

荧光猝灭响应的溶解氧有机改性溶胶-凝胶 传感膜的构筑

辛玲玲^① 肖来龙^① 赵丽^① 陈曦^{①②*} 王小如^①

(^① 厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005; ^② 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005. * 联系人, E-mail: xichen@xmu.edu.cn)

摘要 利用二甲基二甲氧基硅烷为有机改性剂, 制备溶胶-凝胶, 并通过氧荧光猝灭指示剂 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉钌($\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$)的包埋, 构筑以 $\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$ 为荧光指示剂的氧传感敏感膜. 利用蓝光发光二极管(LED, $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$)为激发光源, 考察了氧敏感膜的荧光行为, 并以此进行了水体中溶解氧含量的检测. 传感膜对水溶液溶解氧的最低检出限为 $0.2 \mu\text{g/mL}$, 测定的相对标准偏差为 2%, 线性范围为 $0.5 \sim 16 \mu\text{g/mL}$, 响应时间(t_{95})为 60 s, 敏感膜使用寿命大于 10 个月.

关键词 有机改性溶胶-凝胶 荧光猝灭 氧传感 钌配合物

水体中溶解氧含量的测定在工业、医疗卫生、生物、环境和水产养殖等诸多方面有着重要的意义, 在环境检测中, 其含量是代表水体洁净程度的重要指标之一. 研制具有可靠、可逆和便宜的水体溶解氧装置, 已成为氧传感器研究的热点^[1~5]. 由于钌配位化合物, 尤其是 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉钌($\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$)具有光和热稳定性良好、合成方便和合成成本较低等优点, 较多地应用在氧的光化学传感器中^[6~9]. 由于溶胶-凝胶(sol-gel)具有良好的光学通透性、机械特性和化学稳定性, 同时由于制备过程中温和的反应条件, 灵活而方便的制备方式, 以及对光敏物质达到分子水平上的均匀包埋而备受人们的关注. 近年来, 利用溶胶-凝胶材料进行钌配合物的包埋, 并实现水体中溶解氧的光化学测定已有报道^[10~15]. 但直接利用无机硅氧烷水解进行 sol-gel 制备, 存在着基质材料机械柔韧性较差, sol-gel 基质的极性与荧光试剂的极性不相匹配, 导致试剂渗漏等问题. 本文报道利用有机硅氧烷二甲基二甲氧基进行 sol-gel 的有机改性制备, 以 $\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$ 为氧猝灭荧光指示探针, 制备了氧敏感膜; 并利用蓝光发光二极管(LED)为激发光源, 考察了 $\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$ 包埋在有机改性 sol-gel 膜内对水体中溶解氧的响应及荧光光谱行为的变化情况; 利用构建的流动测定系统进行了水体中溶解氧的测定.

1 实验

(i) 化学试剂和主要仪器. 实验所用四甲氧基硅烷(TMOS)购自中国医药(集团)上海化学试剂公司;

甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、苯基三甲氧基硅烷(PTMS)和二甲基二甲氧基硅烷(DiMe-DMOS)购自瑞士 Fluka 公司; 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉钌($\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$)由本实验室合成, 其结构式见图 1. 实验中的荧光光谱通过 F-4500 (Hitachi, Japan)荧光光度计扫描获得.

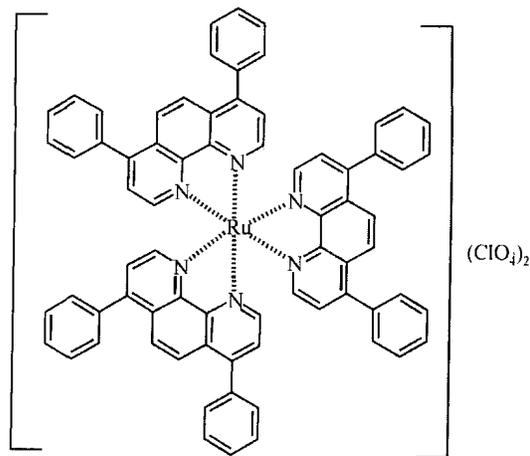


图 1 $\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$ 的化学结构

两套 GF-4300 流量控制计(Gilmont Instruments Inc)经 J&W ADM1000 智能流量计校正后, 分别用于准确控制氧气和氮气的流量大小. 不同浓度的气态氧由准确控制氧气、氮气的流速按一定比例混合后通入测量池, 而不同浓度的溶解氧标液由不同氧气含量的氮气、氧气混合气体饱和和蒸馏水溶液配制. 实验主要采用测定氧传感膜在氮气饱和蒸馏水中的荧光强度 I_{N_2} 与在氧气饱和和蒸馏水中的荧光强度 I_{O_2} 的比

值 R , 即 $R = I_{N_2}/I_{O_2}$, 来表征氧传感膜对氧响应灵敏度的大小, 从而进行各种实验条件的优化与选择.

