

POLI(DIMETIL-SZILOXÁN) ANYAGÚ MIKROFLUIDIKAI ESZKÖZÖK OPTIKAI ÉS LÉZER ABLÁCIÓS JELLEMZŐINEK VIZSGÁLATA

**Metzinger Anikó¹, Palicskó Krisztián¹, Nagy Andrea², Gáspár Attila²,
Márton Zsuzsanna³, Galbács Gábor^{1*}**

¹*Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged*

²*Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen*

³*Pécsi Tudományegyetem, Fizikai Intézet, Pécs*

**e-mail: galbx@chem.u-szeged.hu*

BEVEZETÉS

A poli(dimetil-sziloxán), másnéven PDMS elasztomer víztiszta, rugalmas, kémiailag nagymértékben inert, jó szorpciós képességekkel bíró, elektromosan szigetelő, viszonylag olcsón előállítható anyag [1]. PDMS anyagú eszközöket számos műszaki területen és az analitikai kémiában is elterjedten alkalmaznak. Az anyag egyik analitikai alkalmazási területe mikrofluidikai eszközök készítése, amelyekkel folyadékminták kis térfogatának mintaelőkészítése, automatikus elemzése valósítható meg (pl. lab-on-a-chip, LOC) [2-3]. Az ide vonatkozó, irodalomban leírt munkákban a mikroszkópos vagy spektroszkópiai megfigyelést/detektálást mindig a látható tartományban végzik. A jelen bemutatóban ismertetésre kerülő munkánk során azt vizsgáltuk meg, hogy a látható spektrumtartományon kívül milyen optikai jellemzőkkel rendelkezik a PDMS anyag, illetve hogyan viselkedik impulzusszerű, intenzív lézerfényvel való megvilágítás (abláció) során. Vizsgálataink előkísérleteknek tekinthetők azon kutatásaink számára, amelyben folyadékminták lézer indukált plazma spektroszkópiai (LIBS) elemzésére tervezünk mikrofluidikai eszközöket készíteni.

ANYAGOK, ESZKÖZÖK ÉS MÓDSZEREK

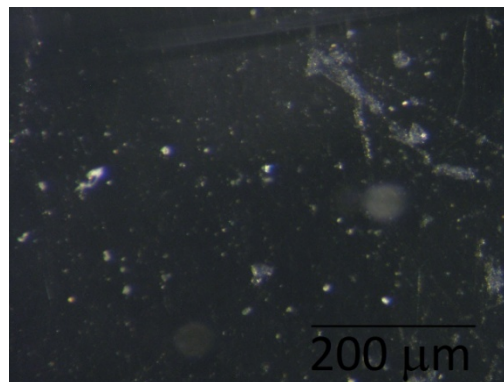
A PDMS eszközök készítése a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén zajlott, ahol LOC eszközök készítésével és használatával kapcsolatos analitikai kutatásokkal már évek óta foglalkoznak. A PDMS előállítására a Sylgard 184 (Dow Chemicals) keveréket használtuk. Az elasztomer megszilárdulása előtt egy ultrahangos fürdő (Branson B2510) segítségével buborékokmentesítést is végeztünk és az anyag felszínét analitikai tisztaságú metanollal mostuk le.

Az optikai és lézer indukált plazma spektroszkópiai kísérleteket a Szegedi Tudományegyetemen végeztük. Az UV-Vis-NIR spektrofotometriás méréseket egy Thermo Helios Alpha készüléken történtek, a mikroszkópos megfigyeléseket két, digitális kamerával és változatos megvilágítási opciókkal felszerelt fénymikroszkóppal (Olympus SZ X7, illetve Optika BL600-TiFL) végeztük. A LIBS méréseket egy általunk fejlesztett, száloptikás spektrométerrel végeztük. A LIBS műszer jellemzőiről publikációinkban és a Vándorgyűlésen korábbi előadásainkban is már többször beszámoltunk, ezért itt csak annyit említünk meg, hogy az egy 1055 nm hullámhosszúságon emittáló, kb. 10 mJ energiájú, szabályozható számú és kb. 10 ns hosszúságú impulzusokat kibocsátó lézer fényforrást

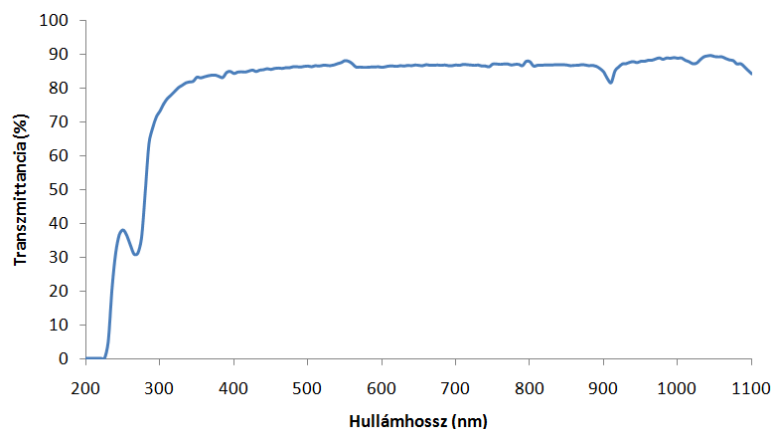
(Nd:GGG, Technoorg-Linda) alkalmaz és a mikroplazmát egy UV-Vis száloptikás CCD spektrométer segítségével figyeljük meg (AvaSpec 2048FT, Avantes) a 198 – 888 nm hullámhossz tartományban [4].

