

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200025019

UDC _____

厦门大学硕士学位论文

光纤传感技术在pH、溶解氧测量和中药材指纹识别中的
应用

荆 淼

指导教师: 王小如 教授(厦门大学化学化工学院)

李 伟 副教授(厦门大学化学化工学院)

申请学位级别 硕 士

专业名称 分 析 化 学

论文提交日期 2003.5

论文答辩日期 2003.6

学位授予单位和日期 厦门大学 2003年6月

答辩委员会主席 _____

评阅人 _____

2003 年 5 月

**The Study of Fiber Optical Sensors and Their
Applications in measurements of pH, dissolved oxygen
& identification of herbal medicines fingerprinting**

A Dissertation Presented

By

Miao JING

Supervisor:

Professor & Ph.D: Xiaoru Wang

Associate Professor & Ph.D: Wei LI

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the

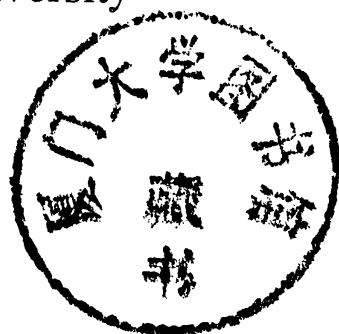
Degree of MASTER in SCIENCE

May, 2003

Department of Chemistry, Xiamen University



6832



目 录

目 录

摘要	1
第一章 综述：光纤技术及溶胶凝胶法制备传感膜	7
1 光纤技术	7
1.1 光纤技术的起源、发展和特点	7
1.2 光纤化学传感器的工作原理	8
1.3 光纤化学传感器的仪器结构	8
2 溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 制备光纤传感膜	10
2.1 基本原理	10
2.2 溶胶-凝胶法的基本工艺流程	11
2.3 溶胶-凝胶过程中参数的影响	11
第二章 海洋环境监测的光纤 pH 传感器	20
1 引言	20
2 实验部分	22
2.1 仪器与试剂	22
2.2 系统组成与响应原理	23
2.3 传感膜的制备与安装	24
2.4 测定方法	25
2.5 标准缓冲溶液的配制	25
2.6 人工海水配置	25
3 结果与讨论	25
3.1 分子探针的选择	25
3.2 传感膜配方的优选	26
3.3 响应时间及稳定性	27
3.4 响应曲线及其线性	28
3.5 干扰因素考察	29

3.6 温度的响应	30
4 结 论	31
第三章 基于荧光猝灭原理的光纤化学传感器在线检测水中溶解氧	33
第一节 概述	33
1. 引言	33
2. 相关技术发展现状	34
2.1 分析物识别器的探索	34
2.2 光纤传感膜的制备方法	35
2.3 光纤氧传感器的应用	37
3 展望	38
第二节 方法原理	39
1. 荧光猝灭理论	41
第三节 光纤氧传感器的研制	41
1 实验部分	41
1.1 仪器与试剂	41
1.2 系统的组成与响应原理	41
1.3 氧传感膜的制备与安装	43
1.4 标准曲线的建立	43
1.5 测定方法与分析结果预报	43
2 结果与讨论	44
2.1 分子探针的选择	44
2.2 传感膜配方的优选	48
2.3 原位在线监测	51
2.4 实际水样中溶解氧的测定	58
3. 结 论	61
第四章 光纤近红外光谱技术及其在中药材识别中的应用	65
1. 引言	65

目 录

2. 甘草药材物质群近红外光谱指纹特征的提取和表达	66
2.1 原理	66
2.2 近红外光谱特点	67
2.3 傅立叶变换型近红外光谱仪	69
2.4 NIRS 光谱分析方法	70
2.5 近红外光谱信息的采集与预处理	72
3. 计算方法	73
3.1 SIMCA 法的计算方法	73
3.2 SIMCA 法的计算步骤	74
3.3 主成分分析	75
3.4 偏最小二乘 (PLS) 方法	76
3.5 系统聚类分析	76
4. 实验方法与步骤	77
4.1 实验设备与样本	77
4.2 训练集的制备	77
5. 结果与讨论	78
5.1 甘草药材的近红外光谱特征	79
5.2 制样方法	80
5.3 采样过程	81
5.4 精密度试验	82
5.5 同属不同种中药材的 NIRDRS 模式识别分析法	82
6. 数据库的建立	89
7. 结论	90
附录 在学期间发表论文情况、致谢	93

