

文章编号 1004-924X(2010)01-0083-05

溶胶-凝胶薄膜修饰的微结构聚合物 光纤氟离子传感探头

杨兴华^{1,3}, 彭利荣¹, 滕平平², 苑立波¹, 王丽莉³

(1. 哈尔滨工程大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨北方特种车辆研究院, 黑龙江 哈尔滨 150056;
3. 中国科学院 西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119)

摘要:通过对微结构聚合物光纤修饰桑色素-铝配合物掺杂的凝胶薄膜, 制备了一种氟化物光纤传感探头。这种探头的结构基于微结构聚合物光纤实现, 其内部具有贯穿的微孔道结构, 这种微孔道结构可以作为敏感材料的载体以及微传感池。敏感层的修饰通过溶胶-凝胶过程实现, 将掺有桑色素-铝的溶胶直接吸入光纤内部, 可以在光纤微孔阵列中形成凝胶敏感膜。微结构光纤内部可以容纳微量液体, 传感过程在微孔道内进行。基于荧光淬灭原理实现传感, 氟离子对凝胶膜中桑色素-铝具有强烈的荧光淬灭作用, 因此, 传感探头对于不同浓度的氟离子溶液表现不同的荧光强度。在 pH 值为 4.6 的条件下, 探头对于氟离子具有良好的响应, 可在 5~50 mmol/L 内传感。

关键词:微结构聚合物光纤; 溶胶-凝胶法; 光学传感; 氟化物传感

中图分类号: TN253 **文献标识码:** A

Fluoride sensitive optical probe of microstructured polymer optical fiber modified with sol-gel thin film

YANG Xing-hua^{1,3}, PENG Li-rong¹, TENG Ping-ping², YUAN Li-bo¹, WANG Li-li³

(1. College of Science, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. Institute of Harbin North Spetial Vehicle Research, Harbin 150056, China;

3. State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

Abstract: An optical fluoride probe was fabricated based on Microstructured Polymer Optical Fibers (MPOFs) modified by morin-Al complex doped silica gel films. The structure of this probe was based on microstructured polymer optical fibers with microholes and these microholes could be used as the substrate of sensing materials and minor reaction pools. The deposition of sensing layer was realized by a sol-gel process. When the sol doped with morin-Al was inhaled into the optical fiber, the sensing layer was formed on the inner wall. Furthermore, the trace liquid could be hold in the MPOF, and the process of sensing were carried out in the microholes of MPOF. The sensing process was undertaken based on fluorescence process, and the sensing probe shows different fluorescence intensities to different fluoride ion concentrations in the aqueous solution, for the fluoride ion has a stronger quenching

收稿日期: 2009-04-30; **修订日期:** 2009-06-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 2007AA032452); 哈尔滨工程大学基础研究基金资助项目 (No. 002110260748)

effect to the morin-Al in gel matrix. Experimental results show that the range of response is 5—50 mmol/L under the condition of pH in 4. 6.

Key words: Microstructured Polymer Optical Fiber(MPOF); sol-gel; optical sensing; fluoride sensing

1 引言

光纤传感器具有体积小、精度高,抗电磁干扰等优点^[1-3],在多个领域发挥了重要作用,同时新型结构光纤的发展为新型光纤传感器的研制提供了新的载体。近年来,微结构光纤(Microstructured Optical Fiber, MOF)引起了人们的广泛兴趣,在传感领域的研究也引起人们越来越多的关注,这主要是因为它具有阵列微孔结构,各种敏感材料可以被固定在阵列孔洞内表面,以实现光纤的各种敏感功能。目前将 MOF 用于化学传感器研究是一个新领域,通过对光纤内部孔道表面修饰敏感层,可以将这种光纤制备成各种化学传感器^[4-8]。这类传感器具有高比表面积的微传感腔,可实现高灵敏度微量传感。

此外,溶胶-凝胶(sol-gel)技术应用于传感器制备具有工艺简单的特点^[9],基本原理是将正硅酸乙酯(TEOS)、正硅酸甲酯(TMOS)等作为前驱体,其水解物之间发生缩合反应形成胶状聚合物溶胶,然后经陈化、交联形成刚性多孔的凝胶。Sol-gel 膜可用来固定多种敏感试剂,包含化学试剂、酶等生物分子,涵盖领域包括电化学、pH、生物传感等,但目前尚未有将 sol-gel 技术与 MOF 结合制备传感器的报道。

