

УДК 536.5

*Гайдук Н. В., студентка, к.ф.-м.н. доц. Якунов А. В.
КНУ ім. Тараса Шевченка*

ВИКОРИСТАННЯ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА ДЛЯ БЕЗКОНТАКТНОГО КОНТРОЛЮ ТЕМПЕРАТУРИ В ПРОЦЕСІ МІКРОХВИЛЬОВОГО НАГРІВАННЯ

Анотація. Метод динамічної термометрії, заснований на температурній залежності деяких параметрів спектру флуоресценції, використовується для контролю температури при нагріванні рідких середовищ у мікрохвильовій печі. В якості термочутливого датчика застосовується розчин органічного барвника родаміну 6G. Вимірювання відносної інтенсивності флуоресценції не забезпечує достатньої точності відтворення температури, а при $t > 100$ °C взагалі не дозволяє контролювати температуру. Для водного розчину однаково зручними параметрами є пікова довжина хвилі та коефіцієнт асиметрії спектрального контуру. Для розчину гліцерину більш точним є вимірювання пікової довжини хвилі. Застосування зазначених параметрів спектру флуоресценції для контролю температури розчинів демонструє високу точність і відтворюваність температуро-часових профілів. Описана методика, окрім практичного використання у відповідних технологічних процесах, дає можливість вивчити динамічні зміни температури при мікрохвильовому опроміненні і може бути використана для реєстрації швидких процесів та контролю просторового розподілу температури.

Ключові слова: флуоресценція, органічний барвник, температурний сенсор, мікрохвилі.

ВСТУП

Мікрохвилями називають електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі у вакуумі від одного метра до одного міліметра. Мікрохвилі широко використовуються в різних технологічних процесах в електронній, харчовій, фармацевтичній та хімічній промисловості, де вони використовуються переважно для швидкого і контрольованого нагрівання [1]. Пряме вимірювання зміни температури в зоні опромінення є складною технічною проблемою. Високочутливі датчики температури (термопари, термістори тощо) створюють збурення в досліджуваних зразках і тим впливають на локальну температуру та характеристики теплопередачі в заданому місці.

У даній роботі для безконтактного вимірювання високої температури при швидкому нагріванні в мікрохвильовій печі використовувалися водні (до 100°C) та гліцеринові (до 300°C) розчини термочутливого органічного барвника родаміну 6G (R6G). Вимірювання проводили шляхом моніторингу трьох параметрів спектру флуоресценції, а саме: відносної інтенсивності, пікової довжини хвилі і коефіцієнта асиметрії спектральної смуги.

ТЕМПЕРАТУРО-ЗАЛЕЖНІ ПАРАМЕТРИ ФЛЮОРЕСЦЕНЦІЇ

Зазвичай, явище флуоресценції на якісному рівні пояснюють на класичній діаграмі Яблонського [3], з якої випливає проста кінетична схема перетворення енергії. Молекула в основному стані A^0 поглинає квант світла $h\nu_{abs}$ і переходить у збуджений стан A^* . Найбільш вірогідними є два сценарії подальшої трансформації енергії: (а) збуджена молекула повертається в основний стан з випромінюванням кванту енергії $h\nu_{emi}$ (радіаційний перехід), (б) збуджена молекула повертається до основного стану без випромінювання кванту енергії, але з виділенням відповідного тепла ΔQ (безвипромінювальний перехід). Обидва сценарії характеризуються ймовірностями k_r і k_n , відповідно. Типові параметри,

що використовуються для опису флуоресценції, часто залежать від температури [2].

Абсолютний квантовий вихід флуоресцентної молекули визначається відношенням кількості випромінених фотонів, до тих, що поглинулися:

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_n}; \quad (1)$$

Безпосередньо вимірювати абсолютний квантовий вихід флуоресценції складно. Зазвичай вимірюють відносну зміну квантового виходу (або інтенсивність флуоресценції) при зміні температури.

Довжина хвилі в максимумі спектру флуоресценції (пікова довжина хвилі) залежить від температури, а її зміщення з температурою називається термохромним зсувом. Термохромний ефект є наслідком сольватохромного ефекту - впливу розчинника на пікову довжину хвилі.

