

文章编号 1004-924X(2012)11-2411-05

光纤 O₂ 敏感探头的制备与性能测试

赵恩铭*, 雒莘梓, 苑立波, 杨元元, 彭利荣, 杨兴华
(哈尔滨工程大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:通过对多孔光纤修饰 Ru 配合物掺杂的敏感膜,制备了一种 O₂ 光纤传感探头。该探头结构基于简单的多孔光纤,内部设有贯穿的微孔道作为敏感材料的载体以及微传感池,在微孔道内完成传感过程。通过沉积凝胶膜修饰敏感层,即将含有 [Ru(dpp)₃]²⁺ 的溶胶直接吸入光纤内部,在光纤微孔阵列中形成高分子敏感膜。传感过程基于荧光淬灭原理,由于 O₂ 对敏感膜中的 [Ru(dpp)₃]²⁺ 具有强烈的荧光淬灭作用,传感探头对于不同浓度的 O₂ 表现不同的荧光强度。实验结果表明,设计的探头对于 0~100% 浓度的 O₂ 呈线性响应,灵敏度 I₀/I₁₀₀ 值为 9.4,探头在 50 ms 内即可做出快速响应。实验还显示,实验值与真值的误差小于 3%,常压下的检测分辨率可以达到 2%。

关键词:多孔光纤;O₂ 敏感探头;光学传感;醋酸纤维素

中图分类号:TN253 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20122011.2411

Preparation and performance testing of fiber-optic O₂ sensitive probe

ZHAO En-ming*, LUO Shen-zi, YUAN Li-bo, YANG Yuan-yuan, PENG Li-rong, YANG Xing-hua

(College of Science, Harbin University of Engineering, Harbin 150001, China)

* Corresponding author, E-mail: zhaoenming@hrbeu.edu.cn

Abstract: An oxygen optical sensing probe was fabricated by modifying the sensitive film doped with Ru compounds in a holy optical fiber. The structure of this probe was based on the simple holy optical fiber with internal microchannel structure throughout the whole fiber, in which the microchannel structure could be used as a carrier of sensitive materials and a micro-sensing pool and the sensing process was finished in it. The sensing film was deposited in the optical fiber by inhaling the cellulose solution containing [Ru(dpp)₃]²⁺ directly. Furthermore, the sensing process was based on fluorescence quenching process. As the oxygen could strongly quench the fluorescence of [Ru(dpp)₃]²⁺ in the sensitive film, the sensing probe could exhibit different fluorescence intensities for different oxygen concentrations. The experimental results show that the designed probe responses to the oxygen in linearity for a full concentration range of 0~100%, and the ratio of I₀/I₁₀₀ (where I₀ and I₁₀₀ respectively represent the fluorescence intensities of the optrode exposed to 100% N₂ and 100% O₂) is 9.4. Simultaneously, the probe can make a quick response within 50 ms. The experiment also show that the error between experimental value and real value is less than 3% and the resolution can be 2% in a normal pressure.

Key words: holy optical fiber; oxygen sensitive probe; optical sensing; cellulose acetate

收稿日期:2012-06-14;修订日期:2012-07-18.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61007053);教育部博士点基金资助项目(No. 20092304120022)

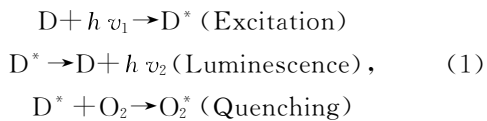
1 引言

众所周知, O_2 对人类来说是一种不可或缺的气体^[1], 它在很多化学和生物反应中扮演着反应物或者生成物的重要角色。 O_2 检测在临床分析、环境检测、食品、化学工业、生物技术、药品和腐蚀控制等方面应用广泛^[2-5], 目前已经报道了多种 O_2 探测的方法, 例如, 滴定法、光声法、电化学法、化学荧光法以及电极法。 尽管这些方法可以提供合理、精确的测量结果, 但是仍存在一定缺点, 例如方法过于复杂, 传感仪器形体过大等, 这限制了其广泛应用。