氟离子是最小的阴离子,也是生命体进行正常代谢活动必须的微量元素之一,氟化物浓度检测在临床上具有重要意义^[10-11]。低浓度的氟化物是人体必须的,可以增强骨骼和牙齿的钙,抑制细菌发酵产生的酸,预防龋齿;而高浓度的氟摄取则会对人体产生强烈毒性,尤其会对骨骼造成强烈破坏。此外,氟化物检测还在其它方面有重要意义,例如,某些酶传感器的原理是通过检测 F^- 浓度实现的,一般是在氧化酶存在下检测过氧化物中 F^- 的释放(过氧化物氧化氟苯酚类化合物释放出 F^-)。另外,在无机物或酶催化下,一些有毒的氟磷酸盐类物质,例如甲氟磷酸异己酯(一种胆碱酯酶抑制剂)和甲氟磷酸异丙酯(神经性毒气)等也可以释放出 F^- 。

本文将 sol-gel 成膜技术应用于微结构聚合物光纤(Microstructured polymer optical fiber, MPOF)内部孔洞的修饰,并在其中掺入桑色素(Morin)与铝的螯合物,当 F^- 存在时,与 Morin 形成竞争配位反应,夺取配合物中 Al^{3+} ,导致 Morin 分子游离,荧光发生淬灭,由此制备对 F^- 有特异性光学响应的传感探头。

2 响应机理

设 Morin-Al 产生的荧光强度为 I_0 ,一定浓度 F^- 使之淬灭后的荧光强度为 I ,则 I 与 I_0 之间符合斯特恩-沃尔默动力学关系式:

$$I = \frac{I_0}{1 + K_{sv}[M]}$$

其中 $[M]$ 为淬灭剂浓度, K_{sv} 为淬灭常数。可见 F^- 浓度与直接影响体系的荧光强度有关,随着浓度的增大,荧光强度减小。

3 MPOF 光纤 F^- 传感探头的制备

称取 0.033 g Morin 于 1 ml 乙醇中,充分溶解后加入 0.031 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$,使之充分溶解,制得 Morin-Al 配合物溶液。将一定量的正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇(EtOH)、偶联剂(KH-560)按照一定比例充分混合(表 1),反应温度为 60 °C。加入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调节 pH 至 3。经过 40 min 混合溶液开始形成均匀相,此时加入上述制备的 Morin-Al 溶液中,继续搅拌,逐渐形成含 Morin-Al 的溶胶,随着反应时间的延长,溶胶由原稀溶液变成粘稠状液体。反应 1 h 后将溶液冷却备用。

表 1 不同 gel 膜的药品配比

Tab. 1 Proportion of reagents for different sol-gel films ml

序号	V_{TEOS}	V_{KH-560}	V_{H_2O} (总)	V_{EtOH} (总)
1	2.4	0.6	1.2	2
2	1.1	1.9	1.2	2

实验采用的微结构聚合物光纤(MPOF)含有 18 个孔,分两圈排列,外径 $800\ \mu\text{m}$,孔径 $95\ \mu\text{m}$ 如图 1 所示。将溶胶液体吸入 MPOF 内,黏稠溶胶在 MPOF 内部形成均匀的薄膜。将 Morin-sol-MPOF 样品置于干燥箱中常温陈化、干燥 2 d,制得 Morin-gel-MPOF 传感探头。

