

(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00744**

(22) Data de depozit: **18/11/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. **5/2022**

(71) Solicitant:
• **NANO PRO START MC S.R.L.**,
STR.MITROPOLIT ANTIM IVIREANU NR.40,
PITEȘTI, AG, RO

(72) Inventatori:
• **DOROBANȚU DOREL**, *ALEEA TERASEI*
NR. 2, BL. E1, SC. 3, AP. 48, SECTORUL 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **JDERU ALEXANDRU-ALIN**, *STR.*
TINERETULUI NR. 2, ET. 8, AP. 74, SAT
DUDU, CHIAJNA, IF, RO;

• **ZIEGLER DOMINIK**, *DORFSTRASSE 48,*
CH-6454, FLUELEN, CH;
• **ENACHESCU MARIAN**, *STR.URANUS,*
NR.98, BL.U8, SC.D, AP.79, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:
STRENC SOLUTIONS FOR INNOVATION
S.R.L., STR.LUJERULUI NR.6, BL.100,
SC.B, ET.3, AP.56, SECTOR 6, BUCUREȘTI

(54) **METODĂ DE MĂSURARE ȘI DISPOZITIV DE TIP SENZOR
PENTRU DETECȚIA CHIMICĂ CU AJUTORUL FIBRELOR
OPTICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv și o metodă de detecție a unor substanțe chimice. Dispozitivul de tip senzor, conform invenției, are la bază o fibră optică de telecomunicații standard, care constă dintr-un miez de sticlă (1), un înveliș de protecție (2) al miezului, un înveliș de acoperire, care face parte din cablul care poartă fibra optică (3), și un înveliș de reacoperire format dintr-un strat de material inteligent (II) aplicat pe anumite zone cu dimensiunile stabilite astfel încât, la expunerea la o substanță chimică (I), stratul de acoperire inteligent al fibrei optice se dilată/contractă dacă molecula sa poate difuza în matricea materialului inteligent (II). Metoda, conform invenției, se bazează pe detecția stresului distribuit și interpretarea dilatării/contractării stratului de acoperire cu material inteligent al fibrei optice care tensionează axial miezul de sticlă, prin utilizarea reflectometriei optice în domeniu de

frecvență (OFDR) sau prin analiza domeniului de timp optic (BOTDA), măsurându-se astfel indirect prezența substanțelor chimice.

Revendicări: 5

Figuri: 5

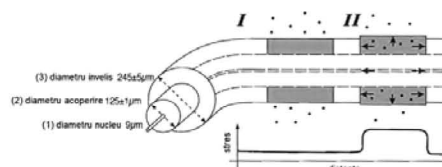
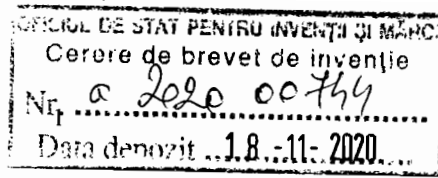


Fig. 2





Metoda de măsură și dispozitiv de tip senzor pentru detecția chimică cu ajutorul fibrelor optice

Invenția se referă la o nouă metodă și dispozitivul aferent de detecție a unor substanțe chimice specifice prin interpretarea comportamentului dinamic al învelișului cu material inteligent al unei fibre optice în contact cu diferite medii externe.

Datorită rezistenței extrem de bune în condiții de exploatare extremă, senzorii cu fibră optică au cunoscut o evoluție deosebită fiind utilizați chiar și în condiții vitrege de mediu.

Detecția distribuției stresului în fibrele optice și-a găsit aplicații în monitorizarea rețelelor de comunicații, monitorizarea sănătății structurale (procesul de implementare a unei strategii de detectare și caracterizare a daunelor pentru structuri de inginerie), detectarea formei, monitorizarea liniilor de transmisie prin conducte și electricitate sau detectarea intruziunilor pentru aplicații de securitate perimetrală [1], [2].

Tehnica de senzorializare distribuită care utilizează fibre optice uzuale de telecomunicații deschide o nouă dimensiune a aplicațiilor care includ detectarea scurgerilor de lichide, monitorizarea calității apei și sistemele de gestionare a deșeurilor.

În majoritatea tehnicilor de detectare chimică, lumina părăsește fibra optică pentru a interacționa cu un element sensibil chimic.