(ii) 敏感膜制备. 实验所用的铺膜载基玻片 (15 mm×30 mm×0.15 mm) 使用前用浓硝酸浸泡 24 h 后分别用蒸馏水和乙醇冲洗, 于 80℃ 烘干 2 h 后备用.

按一定体积比量取 TMOS 和 DiMe-DMOS 置于开口瓶中, 加入适量浓度的 $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ 的四氢呋喃(THF)溶液, 旋涡振荡 1 min 后, 再逐滴振荡加入 0.01 mol/L HCl, 调节体系的 pH, 将瓶子于 60℃ 下敞口磁搅拌水浴加热 3 h. 取以上所制得的凝胶液 60 μ L, 均匀涂布于事先经乙醇和硝酸处理的玻片上成膜, 于烘箱中干燥 12 h 后备用. 敏感膜厚度利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM; JSM-7400F, JEOL, Japan)检测, 膜平均厚度为 $(35 \pm 3) \mu$ m ($n = 10$).

(iii) 氧荧光猝灭测定装置. 为提高敏感膜的荧光强度的变化值, 以及对氧检测的灵敏度, 同时为进一步简化敏感流通池的结构, 在传感探头设计中使使用互成 90° 入射的 4 个蓝色 LED (图 2(b)). 感应光纤头正对着氧传感膜, 膜中的钌配合物被 LED 直接照射激发产生荧光. 荧光信号通过光纤传导经通带滤光片滤净激发光后再进入光电倍增管. 由光电倍增管输出的电流信号先转化为电压信号, 再由 A/D 转换器转换为数字信号, 最后由计算机记录、分析和处理. 实验所选用的通带滤光片的透光波带宽为 585~605 nm, 最大通过波长 595 nm. 该滤光片能有效消除激发光的干扰, 保证对发射光的最小吸收(图 2(a)). 水样品进样口使用 100 μ m 不锈钢砂芯, 样品在进入检测池前, 经过内装有孔径 20 μ m 尼龙膜的过

滤圆盘, 以进一步减少水体杂质在膜片和光学窗口的吸附. 实验结束后, 流路使用蒸馏水冲洗 15 min.

2 结果与讨论

2.1 溶胶-凝胶前驱体成分的优化

前驱体的选择对钌配合物的荧光猝灭有很大的影响. 通常在有机改性 sol-gel 制备过程中, 使用带有烷基取代的有机硅氧烷(MTMS, PTMS 或 DiMe-DMOS)单体或聚合物与硅氧烷, 如四甲氧基硅烷(TMOS)或四乙氧基硅烷(TEOS)等水解聚合. 实验结果表明, 在加入相同摩尔比的情况下, 对比使用带有一个甲基或苯基取代的 MTMS 或 PTMS, DiMe-DMOS 所获得的传感膜基质材料具有柔韧性好、响应速度快和氧饱和和荧光猝灭比高等优点(表 1). 由于氧分子中双原子的对称性, 氧分子的极性极小, 这使得氧分子易于在非极性环境或膜中渗透. DiMe-DMOS 含有两个取代的甲基, 与 TMOS 水解形成的 sol-gel 膜, 具有比 MTMS 或 PTMS 更高的疏水性, 而使所获得的基质材料对氧具有更好的亲和性、对氧易于渗透的特性, 使得氧容易与固定于 DiMe-DMOS 膜中的 $Ru(dpp)_3(ClO_4)_2$ 指示剂产生荧光猝灭作用, 而获得对氧有较高灵敏度和较短响应时间的敏感膜. 同时由于 DiMe-DMOS 存在两个难键合和水解的甲基, 膜基质中的 Si-O-Si 结构多呈线状或平面, 减少了膜的内张力, 使得膜的柔韧性增加.