摘 要

本论文由四部分组成：1. 综述：光纤技术及溶胶-凝胶光纤技术 2. 海洋环境监测的光纤 pH 传感器；3. 基于荧光猝灭原理的光纤化学传感器在线监测水中溶解氧；4. 光纤近红外光谱在线检测中药指纹图谱。

论文的第一部分综述了光纤技术的起源、发展及其应用于化学传感器的优点；光纤化学传感器的原理特点；阐述所采用溶胶-凝胶法制备传感膜的工艺过程，包括溶胶-凝胶法的基本原理，基本工艺流程，溶胶-凝胶过程中前驱物、加水量、催化剂、pH 值、控制干燥的化学添加剂和温度等参数对传感膜性能的影响。

论文的第二部分综述了近几年光纤 pH 传感器的研究进展，并对传感器的原理、传感材料、响应性能等方面进行了评述；在光纤 pH 传感器研制中，对所研制仪器的系统组成、响应机理、传感膜的制备与安装、标准曲线的建立以及测定方法等进行了阐述。讨论了海洋中酸碱度的平衡体系的形成，考察了数种分子探针的响应范围和灵敏度。选择溴甲酚绿作为分子探针，探讨了多孔聚合物的制作及指示剂的固定等关键技术，研究了数种材料制备的多种传感膜对 pH 的响应特性。为提高响应性能，通过有机掺杂，改变指示剂的微环境，以期获得具有较宽 pH 动态检测范围和较高稳定性的光纤化学传感膜，以适应海洋环境 pH 检测的要求。同时就用于海水中 pH 在线监测的光纤光谱仪的搭建、传感探头的设计与制作进行了实验室探索，为仪器系统的完善奠定了基础。

论文的第三部分三章论述了基于荧光猝灭原理的光纤化学传感器在线监测水中溶解氧。本研究在原已有的基础上进行优化实验，提高传感膜的各项性能。

第一章概述了溶解氧的定义和在生产生活中的重要意义；溶解氧测定的常规方法；探索了不同时期应用于氧传感器的荧光指示剂的种类和性能；制备氧传感探头的几种方法原理和光纤氧传感器在医学、生物、海洋监测等领域中的应用现状。

第二章介绍了本实验的荧光猝灭理论和溶胶-凝胶技术。荧光猝灭理论的基础是 Stern-Volmer 方程，主要采用的动力学数学模型。分子探针的选择与制备。

第三章介绍了在线光纤小型溶解氧传感器实验设计，阐述了实验机理，包括系统组成与响应原理，荧光指示剂、传感膜的制备与安装，标准曲线的建立，测定方法及分析结果预报，人工海水配制等；讨论了传感膜配方的优选，从硅醇盐前驱物、交联

剂二甲基二甲氧基硅烷、醇类、控制干燥的化学添加剂和作为氧传感探针的钌化合物等物质的种类和用量方面进行对照性实验, 确定最佳的传感膜配方; 然后考察了温度对响应信号的影响; 传感膜的可逆性、稳定性及响应时间, 结果表明氧传感膜对溶解氧的响应具有良好的可逆性, 稳定性, 较快的响应时间和较长的使用寿命; 制作了响应曲线, 计算了响应曲线的线性, 在测定的浓度范围内, 响应信号与浓度间存在良好的线性关系 ($r=0.9998$, $n=6$), 方法的日内和日间 $RSD < 2.0\%$, 最低检出限为 $0.01 \mu\text{g/mL}$; 考察了标准海水中主要离子浓度放大 1 倍后的样品溶液、盐度在 $0\sim 49$ 范围内的人工海水, 以及 pH 在 $1\sim 13$ 范围内的缓冲溶液等干扰因素的对膜响应的影响, 结果无显著性干扰; 为扩大本方法的应用范围, 考察饱和硫化氢、各种表面活性剂对传感膜的影响; 将本法与国标法相比较, 验证了方法的可用性; 将小型 CCD 光纤光谱仪用于在线监测各种水质的溶解氧; 仪器优化, 实现小型化, 快速、在线监测水质溶解氧。