De asemenea, soluțiile cunoscute de detectare chimică a fibrelor optice [3], [4], au la baza sondarea mediului chimic doar la capătul fibrei optice sau în câteva locații discrete în care lumina este ghidată în mod intenționat într-un element de detectare.

Soluțiile de acest tip au dezavantajul ca intervalele de detectare pe fibrele optice sunt relativ scurte și în plus utilizarea de senzori diferiți este extrem de costisitoare și practic imposibilă. Problema tehnică rezolvată de prezenta invenție constă în interpretarea stresului local indus în fibra optică și realizarea unei implementări în domenii precum monitorizarea calității apei, detectarea scurgerilor de lichide și sistemele de gestionare a deșeurilor.

Soluția tehnică conform invenției se bazează pe introducerea într-un anumit mediu a unei fibre optice al cărui miez de sticlă are aplicat un înveliș de acoperire format dintr-un strat de material inteligent, aplicat în locul învelișului standard al fibrei, de-a lungul fibrei, pe zone cu dimensiunile stabilite.

La expunerea acestor zone ale fibrei la o substanță chimică cu o anumită concentrație, stratul de acoperire cu material inteligent al fibrei optice se umflă, ceea ce înseamnă că vom avea o

schimbare de volum a stratului de material inteligent aplicat care se poate produce radial și axial. Acest comportament este detectat și măsurat folosind metode de detectare a stresului distribuit și interpretat cu ajutorul unui program software care permite afisarea evoluției stresului cu timpul pentru diferite segmente de-a lungul unei fibre.

Folosim detectarea stresului distribuit în fibra optică pentru a examina dinamica modificărilor fizice ale stratului de acoperire cu material inteligent realizat pe o regiune determinată de-a lungul unei fibre optice de referință.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- costuri reduse de implementare
- este ușor de implementat;
- poate fi utilizată pentru măsurători în orice tip de medii fluide și diferite medii gazoase;
- prin utilizarea detectării distribuite, mai multe tipuri de fibre cu acoperire de diverse materiale inteligente pot fi atașate între ele pentru a construi un cadru de senzori, și deoarece fiecare senzor reacționează diferit la substanțele chimice, se poate face o amprentare a invelisului materialului inteligent.

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei in legatura si cu figurile 1..5 care reprezinta:

Fig.1- Detectia de catre receptor a intensitatii luminii împrăștiată prin scanarea luminii care urmează să vină de la sondă, principiul BOTDA;

Fig.2- Ilustrarea detecției chimice a fibrelor optice cu o fibră de telecomunicații standard singlemode;

Fig. 3- Configurarea schematică a unui sistem OFDR standard;

Fig. 4- Montajul dezvoltat pentru detectia diferitelor substante chimice;

Fig. 5- Exemplu de experiment a) Configurare experimentală. b) Răspunsul detectat la deformarea stratului de material inteligent aplicat pe fibra optică în zona de referință.

In Fig.1 este prezentata schema functionala a unui sistem BOTDA, unde un Laser de pompa este trimis printr-un capat al fibrei optice si un alt laser de proba este trimis din celalalt capat al acesteia. Interactiunea dintre acestea in interiorul fibrei optice este directionat prin Laserul incident catre Receptor. Pentru procesarea informatiilor obtinute sunt necesare o serie de fitari Gausiene, iar acestea sunt aplicate pe un anumit interval.

In Fig. 3 este prezentata schema functionala a unui sistem OFDR, unde un laser este impartit printr-un cuplaj optic cu raport de 50:50 intr-un brat de referinta si un brat de test. Bratul de

referinta va returna lumina laser nealterata cu ajutorul unei oglinzi. Iar bratul de test contine fibra utilizata pe post de senzor. Semnalele sunt mai apoi combinate si trimise catre detector.

Dispozitivul de tip senzor pentru detectia chimica cu ajutorul fibrelor optice are la baza o fibra optica de telecomunicatii standard, care, asa cum este reprezentat in Fig. 2, consta dintr-un miez de sticla (1) care constituie nucleul fibrei, un strat de acoperire pentru protectia miezului de sticla (2) si un invelis de acoperire care face parte din cablul care poarta fibra optica (3). Pentru realizarea unui senzor, se indeparteaza pe o portiune, pe o anumita zona cu dimensiuni stabilite, de ex 3-5 cm, invelisul cablului fibrei (3) expunand stratul de acoperire (2) sau se poate alege sa se expuna chiar si miezul de sticla al fibrei (1).

