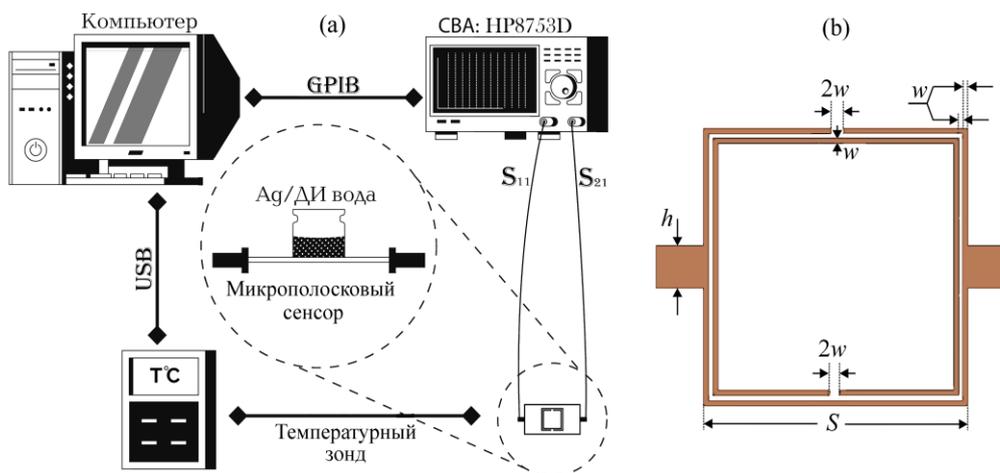


Рис.3. (а) Структурная конфигурация экспериментальной установки и (б) геометрия формы сенсора.

В эксперименте кварцевая кювета с наночастицами Ag/ДИ вода помещена на сенсоре. Регистрируется микроволновый отклик векторным сетевым анализатором (VNA: HP8753D). Мы исследовали концентрации с 0 мкг/л (ДИ вода) по 50 мкг/л с интервалом 12.5 мкг/л. Объём водного раствора в течение всех экспериментов поддерживался равным 2 мл. Изменение коэффициента отражения сенсора происходило в результате замещения образцов качества нагрузки из-за изменения характеристического импеданса всей системы. Отметим, что влияние пустой кварцевой кюветы на изменение импеданса системы пренебрежимо мало, и сенсор калибровался с ДИ водой, имеющей минимум $S_{11} - 29.5$ дБ при частоте

около 2 ГГц. Время обработки данных при мониторинге концентрации в реальном времени составляло 0.5 сек. Эксперименты проводились при температуре 25°C. Размер образованных наночастиц эмпирическим путем оценен примерно 50–500 нм.

Принцип действия предлагаемой системы основан на смещении коэффициента микроволнового отражения S_{11} из-за изменений диэлектрической проницаемости и электрической проводимости образца. Модель Максвелла-Гарне [11] описывает эффективную диэлектрическую проницаемость для диэлектрической среды, содержащей проводящие частицы. Упрощенная форма этой формулы для сферических металлических наночастиц, внедренных в диэлектрическую среду, имеет следующую форму [12]

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_w + \frac{3f(\varepsilon_{\text{Ag}} - \varepsilon_w)}{\varepsilon_{\text{Ag}} + 2\varepsilon_w}, \quad (1)$$

где ε_w – относительная проницаемость ДИ воды, ε_{Ag} – относительная комплексная проницаемость серебра, а f – объемная доля наночастиц Ag. Комплексная относительная диэлектрическая проницаемость серебра описывается как [13]

$$\varepsilon_{\text{Ag}}(\omega) = \varepsilon'_{\text{Ag}} - j\varepsilon''_{\text{Ag}} = \varepsilon'_{\text{Ag}} - j \frac{\sigma_{\text{Ag}}}{\omega\varepsilon_0}, \quad (2)$$

где ε'_{Ag} и $\varepsilon''_{\text{Ag}}$ – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости серебра, σ_{Ag} – объёмная электропроводимость серебра, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, а ω – рабочая частота.