OPTIKAI KÍSÉRLETEK

Optikai célú felhasználás esetén a PDMS készítése során a tapasztalat szerint nagy figyelmet kell fordítani arra, hogy az elasztomer gázbuborékoktól (gázzárványoktól) és portól a lehető legnagyobb mértékben mentes állapotban állítódjon elő. A buborékmentesítést vákuumozással, illetve szonikálással lehet elvégezni, mielőtt a polimer "megszilárdul". A PDMS jó szorpciós képessége, amit pl. a mintaelőkészítésben, elválasztástechnikában gyakran kihasználnak, az optikai kísérletek során általában hátrányként jelentkezik, ugyanis a polimer a készítés és tárolás alatt, a laboratóriumi környezetben már viszonylag rövid idő alatt is nagy mennyiségű porszemcse adszorpciójára képes, ami a buborékokhoz hasonlóan az anyag transzmisszióját csökkenti. Ezek a tökéletlenségek mikroszkóp alatt könnyen megfigyelhetők, amint azt az alábbi mikroszkópos felvétel is illusztrálja.



A PDMS vizuálisan nagymértékben átlátszó anyag. A PDMS LIBS célú felhasználása során azonban az UV (atomspektrometriai vonalak detektálása) és NIR tartományban (az ablációt/plazmakeltést végző lézer hullámhossza) is jó transzmisszióval kell rendelkeznie. Az 1055 nm környékén mérhető abszorpció alacsony értéke különösen fontos a tervezett alkalmazás számára, ugyanis ezen a hullámhosszon már egy kismértékű abszorpció is igen jelentősen lecsökkentheti a PDMS eszköz élettartamát. Az alábbi grafikon egy hiba- és szennyeződésmentes PDMS réteg transzmissziós spektrumát mutatja be (levegővel szemben). Látható, hogy az elasztomer igen jó transzmissziós jellemzőkkel rendelkezik; a 320-1100 nm tartományban 80-85% a transzmissziója.



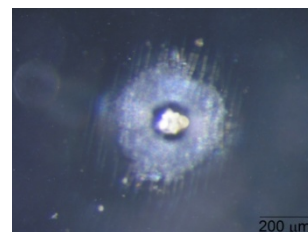
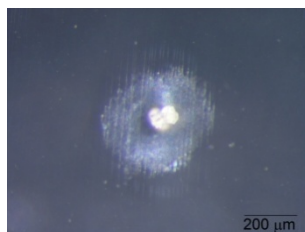
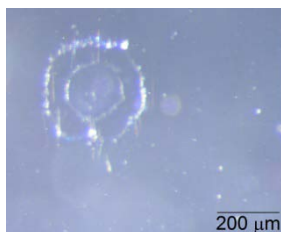
ABLÁCIÓS KÍSÉRLETEK

Megvizsgáltuk, hogy a PDMS mennyire roncsolódik fókuszálatlan, illetve fókuszált lézer fénynyaláb hatására. A PDMS alapanyagot többféle impulzussorozattal világitottuk meg LIBS berendezésünkben, a polimerben bekövetkező változásokat pedig mikroszkóp segítségével dokumentáltuk.

Az első kísérletsorozatban fókuszálatlan nyalábbal próbálkoztunk és a PDMS mintát nem mozgatva megfigyeltük a bekövetkező változásokat. A lövések számát ötösével emeltük. A lövések hatására egyik esetben sem tudtunk érdemi különbséget tenni a "kezeletlen" és a "kezelt" PDMS között. Ez is azt bizonyítja, hogy a PDMS anyaga valóban igen kevéssé abszorbeál a lézerfény hullámhosszán.

Ezt követően egy olyan kísérletsorozatot is elvégeztünk, amikor a lövésenkénti impulzusok számát növeltük. Ez amiatt tér el az előző esettől, mert az impulzussorozatbeli fényimpulzusok egymást 10-20 μs időtávolságban követték, ami az impulzusok által előidézett változást (pl. kismértékű felmelegedés) felerősítő hatás lehet. Az egyes lövések között pár másodperc szünetet tartottunk. A tapasztalat szerint három lövésig továbbra sem volt észlelhető károsodás a PDMS anyagban, azonban a negyedik lövéstől kezdődően már jól észlelhető volt a roncsolódás. Minél több lövést végeztünk, annál nagyobb volt a károsodás.