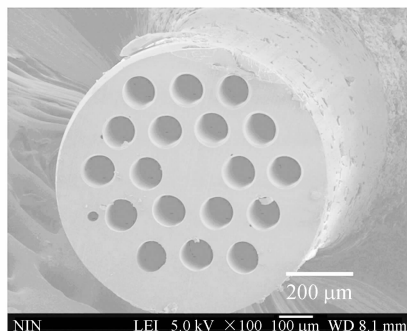


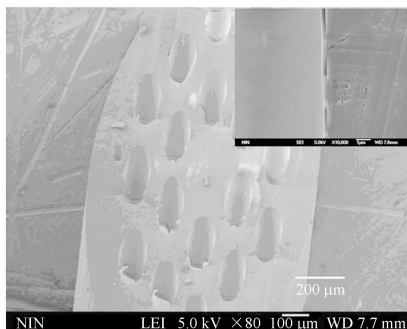
图 1 光纤端面

Fig. 1 Cross-section of MPOF

4 Morin-gel-MPOF 传感探头的扫描电镜表征

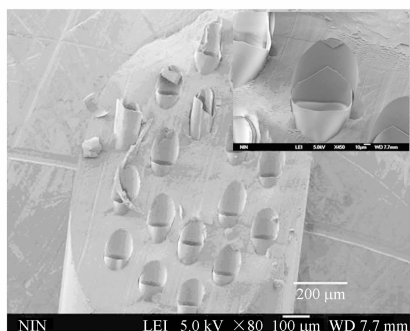
用 SEM 表征了 Morin 掺杂的 gel 膜对 MPOF 内部孔道的修饰结果。图 2(a)对应表 1 中 1 号样品,光纤斜切整体图显示该样品内 gel 膜具有良好的形貌,未发生断裂。局部放大图显示 gel 膜厚度非常均匀,约 $280\ \text{nm}$,膜表面非常平整。

图 2(b)对应 2 号样品,其内部的 gel 膜显示了更好的强度。从照片可以看出,虽然经过刀片切割作用,但是 18 个孔内的所有 gel 层均保持管状结构。插图为单个微管的局部放大图,该照片



(a) 1 号 MPOF 探头

(a)Probe 1



(b) 2 号探头

(b)Probe 2

图 2 Morin-gel-MPOF 探头的扫描电镜图

Fig. 2 SEM of cross-section of Morin-gel-MPOF probes

同时反映了 gel 管内外表面的形貌,有光泽表面可见内外表面均显平滑规整膜结构。同时,随交联剂比例增加,gel 层厚度平均增至 $890\ \text{nm}$ 。此外,图中部分 gel 微管在外力作用下与 MPOF 剥离(见最上面微孔),并有弯曲变形,说明该比例下制备的 gel 层还具备高度韧性。

5 Morin-gel-MPOF 传感探头的性能

Morin-Al 包埋的凝胶膜的吸收光谱显示 Morin-Al 的吸收峰位于 $420\ \text{nm}$ 。根据吸收光谱结果,选择波长为 $405\ \text{nm}$ 的大功率紫色 LED 作为激发光源,输出功率为 $1\ \text{W}$,工作电压为 $3.5\ \text{V}$,光束经准直后,光斑直径为 $10\ \text{mm}$,采用垂直激发方式。测试装置如图 3。包埋 Morin 的凝胶敏感膜表现出强烈亲水性,当探头与溶液接触后,溶液立即充满探头。吸入不同浓度的 F^- 液体后将探头组装到光路中,进行荧光强度检测。