前三部分的主要创新之处在于: ①通过优化传感膜配方确定了以溶胶-凝胶法制备传感膜的工艺流程, 成功地将指示剂包埋在不同类型的硅薄膜中。提高了光纤氧传感器对溶解氧的识别能力, 使该传感器的各项性能指标达到了预期目标。②本文将光纤传感膜直接偶合在光纤探头上, 便于控制试验条件, 以进行样品测试的方法学研究。在现场测试中, 可直接将光纤传感探头放入待测样品中进行原位监测。③由于所使用的分子探针的激发光谱在可见区范围, 光源的体积得以减小, 达到了实现整体仪器的微型化的目的。所制备的溶胶-凝胶传感膜与 CCD 小型光谱仪配套研制成功应用于环境监测、质量控制的光纤传感器。

论文第四部分论述了光纤近红外光谱技术对甘草指纹特征的提取和表达。

从中药材鉴定的重要意义出发, 讨论了应用近红外光纤传感探头测定中药材物质群指纹图谱的应用。概述了近红外技术在药材质量控制中的研究状况。

建立中药材物质群指纹图谱, 其目的主要在于能够比较全面地反映中药材所含化学成分的种类与数量, 进而用于中药材的鉴别和质量控制。中药材指纹图谱的建立, 应以系统的化学成分研究和药理学研究为依托。为此, 建立的中药材物质群指纹图谱应具有整体性、特征性、模糊性和稳定性

建立近红外 (NIR) 模式识别, 区分未知样本的半定量模型, 考察不同的化学计

量方法, 如相似度匹配 (Similarity match) 法、距离匹配 (Distance match) 法、判别分析 (Discriminate analysis) 法、主成分分析 (Principle component analysis, PCA) 法、偏最小二乘 (Partial least square, PLS) 法、人工神经网络 (Artificial neural network, ANN) 技术及专家系统等。

通过不同的制样方法及综合大量甘草信息, 建立指纹图谱数据库同时利用化学分类信息, 借助数学和计算机技术成功的对甘草进行分类, 讨论了地区间分类、属间界限划分等各种问题。

Abstract

This dissertation consists of four parts: 1. Fiber optical sensor technology and sol-gel method; 2. Fiber optical pH sensor used in inspecting seawater; 3. Fiber optical oxygen sensor based on fluorescence quench in inspecting dissolved oxygen; 4. Fiber optical near-infrared sensor in Chinese traditional medicinal classify;

In the first part, a review summarized the origin, development and excellence of usage in chemical sensor with fiber-optical technology, the characteristic of Fiber Optical Chemical Sensor(FOCS) are introduced. Sol-gel processes include basic theory, primary steps, and the influence of some parameters to the sol-gel membrane performance such as precursor, water, catalyzer, pH value, drying control chemical additives and temperature.

A review was given to summarize researches about pH sensitive membrane sensor developed recently in the second part, which showed the optical pH sensor had received more and more recognition from scientists for its advantage such as on-line and in-situ realized easily.

Immobilization of sensing reagents in the host matrix of optochemical sensors greatly affects their stability. In this paper, organic dye is entrapped into sol-gel matrices to act as reactive chromophores. Silica based sol-gel porous glasses are the most common hosts used for organic dopants in photometric sensing. This silica matrix presents the following desirable properties: resistance enough to physical deformation; chemical inertness low interaction with the analyte; high photochemical and thermal stability; and optical transparency. The sol-gel process is attractive for making porous membranes for optical sensors because of the relatively simple chemistry and because of the low polymerization temperature which allows encapsulation or attachment of organic probe molecules that are unstable at higher temperature.

In this work, the main purpose is the preparation and characterization of silica based sol-gel coatings doped with the pH sensitive chromophore. In order to optimize the property of sol-gel membrane, quantity of the parameters and species has been

experimented. Such as silica sol-gels, precursor, solution, water, catalyzer, pH value, drying control chemical additives and temperatures, etc. This sensor shows relatively high fluorescence intensities and long pH range from 3 to 11. Effects of the storage conditions on the response of the layer are studied by placing it in distilled water in vials for 3 months. No changes are observed in terms of signal change, response time, but a little dye is detectable in the storage fluid.

In the third part, the article includes: 1. Summary; 2. Methods and principles; 3. The manufacture of fiber-optical oxygen sensor.

First, the article summarized the definition and importance about dissolved oxygen (DO), the general methods of measuring DO. Those deferent fluorescence indicators have been used in oxygen sensors during more than twenty years and their deferent capability as fluorescence indicators. There have several methods of making sensor membrane including sol-gel process. And usage of the fiber-optical oxygen sensors in iatrology, biology, ocean inspect etc.