3. Результаты и их обсуждение

На Рис.4а приведены зависимости измеренного коэффициента микроволнового отражения S_{11} для различных концентраций наночастиц Ag в растворе: (1) 0 мкг/л, (2) 12.5 мкг/л, (3) 25 мкг/л, (4) 37.5 мкг/л, (5) 50 мкг/л. Вызванные присутствием образца изменения величины S_{11} регистрировались на резонансной частоте системы (2.017 ГГц). Как ожидалось, S_{11} параметр зависел от концентрации наночастиц Ag в водном растворе. Измеренный S_{11} на резонансной частоте возрастал с увеличением концентрации Ag в растворе: –29.5 дБ для 0 мкг/л (т.е. ДИ вода) до –27.95 дБ при 50 мкг/л. Как видно на Рис.4б, отклик S_{11} монотонно возрастает с увеличением концентраций наночастиц Ag. Угол в линейной зависимости отклика S_{11} от концентраций наночастиц равен 0.03 дБ/(мкг/л). Измеренное разрешение системы равно 0.03 дБ, минимально обнаруженная концентрация разработанного сенсора равна 1 мкг/л.

Коэффициент отражения S_{11} сенсора для наночастицы Ag /ДИ вода также

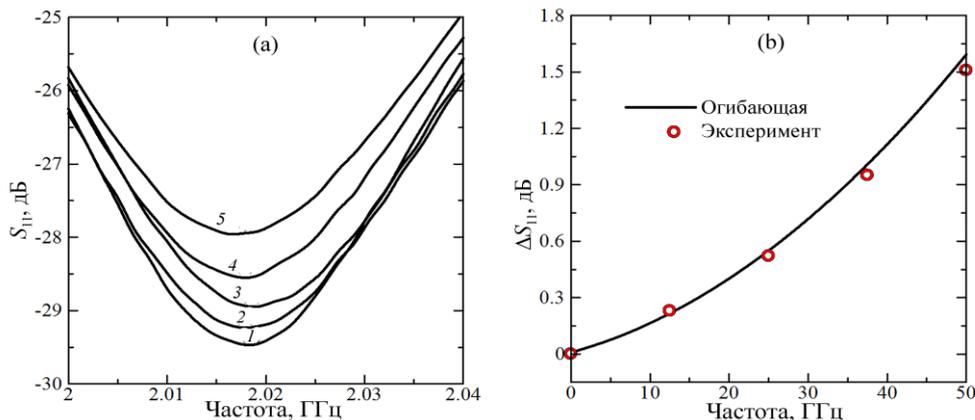


Рис.4. (а) Зависимости измеренного коэффициента микроволнового отражения S_{11} для ДИ воды и водного раствора наночастиц Ag с различными концентрациями в объёме 2 мл. (б) Зависимость измеренного микроволнового отклика от концентрации наночастиц Ag на резонансной частоте около 2 ГГц.

зависит от объёма и температуры раствора. На рис.5а показаны зависимости коэффициента микроволнового отражения S_{11} для объёмов образца (1) 0.5 мл, (2) 1 мл, (3) 1.5 мл. Концентрация наночастиц Ag в растворе поддерживалась равной – 50 мкг/л во всех случаях.

Как следует из Рис.5б, по мере увеличения объёма раствора наночастицы Ag/ДИ вода коэффициент отражения также увеличивается, а резонансная частота

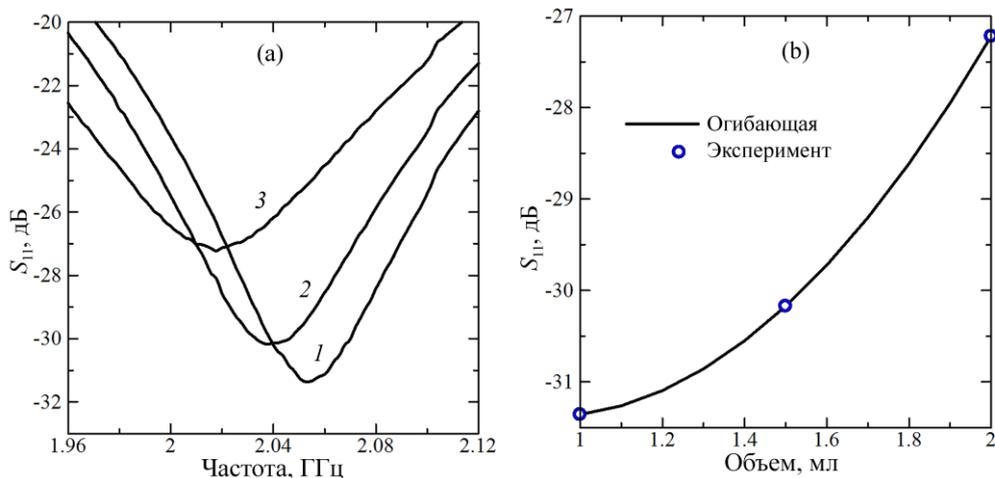


Рис.5. (а) Зависимости измеренного коэффициента микроволнового отражения S_{11} для образца с объемом (1) 0.5 мл, (2) 1 мл, (3) 1.5 мл. Концентрация наночастиц Ag 50 мкг/л. (б) Зависимость измеренного микроволнового отклика от объема образца на резонансной частоте около 2 ГГц.