Secțiunea transversală arată diametrul miezului de sticlă (1), placarea sticlei (2) și învelișul de acoperire care face parte din cablul care poarta fibra optica (3). Pe langa acestea este ilustrata si o portiune unde a fost indepartat invelisul cablului fibrei (3) expunand stratul de acoperire (2). Pe portiunea expusa se realizeaza o reacoperire a stratului de acoperire pentru protectia miezului de sticla (2), in general, pana la nivelul invelisul de acoperire care face parte din cablul care poarta fibra optica (3). Aceasta reacoperire a stratului de acoperire pentru protectia miezului de sticla (2) se face cu un material inteligent, polimeric sau nu. Punctele din Fig. 2 ilustreaza un analit (I) care difuzeaza in stratul de reacoperire a fibrei, in materialul inteligent depus, pe cand in sectiunea urmatoare se poate vedea cum analitul a difuzat (II) in materialul inteligent depus si, astfel, pe masura ce acest strat se dilata/umfla sau se contracta, aplica tensiune mecanica/stres pe stratul de acoperire pentru protectia miezului de sticla (2) si pe miezul fibrei (1). In situatia in care este direct expus miezul fibrei (1), materialul inteligent depus direct pe (1), sub actiunea analitului, se dilata/umfla sau se contracta, aplicand tensiune mecanica/stres direct pe miezului de sticla al fibrei (1).

La expunerea la o substanta chimica (I), stratul de acoperire cu material inteligent al fibrei optice se dilata/contracta dupa ce molecula de analit a difuzat in matricea materialului inteligent (II).

De exemplu dilatarea/umflarea stratului de acoperire cu material inteligent inseamna ca vom avea o schimbare de volum a stratului de material inteligent aplicat care, asa cum este ilustrat, se poate produce radial si axial. Dilatarea/umflarea axiala va induce o deformare a stratului de acoperire si a miezului fibrei, care poate fi detectata folosind metode de detectare a stresului distribuit.

Concentratia diferitelor substante chimice, a analizilor, poate fi detectata in raporturi procentuale.

Deoarece în configurația conform invenției nu se pierde lumină, mii de astfel de senzori integrați pot fi implementați de-a lungul aceleiași linii de fibră optică iar citirea simultană a acestora poate confirma sau nu prezența unor substanțe chimice în zona/regiunea supusă analizei.

Metoda detecției chimice conform invenției se bazează pe interpretarea dilatarei/contractării stratului de material inteligent care reacopera fibra optica care tensionează axial miezul fibrei de sticlă. Tehnici bine stabilite de detectare a stresului distribuit, cum ar fi reflectometria optică în domeniu de frecvență (OFDR – Fig. 3) sau analiza domeniului de timp optic Brillouin (BOTDA – Fig. 1), pot fi utilizate pentru a detecta modificările locale ale tensiunii de-a lungul fibrei optice și astfel este măsurată indirect prezența substanțelor chimice, a analiților.

Avem în consecință o transducție a substanței chimice în tensiune pe fibra optică, fără ca lumina să interacționeze niciodată direct cu senzorul chimic. Acest lucru permite intervale de detectare mult mai lungi, cum ar fi 100 km sau mai mult, deoarece prin această metodă nu se pierde lumină. Mai mult, permite utilizarea mai multor senzori diferiți, deoarece metoda poate fi într-adevăr distribuită de-a lungul fibrei. Citirea simultană a mai multor senzori integrați pe parcursul aceleiași fibre optice mărește fiabilitatea și reduce incertitudinea de măsurare a dispozitivului.

Deși capabil să funcționeze în diferite domenii de activitate, cum ar fi monitorizarea mediului, analiza alimentelor, agricultura sau securitatea perimetrală, dispozitivul senzor chimic propus poate fi utilizat pentru monitorizarea calității apei sau pentru diagnosticarea medicală. Mai mult, metoda se poate utiliza fără restricții în domeniul instalațiilor cu rază mai mare de acțiune.

