

ОБНАРУЖЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ МИКРОВОЛНОВОГО СЕНСОРА

Л. ОДАБАШЬЯН¹, Н. МАРГАРЯН¹, Г. ОГАНЯН¹, М. МАНВЕЛЯН¹,
Д. АМБАРЯН¹, Т. АБРААМЯН¹, Р. ХАЧАТРЯН², А. БАБАДЖАНИЯН^{1*}

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: barsen@ysu.am

(Поступила в редакцию 02 февраля 2020 г.)

Водный раствор с наночастицами железа исследован с помощью микроволнового полоскового сенсора на основе оптимизированного двойного квадратичного профиля. В результате электромагнитного взаимодействия между микроволнами и образцом, коэффициент отражения сенсора S_{11} , в ближнем поле в режиме реального времени изменяется в зависимости от концентрации наночастиц железа в водном растворе на резонансной частоте. В работе исследован отклик сенсора в диапазоне концентраций наночастиц железа от 0 до 20 мкг/л при рабочей частоте около 1.75 ГГц. Измеренный минимальный обнаруживаемый сигнал составил 0.035 дБ/(мкг/л), а сдвиг резонансной частоты – 0.25 МГц/(мкг/л), при этом измеренная минимальная обнаруживаемая концентрация составила 1.4 мкг/л и 0.2 мкг/л соответственно. Микроволновый отклик сенсорной системы может быть объяснен дополнительными структурными изменениями водных кластеров в результате абляции металлических наночастиц. Процесс разработки является доступным, точность измерения - высокая, следовательно, его можно применить в качестве физико-химического датчика для неинвазивного мониторинга наночастиц металлов в сложных жидкостях.

1. Введение

Стремительное ухудшение качества воды стало глобальной проблемой. Загрязнение воды критическая проблема во всем мире, а защита окружающей среды и устранение загрязнения воды вызывают особую озабоченность среди всех обитателей планеты [1,2]. Самые распространённые загрязнители воды в основном неорганические, такие как тяжелые металлы (металлы с атомными номерами больше 20), ионы мышьяка и органические, такие как моющие средства, пестициды, фармацевтические препараты и биоматериалы [3,4]. Загрязнение тяжелыми металлами стало серьезной проблемой для окружающей среды и общественного здравоохранения, поскольку накопление биоразлагаемых тяжелых металлов в организме человека может привести к серьезным заболеваниям. В

большинстве случаев применяются химические, физические и биологические стратегии для решения проблемы токсичных элементов, органических загрязнений и биоматериалов в воде [5,6].

Наночастицы металлов или оксидов металлов широко используются для удаления ионов тяжелых металлов в сточных водах. Благодаря своим уникальным свойствам наночастицы железа широко применяются при удалении тяжелых металлов из воды. Таким образом, определение концентрации наночастиц железа в водных растворах становится важной задачей [7].

Микроволновые резонансные датчики продемонстрировали высокую чувствительность для измерения концентрации в жидких растворах [8,9]. В данной работе мы исследовали определение концентрации наночастиц железа в водном растворе с разрешением около 1 мкг/л. В исследовании использована методика безконтактного электромагнитного взаимодействия ближнего поля в режиме реального времени, а эксперимент был реализован с помощью микрополоскового микроволнового датчика на основе двойного квадратичного профиля с резонансной частотой 1.75 ГГц. Квадратичная форма успешно использовалась для разработки образцов полосковых биосенсоров в наших предыдущих работах по измерению концентрации глюкозы [10], NaCl [11] и в исследованиях наночастиц Ag в водных растворах [12]. Результаты показывают, что предлагаемый микроволновый датчик характеризуется высокой точностью определения концентрации наночастиц железа в водном растворе, а данный метод применим для неразрушающего биофизического и химического зондирования.

2. Материалы и методы исследования

Обогащение деионизированной (ДИ) воды наночастицами железа проводилось методом лазерной абляции [12]. Исследуемое железо, погруженное в стеклянную кювету, заполненную ДИ водой, подвергалось облучению пучком Nd:YAG лазера, в результате чего раствор обогащался наночастицами железа. Более подробная информация об этой технике лазерной абляции приведена в работе [12], в которой использовалась та же процедура абляции для получения наночастиц серебра в воде.

На Рис. 1 показана схема измерительной установки. Процедура подготовки микроволнового датчика и используемые материалы являются такими же, как для датчика, использованного в работе [10] для неинвазивного зондирования водного раствора глюкозы.