敏感膜的极性对氧的响应时间和检测灵敏度有很大的影响, 实验发现通过改变前驱体中 DiMe-DMOS 对 TMOS 的相对含量, 可以调整氧传感膜的极性. 由于 DiMe-DMOS 含量的增加, -Si-O-结构末端

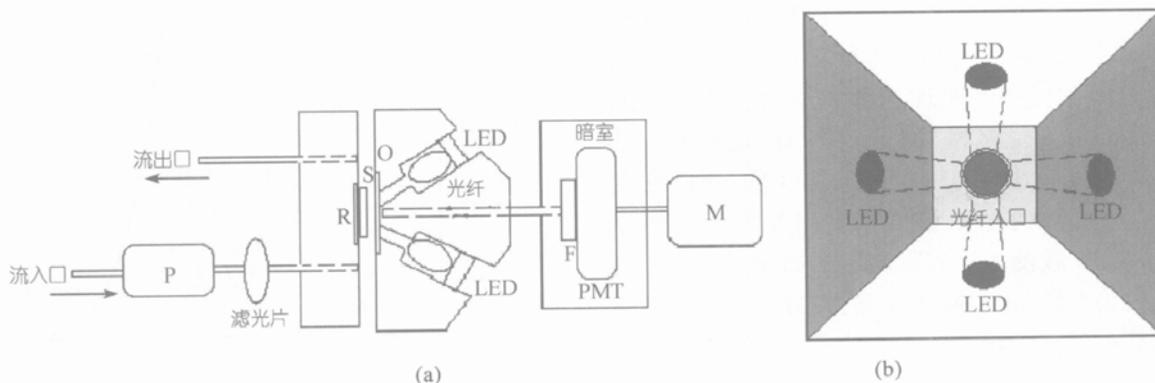


图 2 氧荧光猝灭测定装置示意图

(a) 氧测定装置设计图; (b) 传感室平面图. P, 蠕动泵; R, 反射镜; S, 氧传感膜; O, 光学窗口; F, 干涉滤光片; LED, 发光二极管; PMT, 光电倍增管; M, 光度计

表 1 不同前驱体配比时氧传感膜的性质

编号	V(TMOS)/mL	V(DiMe-DMOS)/mL	V(MTMS)/mL	V(PTMS)/mL	机械性能	响应时间/s ^{a)}	Ru(dpp) ₃ (ClO ₄) ₂ 泄漏情况	R(I _{N₂} /I _{O₂}) ^{b)}
1	0.3	0.4	0	0	柔韧	60	-	4.8
2	0.3	0	0.4	0	坚硬	86	-	1.3
3	0.3	0	0	0.4	坚硬	110	-	1.5

a) 从氮饱和溶液到氧饱和溶液的响应时间(*t*₉₅); b) 氮饱和与氧饱和溶液的荧光猝灭比

表 2 不同 DiMe-DMOS 含量条件下氧传感膜的响应及特性

编号	V(TMOS)/mL	V(DiMe-DMOS)/mL	机械性能	相应时间/s	Ru(dpp) ₃ (ClO ₄) ₂ 泄漏情况 ^{a)}	R(I _{N₂} /I _{O₂})	检测限/μg · mL ⁻¹
1	0.2	0.15	坚硬	60	15%	4.3	0.5
2	0.2	0.20	微硬	54	8%	4.6	0.7
3	0.2	0.24	柔韧	40	-	5.2	0.3
4	0.2	0.28	柔韧	34	-	6.1	0.3
5	0.2	0.32	柔韧	30	-	7.4	0.2
6	0.2	0.36	黏稠	46	5%	6.9	0.3

a) 传感膜在氧饱和溶液中浸泡 60 d

的羟基被甲基取代的数目增加, 其末端羟基数目减少, 溶胶-凝胶膜的极性随之减小, 从而为溶解氧的灵敏响应提供了一个更适合的环境. 从表 2 可以看出, 随着 DiMe-DMOS 在前驱体中含量的增大, 传感膜对氧的响应灵敏度明显增加, 同时响应时间减少, 膜的柔韧性增加. 而当 DiMe-DMOS 与 TMOS 的体积比达到 1.8:1 以上时, 难以成膜, 同时不易完全干燥, 响应时间有所增长, 响应灵敏度反而有所下降. 研究结果表明 62% 的 DiMe-DMOS 为较合适的加入量.