смещается. Изменение коэффициента отражения S_{11} на объём найдено 4.84 дБ/мл, т.е. при изменении объёма раствора на 1 мл S_{11} увеличивается на 4.84 дБ. Решено дальнейшие измерения произвести при объеме 2 мл, так как в этом случае изменения отклика сенсора наибольшие.

На Рис.6 показаны зависимости минимумов измеренного коэффициента микроволнового отражения S_{11} от температуры для раствора с концентрацией наночастиц (1) Ag 0 мкг/л и (2) 50 мкг/л, соответственно, на резонансной частоте 2 ГГц. Объем образца 2 мл. Влияние температуры на S_{11} микроволнового сенсора незначительно при сравнительно низких температурах (до 36°C), в то время как при сравнительно высоких температурах (после 36°C) существенно возрастало, как показано на Рис.6. Угол наклона этой зависимости 0.12 дБ/°C против 0.03 дБ/°C (почти в 3.8 раз) в интервале 25–36°C и 0.54 дБ/°C против 0.45 дБ/°C (почти в 1.2 раз) в интервале 36–50°C для концентраций 0 мкг/л и 50 мкг/л соответственно.

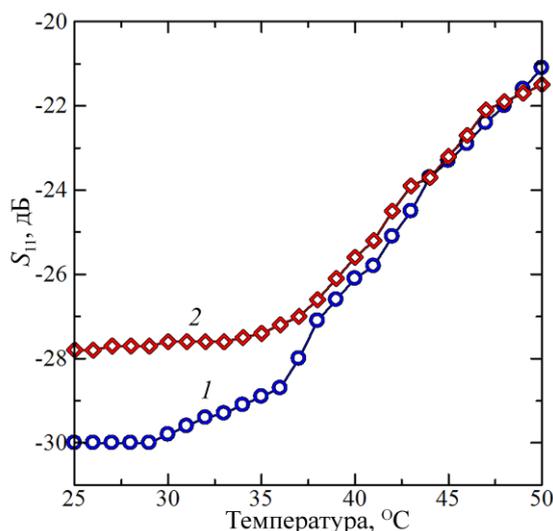


Рис.5. Зависимость измеренного минимума коэффициента микроволнового отражения от температуры образца на резонансной частоте около 2 ГГц для (1) ДИ воды и (2) раствора с 50 мкг/л концентрации наночастиц Ag.

Смещение измеренного сигнала микроволнового отражения S_{11} для различных образцов (от ДИ воды, до раствора наночастицы Ag с концентрацией 50 мкг/л) оказалось около 1.5 дБ (примерно в 1.2 раза или на 20%). Это соответствует изменению диэлектрической проницаемости образца $\Delta\epsilon = \epsilon_{eff} - \epsilon_w$ примерно 0.1 в соответствии с теорией линии передач [14]. Тем не менее, изменение диэлектрической проницаемости исключительно как результат смешивания по нашим оценкам порядка 10^{-8} согласно Ур. (1). Следовательно, изменение

измеренного сигнала не может быть вызвано изменениями в электромагнитных характеристиках смешанной среды (диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость, электропроводимость). С другой стороны, полное микроволновое отражение зависит также от размеров наночастиц и длины волны [12]. Но доля объема Ag в воде очень мала из-за крайне низких концентраций и размеров наночастиц Ag. Мы предполагаем, что сильный микроволновой отклик среды вызван структурными изменениями в воде из-за присутствия наночастиц Ag, которые, как коллоиды в воде, формируют в ней большие структурные зоны, чем её собственные размеры (наночастицы) близкие по размерам к длине волны. Поэтому микроволновое отражение значительно больше, чем было бы только из-за изменения эффективной диэлектрической восприимчивости вследствие смешивания. Вышеупомянутое подтверждается и тем, что измеренный микроволновой сигнал при различных образцах (0 мкг/л и 50 мкг/л) значительно различается при низких температурах $<36^{\circ}\text{C}$ и почти не меняется при $>36^{\circ}\text{C}$ (см. Рис.6), так как сформированные структуры разрушаются из-за возрастающей энергии флуктуаций наночастиц. Таким образом, причиной измеримого сдвига микроволнового сигнала является специфически текстурированная структура системы наночастиц Ag/ДИ вода.