Во время эксперимента мы поместили кварцевую кювету с раствором (то есть с тестируемым материалом (ТМ)) на датчик, а отклик (микроволновый коэффициент отражения S_{11}) был измерен векторным анализатором сетей (VNA: HP8753D). Мы исследовали концентрации наночастиц от 0 мкг/л (то есть ДИ

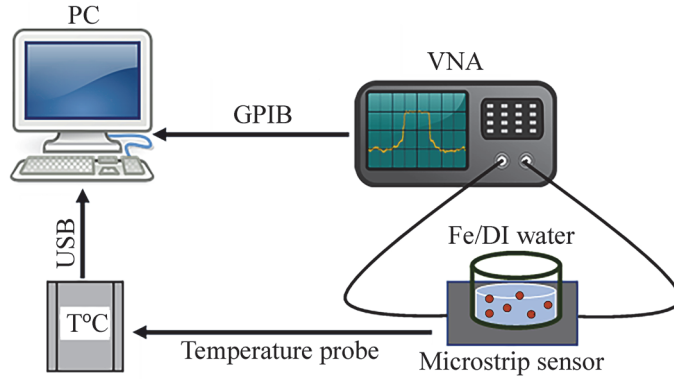


Рис.1. Схема экспериментальной установки.

вода – без наночастиц) до 20 мкг/л с интервалами 10 мкг/л. Объем раствора составлял 2 мл. Датчик температуры зафиксировал изменение температуры тестируемого материала во время измерения. Мы зарегистрировали изменения коэффициента отражения S_{11} , что является следствием изменения концентрации наночастиц железа в образце. Обратим внимание, что влияние пустой кварцевой кюветы на изменение импеданса системы было незначительным, и датчик был откалиброван с помощью деионизированной воды с минимумом $S_{11} = -28,5$ дБ при частоте около 1.75 ГГц. Время сбора данных при мониторинге в реальном времени составляло 0.2 секунды. Эксперименты проводились при температуре 25°C. Размеры образованных наночастиц железа были эмпирически оценены в диапазоне 50–500 нм.

Принцип действия предлагаемой системы основан на смещении коэффициента микроволнового отражения S_{11} (как по величине, так и по частоте) из-за изменений диэлектрической проницаемости и электропроводности ТМ. Замена образца вносит изменения в общий импеданс всей системы из-за изменения диэлектрической проницаемости и электрической проводимости ТМ (например, из-за изменения концентрации наночастиц в жидкости). Модель Максвелла-Гарнетта [13] описывает эффективную диэлектрическую проницаемость для диэлектрической среды содержащей проводящие частицы (металлы) следующим образом

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_d + \frac{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^n f_i (\epsilon_i - \epsilon_d) * \sum_{j=1}^3 \frac{\epsilon_d}{\epsilon_d + N_{ij} (\epsilon_i - \epsilon_d)}}{1 - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n f_i (\epsilon_i - \epsilon_d) * \sum_{j=1}^3 \frac{N_{ij}}{\epsilon_d + N_{ij} (\epsilon_i - \epsilon_d)}}, \quad (1)$$

где ϵ_d – относительная диэлектрическая проницаемость воды, ϵ_i – относительная диэлектрическая проницаемость включений рода i (наночастицы железа), f_i – объемная доля, занятая включениями рода i , N_{ij} – факторы деполяризации

включений рода i , а индекс $j = 1, 2, 3$ соответствует координатам X, Y, Z . В нашем исследовании включения представляют собой наночастицы железа, которые являются проводящими материалами. Комплексная относительная диэлектрическая проницаемость ТМ описывается как:

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon'_i - j\varepsilon''_i = \varepsilon'_i - j \frac{\sigma_i}{\omega \varepsilon_0}, \quad (2)$$

где ε'_i и ε''_i – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости ТМ, σ_i – объемная проводимость ТМ, ω – рабочая частота, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

3. Обсуждение результатов

На Рис.2а показана зависимость измеренного коэффициента микроволнового отражения S_{11} ТМ при различных концентрациях наночастиц железа в водном растворе: 0 мкг/л, 10 мкг/л и 20 мкг/л. При увеличении концентрации наночастиц железа наблюдались изменения микроволновой резонансной кривой. Как и ожидалось, изменения концентрации образца приводят к изменению коэффициента отражения S_{11} как по величине, так и по резонансной частоте. Как следует из Рис.2б, измеренный коэффициент отражения S_{11} возрастал на резонансной частоте (1.75 ГГц), когда концентрация наночастиц в ТМ была увеличена.