Форма спектральної смуги флуоресценції визначається електронними рівнями, що беруть участь в акті випромінювання, і взаємним розташуванням відповідних коливальних підрівнів. Зазвичай, навіть проста однокомпонентна смуга флуоресценції характеризується певною асиметрією:

$$\rho = \frac{\bar{\nu}_+ - \bar{\nu}_{\max}}{\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_-}; \quad (2)$$

де $\bar{\nu}_+$ і $\bar{\nu}_-$ хвильові числа високочастотних і низькочастотних точок на спектральній смузі, в яких інтенсивність дорівнює половині максимуму.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості флуоресцентного датчика використовували органічний барвник родамін 6G. Високий квантовий вихід дозволяє реєструвати миттєві флуоресцентні спектри розчинів R6G на низькодисперсійному спектрометрі з ПЗЗ-камерою.

Зразки готували з використанням аналітично чистих води і гліцерину. Концентрація барвника ($\sim 0,4$ г/л) відповідала оптимальному компромісу між квантовим виходом і чутливістю до температури.

Використовувалась оптична схема, типова для вимірювань флуоресценції розчинів із сильним поглинанням [3]. В якості джерела збудження використано напівпровідниковий лазер випромінювання з довжиною хвилі 405 нм і вихідною потужністю 60 мВт. Лазерний промінь фокусувався лінзою в усередині циліндричної скляної кювети (діаметр - 10 мм, висота - 50 мм) з розчином барвника. Сигнал флуоресценції фокусували на вхідну щілину низькодисперсійного монохроматора, у вихідній площині якого встановлювали матрицю ПЗЗ-камери. Кювету розташовували усередині масивного мідного нагрівача, який забезпечував швидке і майже рівномірне нагрівання з регульованою швидкістю $(0.5 \div 1)^\circ\text{C} / \text{s}$. Температуру розчину контролювали за допомогою мініатюрної термопари, встановленої поблизу області збудження.

Для мікрохвильового нагрівання кювету з розчином барвника поміщали всередину печі ($W \sim 600$ Вт) поблизу передньої стінки з захисною сіткою.

Спектри флуоресценції розчинів R6G реєстрували з інтервалом 0.5 секунди в діапазоні температур 20–100°C і 20–300°C для води і гліцерину, відповідно. Пакетна обробка кожного з набору спектрів дозволила виділити температурні залежності трьох спектральних параметрів: інтенсивності флуоресценції, пікової довжини хвилі і коефіцієнту асиметрії спектральної смуги.

Всі три спектральних параметри для водного розчину монотонно змінюються в залежності від температури. У всьому діапазоні (20÷100)°C найбільш чутливими до температурних змін виявляється відносна інтенсивність флуоресценції. Залежність відносної інтенсивності від температури апроксимується кубічним поліномом: $I_{\max} = 0.25 - 0.007 \cdot t + 2.75E-4 \cdot t^2 - 1.27E-6 \cdot t^3$.

Пікова довжина хвилі і коефіцієнт асиметрії майже лінійно залежать від температури: $\lambda_{\max}^{-1} = 0.799 + 0.002 \cdot t$ і $\rho = 0.371 + 0.006 \cdot t$, відповідно. Чутливість коефіцієнта асиметрії в три рази вище, але шум збільшується приблизно на ту ж саму величину. Для контролю температури водних розчинів ці два параметри можна вважати еквівалентними.

У випадку розчину гліцерину залежність відносної інтенсивності флуоресценції від температури має максимум близько 70°C. При більш високих температурах починає переважати температурне гасіння флуоресценції, інтенсивність якої швидко зменшується. Використання інтенсивності як контрольного параметра стає практично неможливим.

Пікова довжина хвилі і коефіцієнт асиметрії так само, як і у випадку водного розчину, лінійно залежать від температури: $\lambda_{\max}^{-1} = 1.01 + 7.75E-4 \cdot t$ та $\rho = 1.02 + 0.0014 \cdot t$. Однак співвідношення їх чутливості стає менше двох, а шум для коефіцієнта асиметрії зростає більш ніж утричі. Тому пікова довжина хвилі є оптимальним параметром для контролю температури гліцеринового розчину.

На Рис.1 зліва показано температурну динаміку водного розчину R6G при мікрохвильовому нагріванні в режимі “MED LOW” (робочий цикл ~ 0.2). Верхній графік (а) демонструє температуро-часовий профіль, реконструйований за допомогою відносної інтенсивності, а нижній (b) - коефіцієнта асиметрії.