2.2 利用 LED 激发的氧敏感膜荧光响应特性

研究考察了利用最大激发波长为 475 nm 的蓝光 LED 为激发光源时, 氧敏感膜的荧光响应特性. 结果表明, LED 的启动电压为 2.5 V 左右, 其发光强度与半峰宽随施加电压的增大而增加; 当施加 LED 的电压为 4.0 V 时, LED 给出的光强最大, 这时 LED 发光的半峰宽为 41 nm (图 3). 随着施加电压的进一步加大, LED 的发光强度反向减少, 但发光的半峰宽没有发生明显的变化. 利用 LED 的激发光, 考察了氧敏感膜的荧光发射波长, 发现其最大发射波长在 598 nm 左右, 其 Stock 位移为 135 nm (图 4). 虽然实验已尽量选择半峰宽较小的 LED, 但从图 4 的 LED 激发与发射光谱中可以看出, 激发与发射光之间仍然存在重叠. 为减少激发光对实际测定的影响, 实验选用了通透波长为 595 nm, 通透峰宽为 20 nm 的通带滤光片. 由图 4 可以发现, 虽然通带滤光片的使用降低了发光波长的强度, 但可以完全消除激发光的影响.

2.3 氧传感膜的响应

由于在有机改性 sol-gel 制备过程中加入 DiMe-

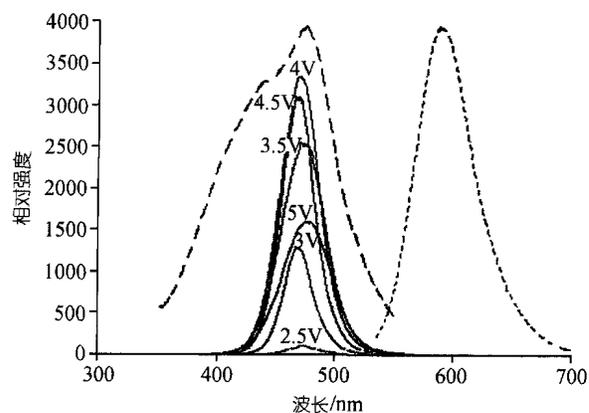


图 3 不同电压下发光二极管的光谱特性以及 Ru(dpp)₃(ClO₄)₂ 的吸收(实线)和发射(虚线)光谱的比较

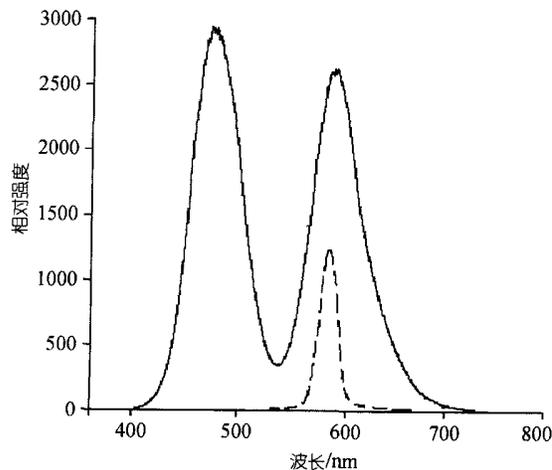


图 4 使用(虚线)与不使用(实线)干涉滤光片情况下氧传感器荧光信号的比较

DMOS, 减少了传感膜基质的亲水性, 使水体中的氧容易以气态形式逸出并进入传感膜, 从而提高敏感膜对氧的灵敏度, 减少其响应时间^[16,17]. 图 5 显示测定初始时的荧光强度为 960 左右, 其强度大小介于氧和氮饱和溶液的荧光强度之间(荧光强度分别约为 290 和 2060). 由于水溶液中溶解的氧处于与外界空气氧的交换的平衡状态, 水体中存在一定浓度的氧, 该氧浓度正介于氧和氮饱和溶液的浓度之间. 实验结果表明, 敏感膜的荧光信号强度在氮饱和与氧饱和溶液更换时, 具有良好的可逆性. 在从氮饱和溶液更换到氧饱和溶液的过程中, 敏感膜的响应时间约为 60 s; 而从氧饱和到氮饱和的响应时间比前一过程为长, 约为 200 s. 该现象进一步说明有机改性敏感膜对氧的亲合程度大于对氮的亲合. 在溶液氮饱和过程中, 气体氮需要克服敏感膜对氧的吸附并进行驱除, 该过程需要较长的时间. 另一方面敏感膜的响应时间还与敏感膜的厚度有关, 较厚的敏感膜对氧的传质阻力较大, 响应时间增加. 但由于膜的机械性能的限制, 且考虑氧敏感膜的使用寿命, 实验使用的敏感膜厚度为 35 μm .