4. Заключение

Разработан микроволновой полосковой резонансный сенсор на основе двойного квадратичного профиля для определения концентрации наночастиц Ag в водном растворе неинвазивным методом. Измеренная чувствительность сенсора (зависимость между микроволновым откликом и концентрацией наночастиц Ag) 0.03 дБ/(мкг/л) на частоте около 2 ГГц. Минимальная обнаружимая концентрация наночастиц Ag около 1 мкг/л для 2 мл объёма образца.

Мы предполагаем, что изменение микроволнового сигнала на 1.5 дБ обусловлено структурными изменениями в воде, вызванными присутствием наночастиц серебра.

Полученные результаты показали чувствительность разработанного микроволнового сенсора в применении к определению концентрации проводящих частиц в диэлектрических жидкостях.

Авторы выражают благодарность профессору Х.В. Неркараряну за полезные обсуждения и замечания.

Данная работа поддержана ГКН МОН РА в рамках исследовательского проекта #18Т-1С114.

ЛИТЕРАТУРА

1. **G. Gennarelli, S. Romeo, M.R. Scarfi, F. Soldovieri.** IEEE Sensors Journal, **13**, 1857 (2013).
2. **C. Bernou, D. Rebiere, J. Pistre.** Sensors and Actuators B: Chemical, **68**, 88 (2000).
3. **A. Babajanyan, J. Kim, S. Kim, K. Lee, B. Friedman.** Appl. Phys. Lett., **89**, 183504 (2006).
4. **H. Parsamyan, A. Babajanyan, Sh. Arakelyan, K. Lee.** Proceedings of the YSU, Physics & Mathematics, **52**, 144 (2018).
5. **H. Melikyan, E. Danielyan, S. Kim, J. Kim, A. Babajanyan, J. Lee, K. Lee, B. Friedman.** Medical Engineering & Physics, **34**, 299 (2012).
6. **M. Kanav, S. Garima, N. Manju, A. Sandeep.** Nanoscience & Nanotechnology-Asia, **6**, 82 (2016).
7. **S. Mritunjai, S. Shinjini, S. Gambhir.** Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, **3**, 115 (2008).
8. **P. Chen, M. Miah, M. Aschner.** Metals and Neurodegeneration, F1000Res., **5**, 366 (2016).
9. **J. Singh, W. Moore, F. Fattah, et al.** Head & Neck., **41**, E11 (2019).
10. **L. Odabashyan, A. Babajanyan, Zh. Baghdasaryan, B. Friedman, K. Lee.** Armenian Journal of Physics, **11**, 214 (2018).
11. **A.V. Markel.** J. Opt. Soc. Am. A, **33**, 1244 (2016).
12. **L.D. Landau, E.M. Lifshitz.** Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, London, 1960, p. 47 and pp. 303-304.
13. **M. Koledintseva, P. Rawa, R. Dubroff, J. Drewniak, K. Rozanov, B. Archambeault.** IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility, **1**, 169 (2005).
14. **D.M. Pozar.** Microwave Engineering, 4thed, John Wiley & Sons, 2012, pp. 28-35.

INVESTIGATION OF AG NANOPARTICLES / WATER SOLUTIONS BY MICROWAVE STRIPLINE SENSOR

T. ABRAHAMYAN, R. KHACHATRYAN, D. HAMBARYAN, B. HOVHANNISYAN,
B. MINASYAN, L. ODABASHYAN, A. BABAJANYAN

In this paper we developed a microwave stripline sensor based on the optimized double quadratic-shape design and measured Ag nanoparticles concentration in aqueous solutions by using a real-time microwave near-field electromagnetic interaction. S_{11} reflection parameter of the sensor at resonant frequencies was changed depend on Ag nanoparticles concentration in the aqueous solution. We could determine the Ag nanoparticles concentration in the 0–50 $\mu\text{g/l}$ concentration range at an operating frequency at about 2 GHz. The measured minimum detectible signal was 0.03 dB/ $(\mu\text{g/l})$ and the measured minimum detectable concentration was 1 $\mu\text{g/l}$. Electromagnetic response of these kind of systems was explained by structural changes of water due to Ag nanoparticles ablation. Because of low cost and easy fabrication process this system allows to develop chemical sensor for non-invasive monitoring of metal nanoparticles in liquid environments.