The second is about methods and principles of this experiment. The Stern-Volmer equation was described the oxygen quenching progress.

The third includes experimental、 results and discussion.

Optimizing the component of sol-gel membrane by chancing species and quantity of those parameters had mentioned content. The optode shows a satisfactory linear response for the dissolved oxygen in water ($r = 0.9998$, $n = 6$). The relative standard deviations were less than 2.0%, the detection limit was $0.01\mu\text{g/mL}$ ($S/N=3$). The exposure time and recovery time of the optode membrane are 20s and 60s respectively. The reversibility of the fluorescence signal was evaluated by alternate measurements in oxygen saturated water and nitrogen-purged water. The sensor has good reproducibility and long-term stability. The interference was investigated and the selectivity of method in seawater was affirmed by a conventional method.

Optical fiber near-infrared sensor is reported in the fourth part. To setup the standard of traditional medicine is important to control the quality of agriculture、 manufacture and

so on.

A new means of in traditional medicine monitoring was developed by means of the computer technique and the fiber-optic sensor technique. The distance match analysis and the principle component analysis method were applied to constructing the mathematical model for the simultaneous determination of Glycyrrhiza uralensis from different producing area by near-infrared spectrum. The proposed method showed a good stable and selective recognizable performance by means of a validation test, the standard deviations of within-day and between-day were 6.3×10^{-3} and 7.8×10^{-3} respectively. A new applied way for NIR was developed in traditional medicine classify. The system could provide a profitable new technique for on-line monitoring of Glycyrrhiza uralensis.

Keywords: Fiber-optical sensor; pH; Dissolved oxygen; Sol-gel process; Fluorescence quenching; Near-infrared; traditional medicine;

第一章 综述：光纤技术及溶胶凝胶法制备传感膜

1. 光纤技术

1.1 光纤技术的起源、发展和特点^[1]

光导纤维系于 20 世纪 50 年代中兴起的一种新技术，其兴起的原意是简化传统分立元器件（透镜、反射镜等）构成的光学仪器结构，缩小光学系统尺寸。令从事纤维光学研究的光学界始料不及的是，由于光纤种种独特的技术优点，60 年代起光纤技术在通信领域迅速、全面发展，至今已成为远距离、大容量、高信息密度通信技术的基础。80 年代，光纤技术又在化学、生物学、环保、生态各领域蔓延繁殖。如今光纤化学和光纤生物传感技术已成为国际上热门的研究专题，并在化学反应监控和检测、生物学研究、生化反应测控、环保和生态监控、医学临床等方面开发出各种新颖的应用技术和仪器装置。

以光纤为基础开发的光纤传感器具有一系列优点：

- (1) 直径小，便于分析装置小型化；可简化光学系统元件，并可构成柔性光学系统；
- (2) 光纤材料无毒、生物兼容性好；
- (3) 工作时不产生电磁辐射、有毒气体、液体或废渣，不需化学试剂、溶剂等，本身不易受电磁干扰，可在高温、高压化学反应条件下工作，无噪声；
- (4) 光纤传输损耗低、光频容量大，便于实现多通道分析；
- (5) 可直接插入非整直空间或无法采样的小空间，在不影响检测对象的组成、活性或反应过程的情况下进行连续监测；
- (6) 选择适当的指示剂及相应的固定化方法可构成各种光纤化学或光纤生物传感器；
- (7) 不需参比信号，简便、可靠、使用方便；利用光纤消失波技术，能在线分析抗原和抗体等。
- (8) 价廉、轻巧、使用寿命长，铺设和维护方便。

正因为 FOCS 有上述优点^[2, 3]，因此，它一出现就受到世界各国学术界和研究机构的高度重视，有关 FOCS 的学术论文持续增长。近年来，光导纤维化学和光导纤维生

物传感器 (Fiber Optical Biological Sensor) 的研究非常活跃, 已成功用于生产过程和化学反应过程的自动控制、遥测分析、新型环境污染物自动监测网络系统的建立、食品分析、药物分析、生物医学和临床化学中各种无机和有机物分析以及免疫分析等^[4~7]。FOCS 正迅速崛起, 成为分析化学和生物医学分析的前沿研究领域之一, 将推动检测技术的发展, 也将引起分析仪器的重大变革。下面就 FOCS 的工作原理、仪器设计作一介绍。