На Рис.2б показано, что резонансная частота сенсора также чувствительна к изменению концентрации наночастиц, а при увеличении концентрации наночастиц резонансная частота изменяется. Однозначно отслеживается связь между S_{11}

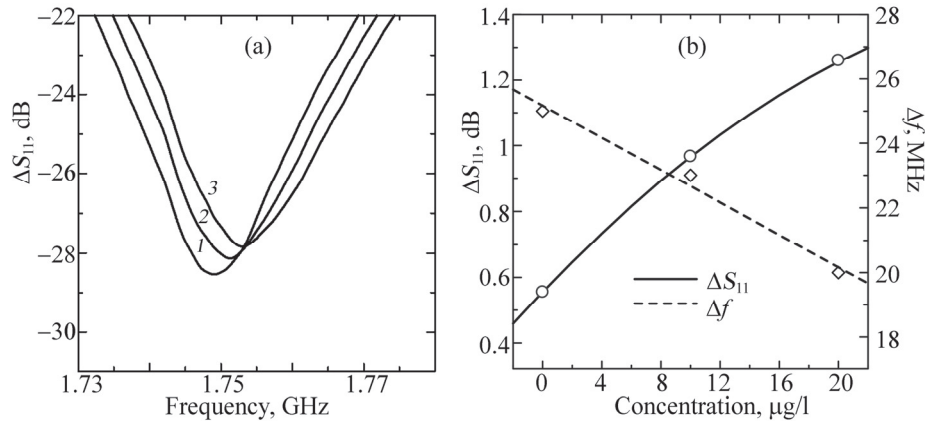


Рис.2. (а) Измеренный коэффициент микроволнового отражения S_{11} для 1 – ДИ воды и водного раствора наночастиц железа с концентрацией наночастиц 2 – 10 мкг/л, 3 – 20 мкг/л в ТМ объемом 2 мл. (б) Измеренная зависимость микроволнового отклика от концентрации наночастиц железа объемом ТМ 2 мл.

и концентрацией наночастиц, что имеет решающее значение для точной разработки сенсора. Тенденция S_{11} изменяется с углом наклона 0.0352 дБ/(мкг/л), в то время как резонансная частота изменяется с углом наклона 0.25 МГц/(мкг/л). Измеренная чувствительность системы составляет 0.05 дБ. Таким образом, минимальная определяемая датчиком концентрация составляет около 1.4 мкг/л и 0.2 мкг/л по измерениям ΔS_{11} и Δf , соответственно. Отметим, что эксперимент с пустой кюветой не играл никакой существенной роли, в то время как при кюветы с ТМ резонансная частота имела сдвиг около 25 МГц из-за сильного изменения полного импеданса всей системы, как показано на Рис.2а. В эксперименте референсный уровень сигнала (–28.54 дБ при 1.75 ГГц) был измерен, когда кювета была заполнена 2 мл ДИ водой.

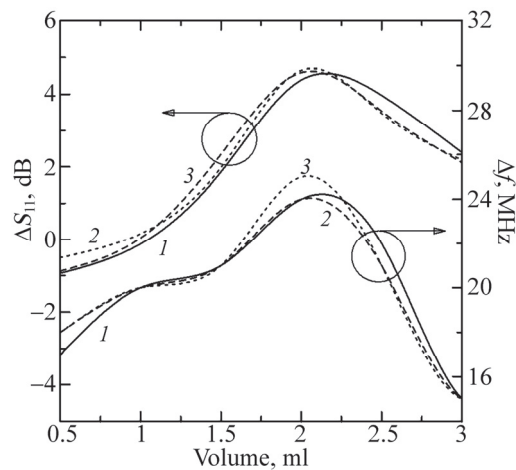


Рис.3. Измеренная зависимость микроволнового отклика сенсора от объема ТМ для различных концентраций наночастиц железа на резонансной частоте около 1.75 ГГц: 1 – ДИ вода, 2 – 10 мкг/л, 3 – 20 мкг/л.