基于荧光淬灭原理的传感器具有选择性良好、灵敏度高、响应快速、抗电磁干扰等优点^[6-7], 目前已广泛应用于离子检测、识别检测、中性分子识别检测、荧光标记、影像和污染气体检测等方面。 本文研制了一种基于荧光淬灭原理的多孔光纤 O_2 传感探头。 与传统的光纤 O_2 探头不同, 这种探头是通过在多孔光纤内部修饰 O_2 指示剂实现传感的。

2 响应机制

Ru 配合物(结构如图 1)在激发光照射下发出荧光, 有 O_2 存在时的光催化化学反应如式(1)所示:



其中, D 和 D^* 分别代表 Ru 配合物的基态和激发态, $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 分别代表激发光和荧光^[8]。 可以通过荧光强度的波动来实现 O_2 传感, Ru 配合物的荧光淬灭行为对 O_2 有很好的选择性。 荧光淬灭由 Stern-Volmer 关系表示^[9]:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV}[Q], \quad (2)$$

其中, I_0 和 I 分别代表有 O_2 和无 O_2 条件下的荧光强度, τ_0 和 τ 分别代表有 O_2 和无 O_2 条件下荧光的寿命。 Q 是淬灭剂的浓度, K_{SV} 是 Stern-Volmer 淬灭常数。 当荧光淬灭为动态时, 荧光寿命和强度与 O_2 浓度有关, I_0/I 值或 τ_0/τ 值与 O_2 浓度呈线性变化, 其斜率为 K_{sv} 。

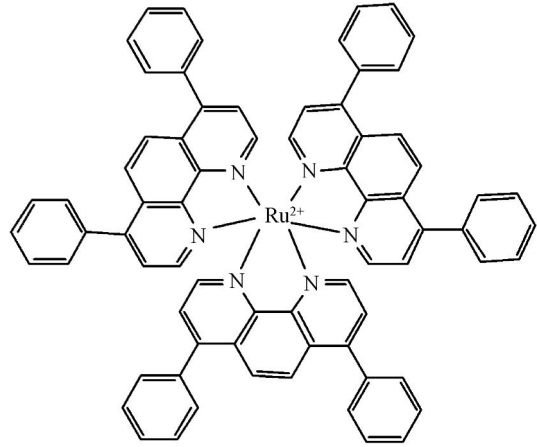


图 1 钌配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of Ru complex

3 O_2 传感探头的制备

量取 1.7 ml 正硅酸乙酯 (TEOS) (7.6 mmol) 和 1.7 ml Octyl-triEOS (5.4 mmol) 以及 3.5 ml 乙醇加入 20 ml 圆底烧杯中, 然后加入 0.6 ml 的 HCl (0.5 mol/L), 放入磁子并进行密封。 将封好的烧杯置于通风橱, 然后搅拌 2 h 直至溶液呈现均匀相, 静止 1 h 冷却。 最后加入约 1.0 mg tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II) chloride [$Ru(dpp)_3Cl_2$], 继续搅拌溶液至黏稠, 荧光物质逐渐进入到溶胶溶液中继续搅拌 3 h。

本文采用的微结构光纤 (Microstructured optical fiber, MOF) 具有 18 个微孔 (如图 2), 光纤直径约为 900 μm , 孔的直径约为 95 μm 。 修饰之前用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液清洗光纤内部孔洞, 增强内壁表面的吸附力。 然后, 在一定的压强条件下直接将溶胶前躯体吸入孔洞中完成敏感膜的修饰, 敏感膜的厚度可以通过控制吸入次数调整。 然后, 将探头在室温下陈化处理 48 h。 最后, 将光纤的两端切除, 剩余约 2 cm 长作为传感探头。

4 O_2 传感探头的表征及性能测试

4.1 测试光路搭建

实验测试装置如图 2 所示。 为了提高敏感性, 避免光源对荧光的影响, 激发光源垂直照射于

传感探头。指示剂分子被激发后荧光通过倏逝场进入光纤介质。为实现高效荧光耦合,在探头末端连接一个带尾纤的梯度折射率(GRIN)棒,并且与探头同轴放置。O₂样品通过纯 O₂和高纯 N₂混合得到,并通过小气室进入到光纤内部。通过流量计控制 O₂和 N₂流量,以不断调节气体的浓度。在测试中气体的流速约为 1 L/min。