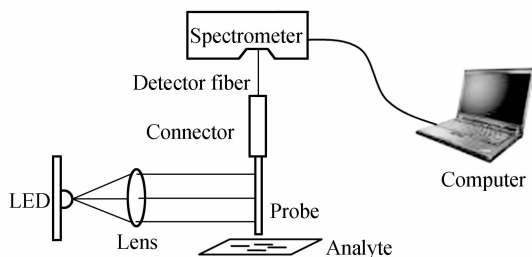


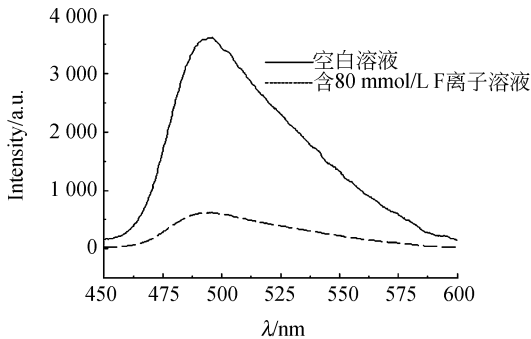
图 3 实验装置及光路示意图

Fig. 3 Sketch of experiment setup and optical path

探头对 F^- 存在明显的响应。以 2 号探头为例,如图 4(a),80 mmol/L 的 F^- 溶液对探头荧光的淬灭程度 $>83\%$ 。实验中发现溶液的酸性对测定有重要影响。Morin-Al 的发射峰位于 495 nm,其强度随 pH 明显变化,随着溶液 pH 值从 5.8 降低至 1.0,发射强度增大 170%。当溶液呈碱性时,因为溶液中的 OH^- 夺取 Al^{3+} ,使 495 nm 发射淬灭。当 $pH < 2.5$ 时,发现 MPOF 内部指示剂存在泄漏,而且 pH 越低,泄漏程度越高,这可能是因为强酸性会对膜结构造成破坏的缘故。pH 在 4.0~6.0 时,荧光发射较稳定。

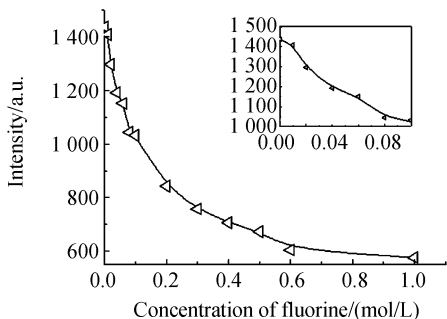
所有 NaF 溶液均用 $pH = 4.6$ 的缓冲溶液配制。测试前,将探头用该缓冲溶液浸泡 30 min,然后用该溶液微流清洗多次,保证游离指示剂分子的除去。两探头的响应曲线如图 4(b)及 4(c),Morin-Al 在淬灭过程中发射峰位没有变化,均位于 495 nm。

其中 1 号探头在很宽范围内都有淬灭图 4(b),由放大的图可见在 10~100 mmol/L,响应具有一定线性,此范围内强度变化与响应范围比值



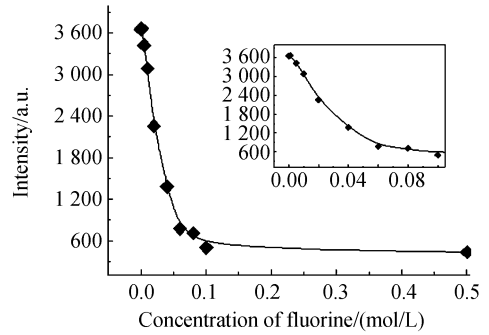
(a) 典型传感探头对 F^- 的响应光谱

(a) Typical response curve of probe to F^-



(b) 1 号探头最敏感响应区间

(b) The most sensitive region of probe 1



(c) 2 号探头最敏感响应区间

(c) The most sensitive region of probe 2

图 4 传感探头对 F^- 的响应

Fig. 4 Responses of probes to F^-

$\Delta F/\Delta c = 14.3$ a. u. /mmol。2 号样品响应曲线明显不同图 3(c),淬灭浓度在 0.1 mol/L 之前,0.1 mol/L 之后强度基本不变。从放大的图可见,在 5~50 mmol/L,比值 $\Delta F/\Delta c = 62$ a. u. /mmol。与 1 号探头相比,2 号探头具有更高的灵敏度。这是由于共前躯体 KH-560 基团的体积较大,在与 TEOS 共缩聚成三维结构时起到了调节网络孔结构的作用,使 $-Si-O-Si-$ 网络具有不同的疏松多孔性。可见 KH-560 参与制备的 2 号探头凝胶层比 1 号疏松,膜的通透性增强, F^- 更易通过,所以响应曲线陡峭。