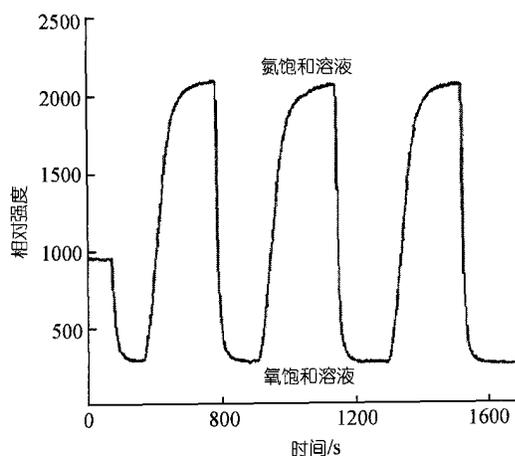


图 5 氧传感膜在氧饱和与氮饱和溶液中的响应曲线

光化学稳定性是氧荧光猝灭敏感膜的一个重要指标. 实验使用 LED 蓝光光源连续照射荧光指示剂 $\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2$ 和敏感膜各 240 h, 然后利用核磁共振氢谱对比照射前后的 NMR 谱图的变化, 并检测敏感膜对氧饱和溶液的响应情况. 发现照射前后的 NMR 谱图未见有任何变化, 而敏感膜对 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氧的荧光响应值下降 3% 左右. 实验结果说明, 荧光试剂对所选用的激发波长在照射时间内不发生分解或

其他光化学反应, 而对氧灵敏度的变化也在测定误差之内. 进一步研究发现, 敏感膜浸泡在水中 60 d, 没有发现指示剂的渗漏. 敏感膜在干燥避光环境中保存 10 个月, 其对 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氧的荧光响应值变动范围为 $\pm 5\%$. 由于在敏感膜制备中加入 DiMe-DMOS, 增加了膜的疏水性, 敏感膜不对氢离子浓度响应, 因此测定体系的 pH 变化, 不影响敏感膜对氧的响应.

2.4 水体中溶解氧的测定

荧光猝灭的氧光化学传感检测原理主要基于 Stern-Volmer 方程:

$$I_0/I = 1 + K_{sv}[\text{O}_2] \quad (1)$$

其中, I_0 和 I 为无氧和含氧状态下的荧光强度, K_{sv} 为 Stern-Volmer 常数, $[\text{O}_2]$ 为氧分子浓度.

氧分子浓度的增加, 其荧光猝灭程度加大, 指示剂的荧光强度降低. 图 6 显示, 所构建的氧荧光传感器对氧的最低检测下限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 对氧浓度响应的线性范围为 0.5~16 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 线性相关系数为 0.9966. 利用该系统, 对氧浓度 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 10 份标准样品进行连续测定, 所获得的标准偏差为 2%. 利用该传感器检测的水体中的溶解氧与商品化仪器(YSI 5100, 美国)所获得的测定数据存在 2% 的系统误差.

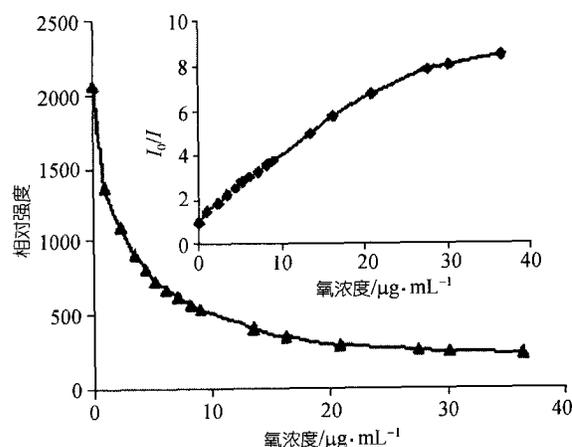


图 6 传感膜对不同溶解氧浓度的荧光响应
插图为图中数据的 Stern-Volmer 方程描绘

3 结论

利用有机改性溶胶-凝胶方法可以减少传感敏感膜的极性, 从而增加对敏感膜对氧检测的灵敏度, 减少响应时间. 实验结果表明, 具有最大激发波长为 462 nm 的蓝光 LED, 可以作为溶解氧荧光猝灭测定的激发光源. 荧光猝灭敏感指示剂在所使用的波长