Detectarea stresului în fibra optică exploatează fenomenul de împrăștiere a luminii în fibrele optice pentru a monitoriza perturbațiile mecanice, schimbările de temperatură sau tensiunea în fibră. Spre deosebire de rețelele de fibră Bragg, care furnizează informații doar din locațiile senzorilor discreți, detectarea stresului distribuit în fibra optică colectează informații pe toată lungimea fibrei.

Conform figurii 1 receptorul detectează intensitatea luminii împrăștiată prin scanarea luminii care urmează să vină de la sondă. Vârful de frecvență arată magnitudinea tensiunii / temperaturii, în timp ce locația poate fi calculată din timpul dus-întors (10).

Măsurătorile stresului distribuit în fibrele optice se pot face în domeniul timpului sau al frecvenței. În reflectometria domeniului de timp, este transmis un impuls laser scurt în fibra optică iar lumina retrodifuzată este analizată pe măsură ce pulsul se propagă de-a lungul

fibre. Întârzierea, adică timpul necesar pentru revenirea luminii retroîmprăștiată, determină locația evenimentelor de împrăștiere care se produc pe parcursul fibrei optice de referință.

Analiza domeniului de timp optic Brillouin (BOTDA) [5], [6] se bazează pe împrăștierea luminii de către o undă acustică datorită unei interacțiuni neelastice cu fononii acustici [7].

Factorul limitativ de detectare pe bază de Brillouin este intensitatea extrem de scăzută a luminii împrăștiată și cea mai mare rezoluție spațială de aproximativ 1m. Aceste limitări pot fi depășite prin tehnici de domeniu de frecvență, cum ar fi reflectometria domeniului de frecvență optică (OFDR).

O metodă OFDR coerentă utilizează un laser cu lungime de undă cu frecvență variabilă cuplat într-un interferometru. Acest semnal de interferență conține informații referitoare la locația precisă și amploarea evenimentelor reflectorizante de-a lungul lungimii fibrei supuse testului. Pentru a extrage aceste informații, se efectuează o serie de transformate Fourier pe semnalul de interferență. Odată ce coeficientul de reflexie complex este obținut în domeniul frecvenței, reflectivitatea în funcție de lungime este obținută prin intermediul transformatei Fourier.

Pentru mai multe detalii despre implementare a se vedea referințele [8], [9].

O configurație schematică standard al unei sistem OFDR este prezentată în figura nr. 3. Această configurație utilizează o sursă laser reglabilă (TLS), un cuplaj 3dB, un detector foto, un card de achiziție de date (DAQ) și două ramuri de fibră optică.

Metoda OFDR coerent permite măsurători practice de temperatură distribuită robuste cu rezoluție spațială sub-milimetrică peste zeci până la sute de metri de fibră cu o rezoluție de temperatură sub un Kelvin.

„Amprenta digitală” spectrală a retrodifuzării Rayleigh poate fi considerată ca o slabă rețea Bragg cu perioadă variabilă aleatoriu. Modificările spațierii efective ale liniei și indicelui de refracție schimbă lungimea de undă rezonantă a rețelei. Spectrul modelului de retrodifuzare Rayleigh răspunde în același mod: modificările indicelui de refracție sau ale lungimii fizice schimbă spectrul reflectat în frecvență.

Au fost realizate mai multe teste pentru a verifica răspunsul dispozitivului, respectiv a senzorilor realizați de-a lungul fibrei optice de referință la diferite concentrații de substanțe chimice.

A fost studiat răspunsul din punct de vedere al sensibilității senzorilor cu fibră optică la diferiți alcoolii, precum și diferite hidrocarburi. Aceasta include n-alcani, precum și hidrocarburi mai frecvent utilizate, cum ar fi benzina sau uleiul de floarea soarelui. Folosind

o configurație experimentală cu trei băi de expunere a fibrei optice, am expus simultan fibrele acoperite diferit la trei lichide și am monitorizat acumularea de stress în fibră.

