

[研究简报]

温度对 Nafion-结晶紫光纤湿度传感器性能的影响

金兴良^{1,2}, 荆 淼³, 赵 英¹, 王壮雄², 周 凯², 李 伟¹, 庄峙厦¹, 王小如^{1,3}

(1. 厦门大学化学化工学院现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005;

2. 深圳市海洋与渔业环境监测站, 深圳 518049; 3. 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266061)

关键词 温度; 影响; Nafion-结晶紫; 光纤湿度传感器

中图分类号 O 657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2005)05-0844-02

空气相对湿度(RH)的监测在气象、轻纺、建筑空调和国防科研等领域十分重要。结晶紫^[1]对湿度的变化响应灵敏,可作为可逆型分子识别器,在湿度传感器中应用广泛。基于Nafion-结晶紫薄膜的光纤湿度传感器具有不受电磁影响,易微型化、多组分传感集成化、可遥测和原位监测等特点,但其性能受样品温度影响较大,而限制了其应用。根据传感器的湿度响应原理,本文研究了样品温度对Nafion-结晶紫光纤湿度传感器性能的影响,为该传感器在现场监测中的温度校正提供了一个方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 石英分支光纤(北京欧普特科技有限公司), S2000型CCD阵列光纤光谱仪(美国Ocean Optics, Inc.), ALS-15型光纤光源(北京欧普特科技有限公司), 水银玻璃温度计(上海华晨医用仪表有限公司), LZB-2型转子流量计(沈阳市北星流量仪表厂)。Nafion 溶胶(美国Dupont公司), 结晶紫(上海远航化工厂)。其它试剂均为分析纯,水为去离子水。

1.2 实验方法 取Nafion 溶胶0.5 mL与 1.0×10^{-5} mol/L 结晶紫溶液混合,水平铺于10 mm × 8 mm玻片上,于20℃下干燥后,剥离得传感膜,置于干燥器中备用。将该膜固定在传感探头上,与光纤和CCD检测器等构成光纤湿度传感器。通过不同饱和盐溶液获得0~97%的标准相对湿度,在15~35℃,用饱和盐溶液法所得的相对湿度数值变化范围约为1.3%~6.0%,所得相对湿度基本稳定。

2 结果与讨论

2.1 Nafion-结晶紫传感膜对水分子的响应原理 结晶紫与Nafion的极性溶液混合干燥后,将发生由Nafion聚合物和保持在离子腔中的结晶紫构成的翻转现象。由于Nafion的磺酸基有较强的酸性,故结晶紫处在酸性环境中,两者紧密结合。Nafion中磺酸基给出质子的能力取决于膜的含水量,在干燥的Nafion-结晶紫膜中,结晶紫以双质子结构形式存在,膜呈黄色($\lambda_{\max} = 430$ nm)。当样品空气的相对湿度增加时,膜中含水量增加,水分子夺去磺酸基上的质子,导致双质子结构的结晶紫分子中 $-N(CH_3)_2$ 基团失去质子,变为单质子或非质子结构,其吸收光谱红移使其颜色变为绿色($\lambda_{\max} = 640$ nm),该过程是一个可逆的反应过程。

2.2 Nafion-结晶紫传感器对湿度的响应结果 25℃下,在传感器最大吸收波长640 nm处,测定相对湿度为30%~100%范围内的响应曲线,得响应信号吸光度 A 与相对湿度RH的线性回归方程: $A = -0.167 + 4.43 \times 10^{-1} RH$, $r = 0.9976$ 。结果表明,在测定的相对湿度范围内,响应信号 A 与湿度存在较好的线性关系。在所建立的实验条件下,该传感器对85%相对湿度的响应时间优于2 min,恢复时间优于1 min,测定精密度为2.6% ($n = 6$);当信噪比为3时,该传感器的分辨率为5% RH。

2.3 样品气体温度对传感器性能的影响 测定了299.15~324.15 K范围内的相对湿度标准系列,得

收稿日期: 2004-05-31.