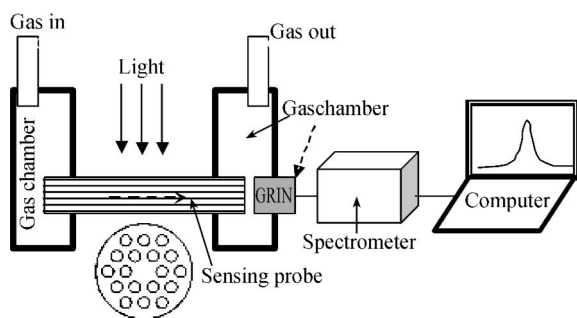


图 2 测试装置示意图

Fig. 2 Diagram of experimental equipment

4.2 传感探头的性能测试

通过测试 [Ru(dpp)₃]²⁺-Gel 膜的吸收图谱发现其在 462 nm 处存在一个吸收带。此吸收带与蓝色发光二极管(LED)在 460 nm 的中心波长相对应,并且 LED 的发射峰正好处于 [Ru(dpp)₃]²⁺的吸收带内。由此本文选择大功率的蓝色 LED (2 W)作为激发光源,以保证充分的激发效率。

[Ru(dpp)₃]²⁺-Gel-MOF 传感探头在无 O₂条件下的荧光光谱曲线显示其主要发射峰位于 603 nm 处。实验表明:传感探头的响应情况和膜的通透性有关,当成膜溶液是纯凝胶时,探头几乎没有响应;当 O₂进入时荧光强度只有轻微的改变;而当成膜溶液中加入 Octyl-triEOS 后,探头的响应特性显著提高。

为深入研究探头的响应特性,在 O₂浓度为 0~100%时对响应波长处荧光强度进行了测试,对应的曲线如图 3 所示。结果表明,该 [Ru(dpp)₃]²⁺修饰的探头呈现出高的敏感性,探头的 I₀/I 的值约为 9.4。对于 O₂探测来说,敏感性与探头微孔中的 O₂扩散系数有关,这表明 Octyl-triEOS-Gel 结构具有良好的通透性。此外,在 O₂浓度为 0~100%时,[Ru(dpp)₃]²⁺-Gel-MOF 探头具有最好的线性度。可以得到一个线性回归方

程 $y=1.276 2+0.083 1 x$,相关系数为 0.997 0。

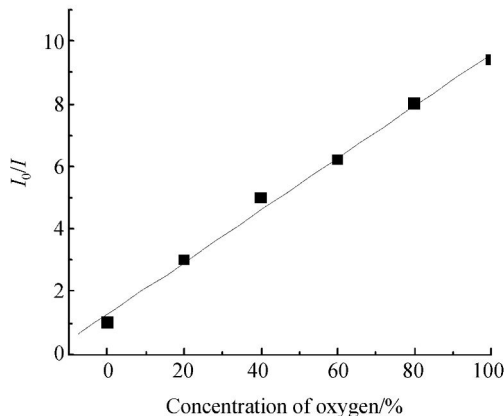


图 3 [Ru(dpp)₃]²⁺-Gel-MOF 探头响应曲线

Fig. 3 Responds curve of [Ru(dpp)₃]²⁺-Gel-MOF probe

响应讯号的可重复性也是传感探头的重要的参数。图 4 展示了在 100 % N₂、空气、100 % O₂条件下 [Ru(dpp)₃]²⁺-Gel-MOF 探头的响应特性,从图中可以发现响应是可逆的。探头由 100%N₂接触 100 %O₂时,探头淬灭率达到 90%的响应时间小于 50 ms。荧光光谱的最大峰值和最小峰值都保持恒定,具有良好的重复性。经过反复实验,发现实验值与真值之间的误差可以控制在 3%以内,常压下检测系统可以分辨 2%的氧气浓度变化。