Pentru a testa răspunsul la deformarea (umflarea) fibrei optice în diferite soluții, a fost realizată o configurație simplă pentru a expune parțial fibra în trei băi cu soluții a căror concentrație a fost succesiv modificată (a se vedea Fig. 5 a). Acest lucru ne-a permis să măsurăm simultan răspunsul chimic la trei solvenți diferiți (etanolul, acetona și alcoolul izopropilic) într-un singur experiment, prin scufundarea fibrei optice a dispozitivului în trei băi cu solvenți iar răspunsul la deformarea de umflare locală este monitorizat folosind un interogator OFDR. În Fig. 5 b se prezintă răspunsul la deformarea (umflarea) stratului de material inteligent aplicat pe fibra optică în zona de referință pentru diferite concentrații de etanol, alcool izopropilic (IPA) și acetonă în apă. Zonele expuse cu o lungime de aproximativ 25 cm arată o acumulare crescută a deformării de umflare odată cu creșterea concentrației de solvenți organici. Așa după cum s-a specificat și anterior, atunci când sunt distribuite mai multe fibre diferite acestea pot fi utilizate ca un tablou de senzori multiplexați.

Prin utilizarea unor fibre optice diferite, precum și prin schimbarea structurii material inteligent de acoperire a fibrei de sticlă pe zonele special create de-a lungul fibrei optice acoperite se obțin senzori multiplexați, adică matrici de senzori.

În acest caz, nu numai un răspuns al sensorului, dar răspunsul dintr-o multitudine de senzori este considerat ca a identificat o substanță chimică țintă. Aceasta este o metodă obișnuită în abordările în care se implementează un „nas” artificial unde diferiți senzori ce răspund individual diferit, sunt folosiți pentru a discrimina mirosurile.

Pentru a analiza datele, a fost dezvoltat un program software care permite afișarea evoluției stresului cu timpul pentru diferite segmente de-a lungul unei fibrei optice.

Referințe bibliografice

1. Lee B. Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*. 2003;9: 57–79. doi:10.1016/S1068-5200(02)00527-8;
2. Bao X, Chen L. Recent progress in distributed fiber optic sensors. *Sensors Basel Sensors*. 2012;12: 8601–8639. doi:10.3390/s120708601;
3. Jderu A, Enachescu M, Ziegler D. Mass flow monitoring by distributed fiber optical temperature sensing. *Sensors Basel Sensors*. 2019;19. doi:10.3390/s19194151;
4. Rivero P, Goicoechea J, Arregui F. Optical fiber sensors based on polymeric sensitive coatings. *Polymers (Basel)*. 2018;10: 280. doi:10.3390/polym10030280;
5. Horiguchi T, Tateda M. Optical-fiber-attenuation investigation using stimulated Brillouin scattering between a pulse and a continuous wave. *Opt Lett*. 1989;14: 408.

- doi:10.1364/OL.14.000408
6. Kurashima T, Horiguchi T, Tateda M. Distributed-temperature sensing using stimulated Brillouin scattering in optical silica fibers. *Opt Lett*. 1990;15: 1038. doi:10.1364/OL.15.001038
 7. Bao X, Dhliwayo J, Heron N, Webb DJ, Jackson DA. Experimental and theoretical studies on a distributed temperature sensor based on Brillouin scattering. *J Lightwave Technol*. 1995;13: 1340–1348. doi:10.1109/50.400678;
 8. Kreger ST, Gifford DK, Froggatt ME, Soller BJ, Wolfe MS. High Resolution Distributed Strain or Temperature Measurements in Single- and Multi-Mode Fiber Using Swept-Wavelength Interferometry. *Optical Fiber Sensors*. Washington, D.C.: OSA; 2006. p. ThE42. doi:10.1364/OFS.2006.ThE42;
 9. Gifford DK, Kreger ST, Sang AK, Froggatt ME, Duncan RG, Wolfe MS, et al. Swept-wavelength interferometric interrogation of fiber Rayleigh scatter for distributed sensing applications. In: Udd E, editor. *Fiber Optic Sensors and Applications V*. SPIE; 2007. p. 67700F. doi:10.1117/12.734931
 10. <https://www.neubrex.com/img/technology/kouseido/001.jpg>