Видно, що температуро-часові профілі відповідають один одному приблизно до 90°C. Профіль, побудований на основі відносної інтенсивності флуоресценції, дає набагато більш низький рівень шуму. Після 90°C контроль температури за цим параметром стає неможливим через швидке збільшення рівня шуму. Очевидно, що стохастизація інтенсивності вторинного пучка виникає за рахунок розсіювання світла на динамічних неоднорідностях водного розчину поблизу точки кипіння. У той же час профіль, відновлений за допомогою коефіцієнта асиметрії, дозволяє контролювати температуру зразка до 100°C без видимого підвищення рівня шуму.

На Рис.1 справа показано температурну динаміку гліцеринового розчину R6G при мікрохвильовому нагріванні в чотирьох режимах: (а) “LOW” (0.1), (b) “MED LOW” (0.2), (c) “MED” (0.45), (d) “MED HIGH” (0.75). Всі профілі реконструюються за допомогою калібрування пікової довжини хвилі.

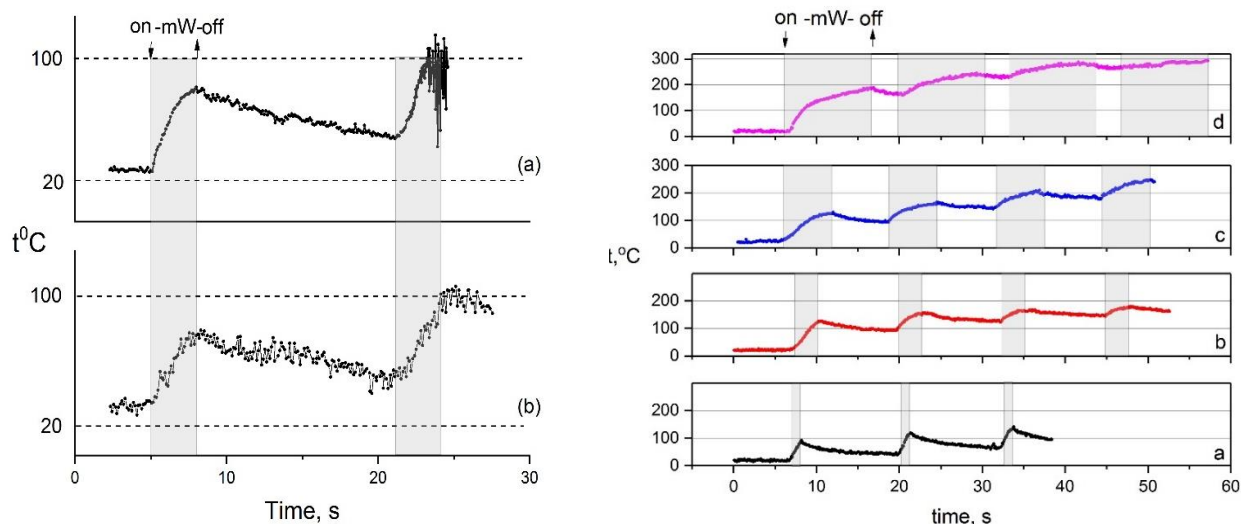


Рисунок 1. Температурна динаміка водного розчину (зліва) під дією мікрохвильового нагрівання, відтворена по відносній інтенсивності флуоресценції (a) та коефіцієнту асиметрії (b). Температурна динаміка гліцеринового розчину (справа) під дією мікрохвильового нагрівання у різних режимах, відтворена по піковій довжині хвилі

Видно, що в режимі (d) в четвертому циклі розчин гліцерину нагрівається до температури кипіння (290°C). Під час кипіння пікова довжина хвилі залишається незмінною при низьких рівнях шуму, що дає можливість контролювати температуру з високою точністю, наприклад, в технології мікрохвильової хімії.

ВИСНОВКИ

Представлено динамічну термометрію, засновану на вимірюванні параметрів спектру флуоресценції, яка дозволяє контролювати зміни температури в рідких середовищах, під час мікрохвильового нагрівання. Описана методика, окрім очевидного практичного застосування у відповідних технологіях, дає можливість глибше вивчити фізико-хімічні процеси під час мікрохвильового опромінення і може бути використана для реєстрації швидких процесів, контролю просторового розподілу температури та виявлення можливих аномалій.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Bekal, A., A.M. Hebbale, and M. Srinath. Review on Material Processing Through Microwave Energy. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. IOP Publishing.
- [2] Jianfeng Lou, et al., Fluorescence-based thermometry: principles and applications. Reviews in Analytical Chemistry, 1999. **18**(4): p. 235-284.
- [3] Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy. 2006: Springer US, New York.