A fókuszált nyalábbal való kísérletezésnél a fókusztávolságot egy fémlemez céltárgy segítségével állapítottuk meg; a beállítás során azt a lencse-minta távolságot kerestük, amelynél az ablációs kráter a lehető legkisebbnek mutatkozott. A várakozásnak megfelelően a PDMS roncsolódásának mértéke fókuszált nyalábnál már egyetlen lövés hatására is detektálható volt, és a lövések számával egyre növekedett a "kráter", illetve a roncsolódás által érintett terület mérete. Az alábbi ábrákon az is megfigyelhető, hogy a károsodás nem csak a lézernyaláb fókuszfoltjának közelítő területén (kb. 100 μm), hanem annál nagyobb, mintegy kb. 400-450 μm átmérőjű területen következik be. A lövések számának növekedésével az érintett terület mérete érdemben nem változik, de a károsodás jellege változik és mértéke nő. Egy lövés és egy impulzus hatására koncentrikus gyűrűk formájában jelentkezik a károsodás, kráter nem figyelhető meg. Tíz egyimpulzusos lövés (10LI1F) hatására már határozott kráterképződés zajlik le (átmérő kb. 80-100 μm), amely kráter mérete csak igen kevéssé nő további tíz lézerimpulzus hatására (20LI1F). A kráter körül ugyanakkor 400-450 μm átmérőjű területen a PDMS anyag átlátszatlanná (fényt szóróvá) vált, ami a struktúra széttöredezésének, buborékosodásának köszönhető. A felület megemelkedése nem volt jellemző. Egy további, érdekes változás a PDMS anyagának "vonalkázódása" (egymástól néhány tíz μm távolságra megjelenő, közel párhuzamos vonalak megjelenése), mégpedig a kráterkörnyéki roncsolódott 400-450 μm átmérőjűnél nagyobb területen (kb. 600 μm átmérő). Úgy gondoljuk, hogy a roncsolódásos változások nagyobbik része a fókuszfoltban keletkező nyomás lökeshullám mechanikai hatásának, kisebb része a fényabszorpció hőhatásának tulajdonítható.



Többimpulzusos lövések alkalmazásakor a károsodás még nagyobb mértékű volt (ezeket a képeket itt hely hiányában nem tudjuk bemutatni). Az első lövésnél (tehát 5, egymást 10-20 μ s követési idővel követő impulzusnál) is már jól kivehető az ablációs kráter (kb. 80-100 μ m átmérő) és annak környezetében a sérülések (további kb. 100-150 μ m körsáv). A lövések számának növelésével a roncsolódás mértéke növekedett; mind a kráter átmérője, mind a körülötte elhelyezkedő gyűrű szélessége nőtt. 6 x 5 impulzus esetén a kráter átmérője kb. 150 μ m, a gyűrű szélessége 200-250 μ m. Érdekesség, hogy a többimpulzusos esetben összességében az ablációs károsodás alakja, megjelenése eltért az egyimpulzusos esettől; itt "vonalkázódást" egyáltalán nem figyeltünk meg, azonban a gyűrű szerkezete viszont mintha magasabbrendű tengelyes szimmetriát mutatna (4-6 szimmetria tengely) és a szemcsézettség is nagyobb mértékű (finomabb szemcsékre "törik" a PDMS anyaga).

ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleteink alapján összességében megállapítható, hogy a PDMS anyaga megfelelő lehet lézer indukált plazma spektrometriai kísérletek elvégzésére, különösen, ha egyszeres impulzusokból álló lézer ablációt alkalmazunk. Ilyenkor a polimer 1-5 ismételt lövést is kibír jelentős károsodás nélkül. Ezt olyan kísérletekben is teszteltük, amikor az abláció során mikrofluidikai csatornában perisztaltikus pumpával folyadékot áramoltattunk; a folyadék néhány lézerimpulzus után sem szívárgott ki a csatornából. Mindezen túl, mikrofluidikai csatornában való méréskor a chip (vagy a lézernyaláb) a lövések között pár milliméterrel elmozdítva akár több ablációs kísérlet is elvégezhető egyetlen csatornán.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton is köszönik a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047 pályázat keretében kapott pénzügyi támogatást. Köszönjük Fintor Krisztián (SZTE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék) szíves segítségét is egyes fénymikroszkópos felvételek elkészítésénél.

- [1] M.P. Stevens: Polymer chemistry, an introduction, *Oxford University Press*, 1999.
- [2] P.C.H. Li: Microfluidic Lab-on-a Chip for Chemical and Biological Analysis and Discovery, *Taylor & Francis*, 2006.
- [3] A. Gáspár, M. E. Piyasena, F. A. Gomez, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7906-7909.
- [4] N. Jedlinszki: Többimpulzusos lézer indukált plazmák jellemzése és atomspektroszkópiai alkalmazása, PhD értekezés, SZTE, 2011.