REVENDICARI

1. Dispozitiv de tip senzor pentru detecția chimică cu ajutorul fibrelor optice care are la baza o fibră optică de telecomunicații standard, caracterizat prin aceea ca este alcatuit dintr-un miez de sticlă (1), un înveliș de protecție al acestuia (2), un înveliș de acoperire care face parte din cablul care poartă fibra optică (3) și un înveliș de reacoperire format dintr-un strat de material inteligent (II) aplicat pe anumite zone cu dimensiunile stabilite astfel încât la expunerea la o substanță chimică (I), stratul de acoperire cu material inteligent al fibrei optice se dilata/contracta dacă molecula sa poate difuza în matricea material inteligent (II), dilatarea/contractarea stratului de acoperire cu material inteligent conducând la o schimbare de volum a stratului de material inteligent aplicat care se produce radial și axial iar dilatarea/contractarea axială induce o deformare a stratului de acoperire și a miezului fibrei, care poate fi detectată folosind metode de detectare a stresului distribuit.
2. Dispozitiv de tip senzor pentru detecția chimică cu ajutorul fibrelor optice conform revendicării 1 caracterizat prin aceea ca de-a lungul aceleiași linii de fibră optică pot fi distribuiți mai mulți senzori diferiți integrați, iar citirea simultană a acestora poate confirma sau nu prezența unor substanțe chimice în zona/regiunea supusă analizei.
3. Metoda pentru detecția chimică cu ajutorul fibrelor optice utilizând dispozitivul de tip senzor de la revendicarea 1 caracterizată prin aceea ca se bazează pe detecția stresului distribuit și interpretarea dilatării/contractării stratului de acoperire cu material inteligent al fibrei optice care tensionează axial miezul fibrei de sticlă, prin utilizarea reflectometriei optice în domeniu de frecvență (OFDR) sau prin analiza domeniului de timp optic Brillouin (BOTDA), și astfel este măsurată indirect prezența substanțelor chimice.
4. Metoda pentru detecția chimică cu ajutorul fibrelor optice conform revendicării 3 caracterizată prin aceea ca se bazează pe o transducție a substanței chimice în tensiune pe fibra optică, fără ca lumina să parasească fibra și fără deci să interacționeze niciodată direct cu senzorul chimic și permitând astfel intervale de detectare mult mai lungi, de peste 100 km.
5. Metoda pentru detecția chimică cu ajutorul fibrelor optice conform revendicării 3 caracterizată prin aceea ca detecția stresului distribuit în fibra optică colectează informații pe toată lungimea fibrei, permitând astfel utilizarea mai multor senzori

diferiți, iar citirea simultană a mai multor senzori integrați pe parcursul aceleiași fibre optice mărește fiabilitatea și reduce incertitudinea de măsurare.

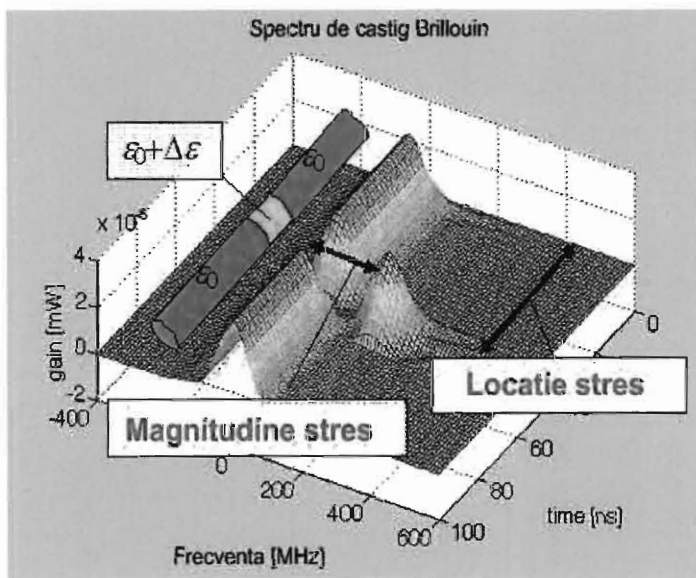
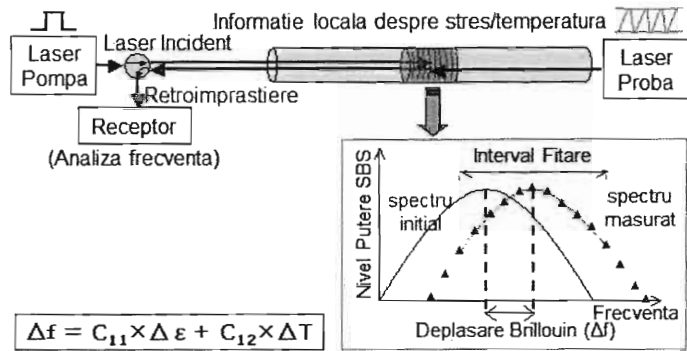