下,其光化学行为稳定.利用所构建的检测装置,能够有效地检测水体中溶解氧的浓度,氧敏感膜的货架保存时间不小于10个月.这些结果将对氧光化学传感膜的制备,以及氧传感器的研制提供帮助.

致谢 本工作为国家高技术研究发展规划(批准号:2001AA635100)和福建省自然科学基金(批准号:D0410001)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Velasco-Garcia N, Valencia-Gonzalez M J, Diaz-Garcia M E. Fluorescent organofilms for oxygen sensing in organic solvents using a fiber optic system. *Analyst*, 1997, 122(11): 1405—1409
- 2 Carraway E R, Demas J N, DeGraff B A, et al. Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes. *Anal Chem*, 1991, 63(4): 337—342
- 3 Rosenzweig Z, Kopelman R. Development of a submicrometer optical fiber oxygen sensor. *Anal Chem*, 1995(15), 67: 2650
- 4 Klimant I, Wolfbeis O S. Oxygen-sensitive luminescent materials based on silicone-soluble ruthenium diimine complexes. *Anal Chem*, 1995, 67(18): 3160
- 5 Bossi M L, Daraio M E, Aramendia P F. Luminescence quenching of Ru(II) complexes in polydimethylsiloxane sensors for oxygen. *J Photoch Photobio A*, 1999, 120(1): 15—21
- 6 Gillanders R N, Tedford M C, Crilly P J, et al. A composite thin film optical sensor for dissolved oxygen in contaminated aqueous environments. *Anal Chim Acta*, 2005, 545(2): 189—194
- 7 Tao Z Y, Tehan E C, Tang Y, et al. Stable sensors with tunable sensitivities based on class II xerogels. *Anal Chem*, 2006, 78(6): 1939
- 8 Chan C M, Chan M Y, Zhang M, et al. The performance of oxygen sensing films with ruthenium-adsorbed fumed silica dispersed in silicone rubber. *Analyst*, 1999, 124(5): 691—694
- 9 Martin M F C, Dan X. Oxygen-sensitive reverse-phase optode membrane using silica gel-adsorbed ruthenium(II) complex embedded in gelatin @Im. *Anal Chim Acta*, 1999, 387(2): 197—205
- 10 Chen X, Zhong Z M, Li Z, et al. Characterization of ormosil film for dissolved oxygen-sensing. *Sensor Actuat B-Chem*, 2002, 87(2): 233—238
- 11 Watkins A N, Wenner B R, Jordan J D, et al. Portable, low-cost, solid-state luminescence-based O₂ sensor. *Appl Spectrosc*, 1998, 52(2): 750—754
- 12 Klimant I, Ruckruh F, Liebsch G, et al. Fast response oxygen micro-optodes based on novel soluble ormosil glasses. *Mikrochim Acta*, 1999, 131(1-2): 35—46
- 13 Murtagh M T, Shahriari M R, Krihak M. A study of the effects of organic modification and processing technique on the luminescence quenching behavior of sol-gel oxygen sensors based on a Ru(II) complex. *Chem Mater*, 1998, 10(12): 3862—3869
- 14 Malins C, Fanni S, Glever H G, et al. The preparation of a sol-gel glass oxygen sensor incorporating a covalently bound fluorescent dye. *Anal Commun*, 1999, 36(2): 3—4
- 15 蒋亚琪, 钟振明, 陈曦, 等. 氧对钌(II)配合物溶胶-凝胶膜荧光响应的影响. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(7): 844—847
- 16 McEvoy A K, McDonagh C M, MacCraith B D. Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complexes immobilized in sol-gel-derived porous silica coatings. *Analyst*, 1996, 121(6): 785—788
- 17 Xu W, McDonough R C, Langsdorf B, et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching: Interactions of metal complexes with the polymer supports. *Anal Chem*, 1994, 66(23): 4133

(2006-06-20 收稿, 2006-09-04 接受)