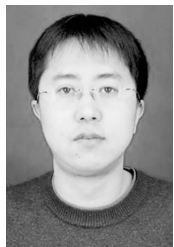
6 结 论

本文提出了一种新颖的 MPOF 修饰方法,即在 MPOF 内部修饰凝胶膜,将传统 gel 传感膜技术与 MPOF 结构进行有机结合,构建出新型的光纤传感体系。实验选择了被生命科学以及环境科学广泛关注的氟化物为检测对象,利用 sol-gel 反应对指示剂进行包埋固定,在 MPOF 内表面形成敏感膜,制备了 F^- 传感探头。指示剂选择 Morin,原理是利用 F^- 能够夺取 Morin-Al 中 Al^{3+} 而使其淬灭,荧光淬灭程度正比于 F^- 浓度,即反映了溶液的含氟量。通过对比,发现 TEOS、KH-560、 H_2O 、EtOH 配比为 1.1、1.9、1.2、2 ml 的 MPOF 探头在 5~50 mmol/L 具有较好响应特性。

参考文献:

- [1] 姚钦,史仪凯,刘霞,等. 血氧含量和血流量变化光纤检测系统的研制[J]. 光学精密工程, 2008, 16(3):375-380.
YAO Q, SHI Y K, LIU X, *et al.*. Design of detecting system for transformations of oxyhemoglobin and blood flow based on fiber-optic sensor[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(3):375-380. (in Chinese)
- [2] 赵明富,廖强,陈艳,等. 光纤生物量浓度在线检测传感器[J]. 光学精密工程, 2007, 15(4):478-485.
ZHAO M F, LIAO Q, CHEN Y, *et al.*. Fiber sensor for biomass online testing[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(4):478-485. (in Chinese)
- [3] 胡新宁,王秋良,崔春艳. 光纤传感测量系统在超导转子旋转装置中的应用[J]. 光学精密工程, 2008, 16(11):2092-2097.
HU X N, WANG Q L, CUI CH Y. Application of fiber optic sensor measurement system to spinning superconducting rotor instrument[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(11):2092-2097. (in Chinese)
- [4] YANG X H, WANG L L. Silver nanocrystals modified microstructured polymer optical fibres for chemical and optical sensing[J]. *Optics Communications*, 2007, 280(2):368-373.
- [5] YANG X H, WANG L L. Fluorescence pH probe based on microstructured polymer optical fibre[J]. *Optics Express*, 2007, 15(25):16478-16483.
- [6] HAUTAKORPI M, MATTINEN M, LUDVIGSEN H. Surface-plasmon-resonance sensor based on three-hole microstructured optical fiber[J]. *Optics Express*, 2008, 16(12):8427-8432.
- [7] HO H L, HOO Y L, JIN W, *et al.*. Optimizing microstructured optical fibers for evanescent wave gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B*, 2007, 122(1):289-294.
- [8] YU X, KWOK Y C, KHAIRUDIN N A. Absorption detection of cobalt(II) ions in an index-guiding microstructured optical fiber[J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, 137(2):462-466.
- [9] GHASEMPOUR A, LEITE A, REYNAUD, *et al.*. Hybrid sol-gel planar optics for astronomy[J]. *Optics Express*, 2009, 17(3):1970-1975.
- [10] GORSKI L, MALINOWSKA E. Fluoride-selective sensors based on polyurethane membranes doped with Zr(IV)-porphyrins [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 540(1):159-165.
- [11] VIVEROS L, PALIWAL S, MCCRAE D, *et al.*. A fluorescence-based biosensor for the detection of organophosphate pesticides and chemical warfare agents[J]. *Sensors and Actuators B*, 2006, 115(1):150-157.

作者简介:



杨兴华(1979—),男,黑龙江哈尔滨人,副教授,硕士生导师。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,主要从事光学材料、纳米材料及光纤传感器的研究。E-mail: yangxh@hrbeu.edu.cn

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学士学位,主要从事毛细光纤生化传感器设计和超声加工技术的研究。E-mail: penglirong1986@163.com

滕小平(1980—),女,黑龙江哈尔滨人,工程师。2007年于东北大学获硕士学位,主要从事特种装备的研究。E-mail: dfj_03@163.com



苑立波(1962—),男,黑龙江哈尔滨人,教授,博士生导师。哈尔滨工程大学理学院院长,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



王丽莉(1957—),女,陕西西安人,教授,博士生导师。中国科学院西安光学精密机械研究所信息光子学室主任,主要研究领域包括光子晶体、光纤材料、聚合物光纤,特种光学纤维的研制等。E-mail: llwang@opt.ac.cn