1.2 光纤化学传感器的工作原理

光纤化学传感器的基本工作原理可以这样描述: 由光源发出的光经过光纤送入调制区 (固定有敏感试剂), 被测物质与试剂相作用, 引起光的强度、波长、频率、相位、偏振态等光学特性发生变化, 被调制的信号光经过光纤送入光探测器和一些信号处理装置, 最终获得待分析物的信息。FOCS 可分为两种基本类型: 光导型和化学型。在光导型传感器中, 光纤仅作为光传导器件, 利用其它敏感物质感受被分析物质的变化; 在化学型传感器中, 光纤本身形成传感媒介, 与化学传感系统相结合, 被分析物与化学传感试剂的化学作用引起传输光的某些特性发生变化, 通过光纤可以检测出这种变化。如损耗波型 FOCS 就是一种化学型 FOCS, 它是将光纤的包层剥去, 涂敷化学传导物质, 当被分析物与其作用时, 使涂层性质发生变化, 导致光从涂层中漏出或性质改变, 引起光波传输损失, 故亦称消失场光纤传感器。使用化学型传感器可解决一些无色的、非吸光或非荧光物质的检测问题^[8]。

根据被分析物与试剂作用后的光学特性, FOCS 可采用不同的检测方法。例如: 波长扫描法, 光吸收法, 反射法, 化学发光法, 荧光强度检测, 荧光淬灭检测, 荧光时间分辨检测, 损耗波谱检测, 喇曼散射光谱检测等。

1.3 光纤化学传感器仪器结构^[9~13]

对于不同的分析目的, FOCS 的仪器装置有所不同, 但基本组成大致相同。FOCS

的基本结构系统如图 1，分别以发光二极管和光电二极管为光源和检测器，一条分叉的光纤用于光传输。光纤的有效直径应与光电元件的有效直径相符合，这样，发光二极管和光电二极管能够与光纤有效地结合而无须使用透镜。

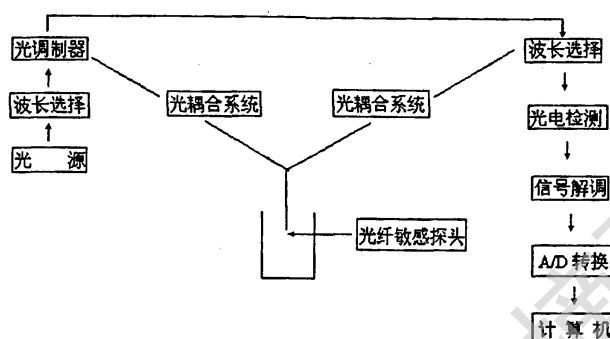


图 1. FOCS 的基本结构

Fig.1 The basic structure of FOCS.

用于 FOCS 的激发光源主要有激光光源、白炽光源、发光二极管 (LED)、半导体激光器 (LD) 等。激光能提供稳定的高能辐射，单色性好，适于远距离传感及单光纤结构，但其特定的波长使它在使用上有一定的局限性，而且价格昂贵；白炽光源，如钨灯和石英卤素灯，波长范围从近紫外→可见区→近红外，给波长选择带来方便，而且光能量高，但存在着与光纤的连接、耦合、调制、滤波等诸多麻烦；LED 光源结构简单，价格便宜，发射光谱带宽较窄，通常为 20-30nm，可选择的波长范围为 550-1800nm。但由于许多 FOCS 需用紫外或近紫外的短波长，使 LED 的使用受到一定的限制。光源发出的光进入探测器之前，必须把检测试样所需波长以外的其它光都隔离掉，常用的波长选择机构有干涉滤光片、棱镜单色仪、光栅单色仪等。杂散光在许多情况下干扰测定，因而需将光源发出的光调制，将有用信号与外部杂散信号分离。光耦合系统使入射光聚集到光纤中并将从光纤返回的信号光导向光探测器。激光准直性好，光截面小，可以很有效地耦合到光纤中；白炽光源则需要透镜将光束聚焦到光纤中，可选择玻璃或石英透镜；LED 发出的光可直接耦合到光纤中，亦可通过透镜耦合。由于光探测器有较大的有效面积和接收角，所以光纤与探测器之间的耦合很容易实现。根据所使用波长的范围，FOCS 使用的光导纤维可选用不同材料的光纤芯。在