Fig.1

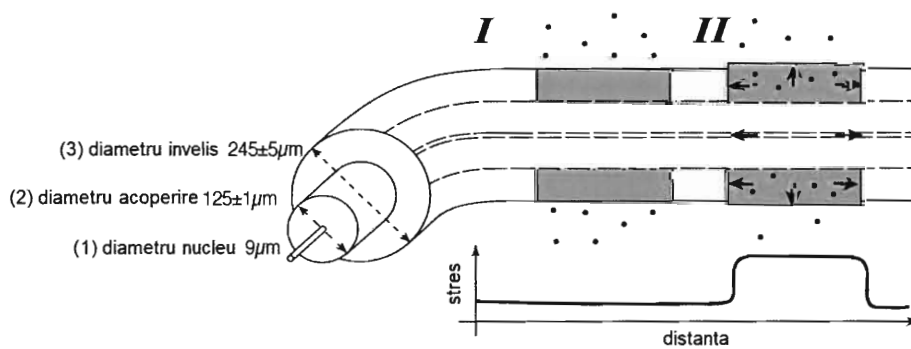


Fig.2

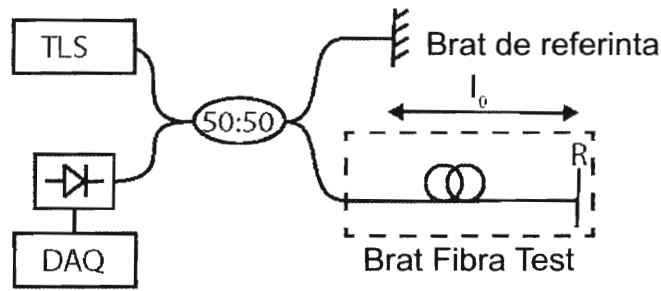


Fig.3

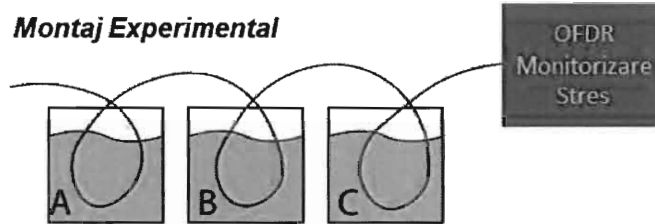


Fig.4

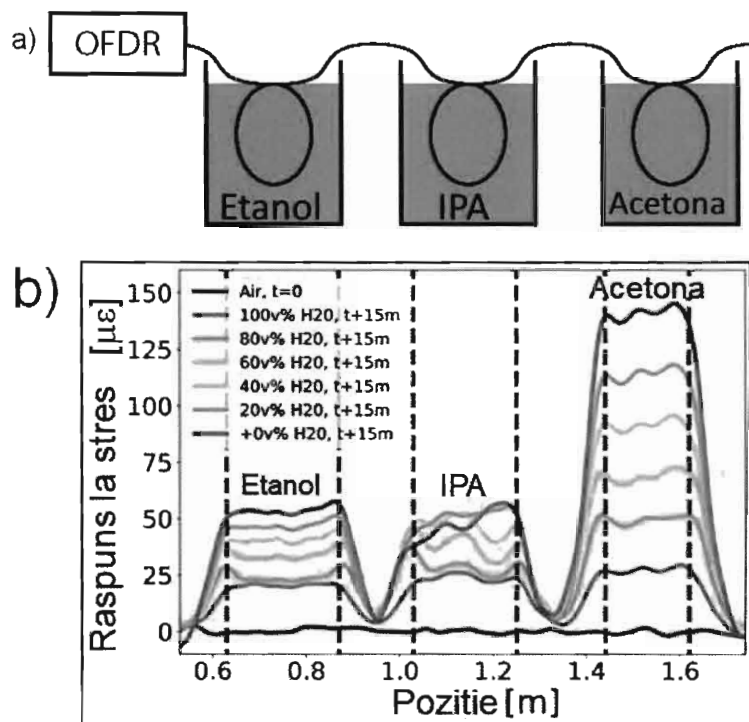


Fig.5