Микроволновые параметры сенсора также зависят объема и температуры ТМ. На Рис.3 показана зависимость изменения коэффициента микроволнового отражения ΔS_{11} и смещения резонансной частоты Δf от объема ТМ при различных концентрациях наночастиц железа. Как следует из Рис.3, изменения являются самыми большими при ТМ объемом 2 мл для параметра S_{11} как по величине, так и по частоте. Было решено провести дальнейшие измерения ТМ объемом 2 мл, поскольку в этом случае изменения микроволнового отклика сенсора являются максимальными. На Рис.4 показана зависимость значения измеренного коэффициента микроволнового отражения S_{11} от температуры для различных образцов: (а) ДИ вода, (б) водный раствор Fe с концентрацией 20 мкг/л и (с) водный раствор Ag с концентрацией 20 мкг/л на резонансной частоте около 1.75 ГГц. Объем ТМ – 2 мл. Влияние температуры на S_{11} сенсора является незначительным при относительно низких температурах (до 36°C), а при относительно высоких темпера-

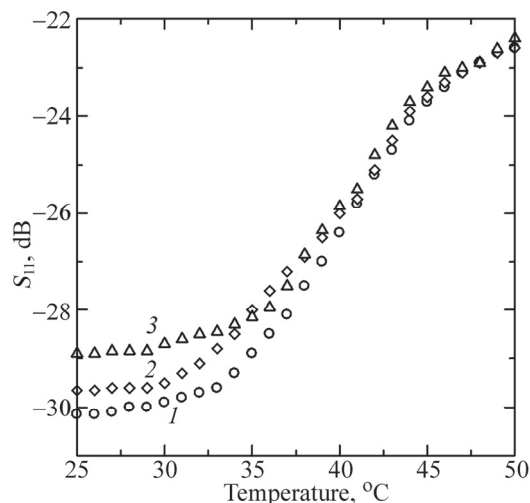


Рис.4. Зависимость коэффициент микроволнового отражения S_{11} от температуры ТМ для 1 – ДИ-воды, 2 – водного раствора Fe и 3 – водного раствора Ag на резонансной частоте около 1.75 ГГц. Объем образца – 2 мл, а концентрация наночастиц – 20 мкг/л как для Fe, так и для Ag.

турах (выше 36°C) резко увеличивается. Угол наклона этой зависимости составляет 0.13 дБ/°C, 0.08 дБ/°C, 0.17 дБ/°C (в среднем 0.13 дБ/°C) в интервале 25–36°C и 0.44 дБ/°C, 0.4 дБ/°C, 0.39 дБ/°C (в среднем 0.41 дБ/°C) в интервале 37–50°C для ДИ воды, Fe/ДИ водного раствора (20 мкг/л), Ag/ДИ водного раствора (20мкг/л) соответственно. Скорость роста 37–50°C примерно в 3.2 раза выше по сравнению с интервалом 25–36°C.

Сдвиг измеренного микроволнового отражения S_{11} для различных металлов составляет 0.5 дБ для Fe против 1.2 дБ для Ag при низких температурах (<27°C). Такое изменение возможно, если диэлектрическая проницаемость образца изменяется на $\Delta\epsilon_{\text{eff}} = 0.02$ для Fe или $\Delta\epsilon_{\text{eff}} = 0.05$ для Ag в соответствии с теорией передающих линий [14]. В то же время предполагаемое изменение диэлектрической проницаемости образца из-за наночастиц Fe или Ag составляет приблизительно 10^{-8} согласно уравнению (1). Следовательно, изменение измеренного сигнала не может быть вызвано простым аддитивным изменением эффективной проницаемости ТМ. Мы предполагаем, что измеряемый микроволновый отклик обусловлен структурными изменениями в воде, усиленными наночастицами металла. Дополнительно образовавшиеся кластеры близки по размерам к длине волны микроволнового воздействия. Этот факт подтверждается температурным поведением ТМ. Микроволновый сигнал для разных образцов существенно отличается при низких температурах меньше 36°C, и является почти одинаковым при температуре больше 36°C. С повышением температуры образующиеся структуры разрушаются и микроволновый сигнал становится

одинаковым даже для ДИ воды. Таким образом, микроволновый сигнал ТМ, вызванный кластерами размером порядка длины волны, дополнен металлическими наночастицами.

4. Заключение

В данной работе мы продемонстрировали микроволновый полосковый резонансный сенсор на основе двойного квадратичного профиля с целью определения концентрации наночастиц железа в водном растворе путём бесконтактного метода.