紫外区要用石英光导纤维,在可见区可用一般的玻璃光导纤维,当波长大于 450nm 时,可选用更为廉价的塑料光导纤维。使用的光导纤维可以是单根的,也可以是多根或成束的;可以做成单臂的,也可以做成多臂分叉的。使用单臂光导纤维时,仪器必须能对入射光信号和检测光信号从时间、相位和波长范围等方面加以区分,这样才能避免入射光散射引起的较强的背景干扰。单臂光纤对遥测传感器最合适,在一些特定的小空间如毛细血管的连续测定中经常采用

由上可见,FOCS 是融纤维光学、微电子学、精密机械、计算机、生物、化学等学科于一体的高新技术。

1980 年美国国家健康实验室 Peterson 等报告了世界上第一例用于监测生物体液 pH 值的 FOCS,1984 年又报告了用于测量血液中氧气分压的 FOCS。多年来 FOCS 在医药领域已取得较大进展,在其他领域也不断开发出新颖的 FOCS,如光纤 pH 传感器、光纤 NH_3 、 SO_2 、 CO_2 、 O_2 气敏传感器、光纤离子传感器、光纤有机污染物传感器、光纤碱金属传感器及光纤免疫传感器等。

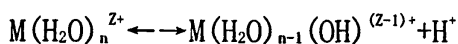
当然光纤传感器目前还存在一些不足,如易受外界杂散光的影响使检测信噪比和分析灵敏度降低,光纤通光表面易被沾污而降低工作效率和检测灵敏度,在紫外区玻璃光纤材料长期受短波照射透明度会下降故不宜用于超紫外区,用在流动池检测时分析物浓度梯度会引起折射率的变化使分析精度下降等^[14,15]。

2 溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 制备光纤传感膜

2.1 基本原理^[16,17]

Sol-gel 法采用化学试剂溶液或溶胶为原料,反应物在液相下均匀混合并进行反应。反应生成物是稳定均匀的溶胶体系,无沉淀发生,经放置一定时间转变为凝胶。室温下的水解和缩聚形成松散的凝胶网状结构,干燥和高温处理通过除去溶剂和水分将提高凝胶的密度。在溶胶阶段,可在各种基体上铺膜,包括光纤和平面玻璃。Sol-gel 法的基本原理和过程是:

- (1) 溶剂化:能电离的前驱物—金属盐的金属阳离子 M^{Z+} 将吸引水分子形成溶剂单元 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{Z+}$ (Z 为 M 离子的价数),为保持它的配位数而强烈地释放 H^+ 的趋势。

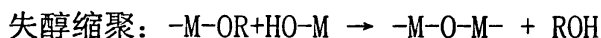
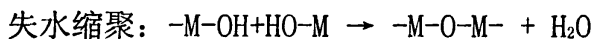


(2) 水解反应：非电离式分子前驱物，如金属醇盐 $M(OR)_n$ (n 为金属 M 的原子价)，与



反应可延续进行，直至生成 $M(OH)_n$ 。

(3) 缩聚反应，分为：



2.2 溶胶-凝胶法制膜的基本工艺流程

溶胶-凝胶工艺的基本流程图可用以下的方框图表示：

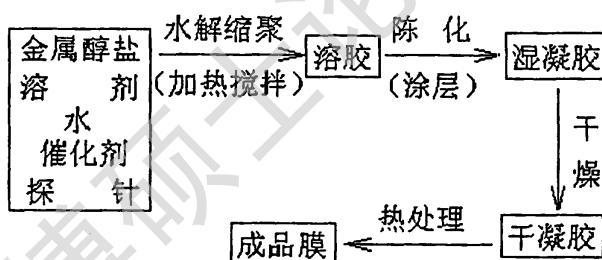


Fig.2 The basic sol-gel progress for membrane fabricating.

2.3 溶胶-凝胶过程中参数的影响

Sol-gel 过程中水解和缩聚的速度受以下几种参数的影响：前驱物，加水量，催化剂，pH 值和温度等。

2.3.1 前驱物

溶胶-凝胶法所用原料包括金属醇盐、醋酸盐、乙酰丙酮盐、硝酸盐、氯化盐等，但金属醇盐具有容易用蒸馏、重结晶技术提纯、可溶于普通有机溶剂、易水解等特性，因而被广泛应用于溶胶-凝胶法中作为前驱物。

因为氧原子有着较强的电负性，金属醇盐常显示出一定的极性，但大多数金属醇盐的挥发性和在一般有机溶剂中表现出的相当程度的溶解性，又使它们具有共价化

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库