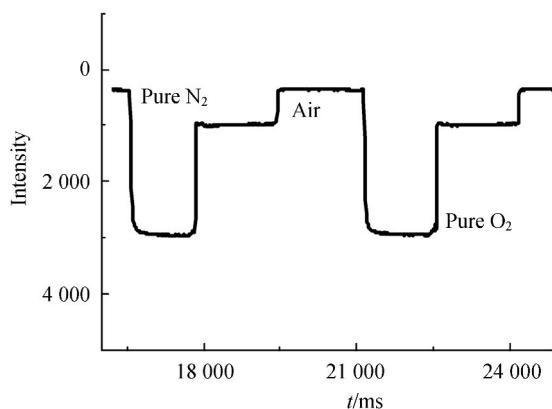


图 4 [Ru(dpp)₃]²⁺-Gel-MOF 传感探头的可重复性曲线图

Fig. 4 Reversible curve of [Ru(dpp)₃]²⁺-Gel-MOF probe

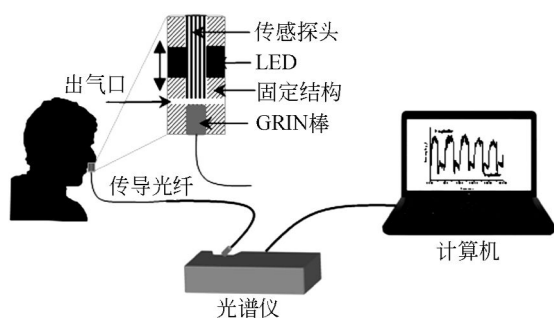


图 5 传感探头的人体呼吸频率在线监测

Fig. 5 Sketch of frequency monitoring system for human respiratory

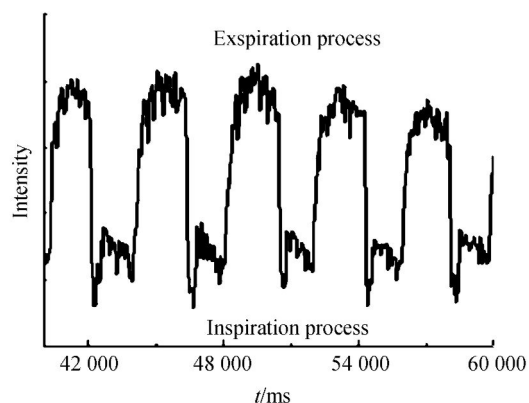


图 6 探头对人体呼吸频率的响应特性曲线

Fig. 6 Frequency response curve of human respiratory

参考文献:

- [1] 魏茂全, 赖森财, 黄思俞, 等. 磁动式氧含量分析仪的研制[J]. 光学精密工程, 2007, 15(5):761-766. WEI M J, LAI S C, HUANG S Y, et al.. A oxygen content magnetomotive analyzer[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(5):761-766. (in Chinese)
- [2] GAGNON D, IESSARD S, VERHAEGEN M, et al.. Multiband sensor using thick holographic gratings for sulfur detection by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(8):7-12.
- [3] DAVIS M A, KAZMI S M S, PONTICORVO A, et al.. Dependence of vascular fluorescence imaging [J]. *Biomedical Optics Express*, 2011, 2(12):3349-3362.
- [4] BORISOV S M, SEIFNER R, KLIMANT I. A novel planar optical sensor for simultaneous monitoring of oxygen, carbon dioxide, pH and temperature[J]. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 2012, 403(6):1771-1771.
- [5] SIEBER A, ENOKSSON P, KROZER A. Smart electrochemical oxygen sensor for personal protective equipment[J]. *Sensors Journal, IEEE*, 2012, 12(6):1846-1852.
- [6] 王忠东, 马庆万. 土壤中石油矿物油的荧光特性测量[J]. 光学精密工程, 2010, 18(4):842-847. WANG ZH D, MA Q W. Fluorescence characteristics of mineral oil in soils[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(4):842-847. (in Chinese)
- [7] 杨兴华, 彭利荣, 滕平平, 等. 溶胶-凝胶薄膜修饰的微结构聚合物光纤氟离子传感探头[J]. 光学精密工程, 2010, 18(1):83-86. YANG X H, PENG L R, TENG P P, et al.. Fluoride sensitive optical probe of microstructured polymer optical fiber modified with sol-gel thin film [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(1):83-86. (in Chinese)
- [8] MATTEO A, MARC F, ALBERTO C. Luminescence quenching in self-assembled adducts of [Ru