Микроволновый отклик датчика на изменение концентрации наночастиц железа в водном растворе составляет 0.035 дБ/(мкг/л) для S_{11} и 0.25 МГц/(мкг/л) для Δf . Минимальная определяемая концентрация наночастиц железа составляет около 1.4 мкг/л (по S_{11}) и 0.2 мкг/л (по Δf) для образца объемом 2 мл.

Мы полагаем, что микроволновый отклик исследуемого образца/сенсорной системы вызван кластерами воды размером порядка длины рабочей волны, усиленным присутствием наночастиц железа. Результаты исследования показали способность разработанного микроволнового сенсора служить в качестве биосенсора для мониторинга концентрации примесей и моющих средств в жидких средах.

Авторы выражают благодарность профессору Х.В. Неркаряну за продуктивные обсуждения и замечания.

Данная работа поддержана ГКН МОН РА в рамках исследовательского проекта #18T-1C114.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.I. Adejumo, O.A. Babatunde, P.O. Abimbola, A.-A. Tabitha, O.D. Adewumi, O. Toyin, Water Challenges of an Urbanizing World, BoD, 2018.
2. F.D. Owa. Mediterranean Journal of Social Sciences, **4**, 2039 (2013).
3. S. Sharma, A. Bhattacharya. Applied Water Science, **7**, 1043 (2017).
4. V. Rashmi, D. Pratima. Recent Research in Science and Technology, **52**, 98 (2013).
5. T.J. Arif, M. Azam, K. Siddiqui, A. Ali, I. Choi, Q.M. Rizwanul Haq. Int. J. Mol. Sci., **16**, 29592 (2015).
6. Sh. Rasalingam, R. Peng, R.T. Koodali. Journal of Nanomaterials, **2014**, 617405 (2014).
7. J. Yang, B. Hou, J. Wang, B. Tian, J. Bi, N. Wang, X. Li, X. Huang. Nanomaterials (Basel), **9**, 424 (2019).
8. G. Gennarelli, S. Romeo, M.R. Scarfi, F. Soldovieri. IEEE Sensors J., **13**, 1857 (2013).
9. L. Odabashyan, A. Babajanyan, Zh. Baghdasaryan, S. Kim, J. Kim, B. Friedman,

- J.-H. Lee, K. Lee.** MDPI Sensors, **19**, 5525 (2019).
10. **B. Hovhannisyan, D. Hambaryan, L. Odabashyan, A. Babajanyan.** Proceedings of the Yerevan State University: Physical and Mathematical Sciences, **53**, 132 (2019).
 11. **B.J. Minasyan, L.A. Odabashyan, Zh.A. Baghdasaryan, A.Zh. Babajanyan, K. Lee.** Proceedings of the Yerevan State University: Physical and Mathematical Sciences, **53**, 60 (2019).
 12. **T. Abrahamyan, R. Khachatryan, D. Hambaryan, B. Hovhannisyan, B. Minasyan, L. Odabashyan, A. Babajanyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **54**, 196 (2019).
 13. **A.V. Markel.** J. Opt. Soc. Am. A, **33**, 1244 (2016).
 14. **D.M. Pozar.** Microwave Engineering, 4th ed., John Wiley & Sons, 2012, pp. 28-35.

DETECTION OF IRON NANOPARTICLES IN AQUEOUS SOLUTIONS BY MICROWAVE SENSOR

L. ODABASHYAN, N. MARGARYAN, G. OHANYAN, M. MANVELYAN,
D. HAMBARYAN, T. ABRAHAMYAN, R. KHACHATRYAN, A. BABAJANYAN

The aqueous solution with iron nanoparticles investigated by a microwave stripline sensor based on the optimized double quadratic-shape design. Due to real-time near-field electromagnetic interaction between microwaves and sample S_{11} reflection coefficient of the sensor was changed depending on iron nanoparticles concentration in the aqueous solution at resonant frequency. In this work we examined the iron nanoparticles concentration in the 0–20 $\mu\text{g/l}$ concentration range at an operating frequency at about 1.7 GHz. The measured minimum detectable signal was 0.035 dB/ $(\mu\text{g/l})$ or and 0.25 MHz/ $(\mu\text{g/l})$ and the measured minimum detectable concentration was 1.4 $\mu\text{g/l}$ and 0.2 $\mu\text{g/l}$, respectively. The microwave response of sensor systems can be explained by the additional structural changes of water clusters due to the metal nanoparticles ablation. This implemented method has approachable development process and the accuracy of measurement is high, thus it can be applied as a physiochemical sensor for non-invasive monitoring of metal nanoparticles in complex liquids.