基金项目: 国家“八六三”计划海洋监测技术主题项目(批准号: 818-09-07)资助。

联系人简介: 王小如(1950年出生),女,博士,教授,博士生导师,从事原子光谱、质谱以及化学传感器等研究。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

E-mail: mt2elp@fio.org.cn

到不同温度下传感膜的透光率 $T^{\text{透}}$ 与RH之间的回归方程、灵敏度及线性相关系数(见表1)。

Table 1 The linear relationship between $T^{\text{透}}$ and RH at different temperatures

T/K	Regression equation	S	r	T/K	Regression equation	S	r
299.15	$T^{\text{透}} = 1.14 - 0.457RH$	0.457	0.988 1	313.15	$T^{\text{透}} = 1.07 - 0.141RH$	0.141 0	0.978 0
303.65	$T^{\text{透}} = 1.08 - 0.247RH$	0.247	0.986 9	320.15	$T^{\text{透}} = 1.04 - 0.073 1RH$	0.073 1	0.983 8
308.65	$T^{\text{透}} = 1.07 - 0.160RH$	0.160	0.990 7	324.15	$T^{\text{透}} = 1.04 - 0.075 2RH$	0.075 2	0.956 1

结果表明, 在实验的温度范围内, 传感膜透光率 $T^{\text{透}}$ 与相对湿度RH之间有一定的线性关系, 但是不同温度下传感膜的灵敏度 S (曲线方程斜率)则随温度的升高而不断降低. 由表1数据可见, 在不同温度下, 其曲线截距在1.14~1.04之间变化很小, 可以作为一个常数, 取其平均值1.07, 而传感膜灵敏度 S 是与温度 T 相关的变量, 则 $T^{\text{透}}$ 与RH之间的关系式可以表达为 $T^{\text{透}} = 1.07 - S \times RH$. 对表1中数据, 以 $\ln S$ 为应变量, $1/T$ 为自变量, 对表1中相应的数据进行线性回归得 $\ln S = -24.3 + 6974/T$, $r = 0.977 4$. 因传感膜对相对湿度的吸光度 A 与其透光率 $T^{\text{透}}$ 有负倒数关系^[2]: $A = -\lg T^{\text{透}}$. 由此可求得样品温度 T , 吸光度 A 与相对湿度RH三者的函数关系为

Table 2 The results of sensor to detect the relative humidity prepared from the solutions of saturated salts, the RH in sensor lab and Baichen seashore ($\bar{x} \pm SD$, $n = 6$)

Saturated salt solution	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	$NaNO_2$	KCl
Standard RH(%)	42.0	65.0	85.0
Result from sensor(%)	43.5 ± 0.5	62.2 ± 0.8	86.5 ± 0.4
Relative deviation(%)	3.6	4.3	1.8
Sensor lab	51.1 ± 0.6		
Baichen seashore	67		

$$A = -\lg[1.07 - \exp(-24.3 + 6974/T) \times RH]$$

上式所表达的函数关系表明, 由传感器所测得的未知湿度样品的吸光度以及样品温度可准确地求出该温度下样品的相对湿度. 根据已经测定的吸光度与温度, 经温度校正后, 测定已知湿度的饱和盐溶液以及传感器实验室与厦门白城海滨的湿度值, 其结果如表2所示.

参 考 文 献

- [1] Brook T. E., Taib M. N., Narayanaswamy R.. Sensors and Actuators B[J], 1997, 38: 272—276
 [2] Wuhan University(武汉大学). Analytical Chemistry(分析化学)[M], Beijing: High Education Press, 1995: 356—358

Effect of Temperature on Sensing Performance of Optical Fiber Relative Humidity Sensor Based on Nafion-crystal Violet Film

JIN Xing-Liang^{1,2}, JING Miao³, ZHAO Ying¹, WANG Zhuang-Xiong²,
 ZHOU Kai², LI Wei¹, ZHUANG Zhi-Xia¹, WANG Xiao-Ru^{1,3*}

(1. Key Laboratory of Analytical Sciences of MOE, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Shenzhen Marine and Fishery Environment Monitoring Station, Shenzhen 518049, China; 3. First Institute of Oceanography, S. O. A., Qingdao 266061, China)

Abstract The optical fiber relative humidity sensor based on Nafion-crystal violet film was developed. The effect of sample temperature in the range from 299.15 K to 324.15 K on the sensing performance of the sensor was investigated. The mathematical function between temperature and the sensitivity of the sensor was established according to the reactive theory of sensor to the relative humidity, which was validated with the experiment. With the research, the application range of the sensor was extended, which made the sensor keep a good veracity when it was used *in situ*.

Keywords Temperature; Effect; Nafion-crystal violet; Optical fiber relative humidity sensor

(Ed.: K, G)