针对以上测试结果, 本文尝试设计了一个实际在线监测的实验装置, 用以监测人体的呼吸频率, 如图 5 所示。将集成 LED 的探头置入人体鼻腔内, 获取了人体呼吸时的动态响应信号, 如图 6 所示。随着呼吸的进行, 吸入与呼出的气体成分中 O_2 含量明显不同, 吸入气体中 O_2 含量高于呼出气体中的 O_2 含量, 即会引起探头产生周期性响应。从响应曲线可以看出人体的呼吸状态, 进而对人体呼吸进行监测。

5 结 论

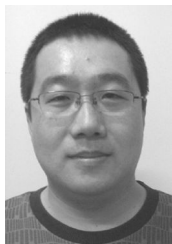
本文利用光纤的微孔结构作为 O_2 敏感材料的载体以及微传感池, 通过沉积过程将含有 $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ 的溶胶敏感膜修饰于光纤内壁, 研制了基于荧光淬灭原理的 O_2 敏感探头。该传感探头对于不同浓度的 O_2 表现出不同的荧光强度, 对 0~100% 浓度的 O_2 呈线性响应, 灵敏度 I_0/I_{100} 值为 9.4, 可在 50 ms 内产生快速响应。

(dpp)₃]²⁺ complexes and CdTe nanocrystals[J]. *Dalton Transaction*, 2011, 40 (45): 12083-12088.

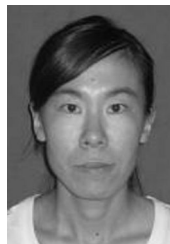
[9] VERA L F, GIUSEPPE F, GABRIELLA R. Hy-

per-efficient quenching of non-conjugated pendant polymer by silver nanoparticles: A demonstration and versatile mechanistic proposition[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 532:53-56.

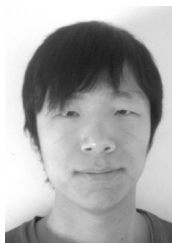
作者简介:



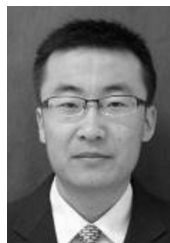
赵恩铭(1977—),男,黑龙江哈尔滨人,博士研究生,讲师,2000年、2005年于黑龙江大学分别获得学士、硕士学位,主要从事光纤制备及传感方面的研究。E-mail: zhaoenming@hrbeu.edu.cn



杨元元(1988—),女,山东潍坊人,硕士研究生,2011年于哈尔滨工程大学获得学士学位,现在从事光纤传感方面的研究。E-mail: yangyuanyuan@hrbeu.edu.cn



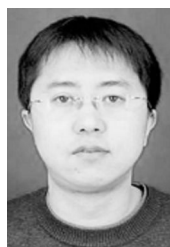
雒莘梓(1987—),男,内蒙古呼伦贝尔人,硕士研究生,2010年于哈尔滨工程大学获得学士学位,现在从事光纤传感方面的研究。E-mail: luoshenzifire@126.com



彭利荣(1986—),男,内蒙古巴彦淖尔人,硕士研究生。2009年于东北林业大学获得学士学位,2012年于哈尔滨工程大学获得硕士学位,主要从事毛细光纤研究。E-mail: penglirong1986@163.com



苑立波(1962—),男,黑龙江哈尔滨人,教授,博士生导师。主要从事光纤传感器及纤维光学等领域的研究。E-mail: yuanlibo@hrbeu.edu.cn



杨兴华(1979—),男,黑龙江哈尔滨人,博士,副教授,2002年、2005年于东北师范大学分别获得学士、硕士学位,2008年于中国科学院西安光学精密机械研究所获得博士学位。主要研究方向为光纤传感、光学材料和微纳材料。E-mail: yangxh@hrbeu.edu.cn

(本栏目编辑:曹 金)