

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 9825011

UDC\_\_\_\_\_

学 位 论 文

光纤氧传感膜的研制及传感器  
在环境监测中的应用研究

洪江星

指导教师: 庄峙厦高级工程师(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 2001.5

论文答辩日期 2001.6

学位授予单位和日期\_\_\_\_\_

答辩委员会主席\_\_\_\_\_

评阅人\_\_\_\_\_

2001 年 5 月

**THE STUDY OF FIBER OPTICAL OXYGEN  
SENSOR MEMBRANE AND SENSOR' S  
APPLICATION IN ENVIRONMENT MONITORING**

A Dissertation Presented

By

***Jiangxing HONG***

Supervisor:

Senior Engineer : **Zhixia ZHUANG**

Associate Professor : **Wei LI**

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the

Degree of

**MASTER OF SCIENCE**

May,2001

Department of Chemistry, Xiamen University

# 目 录

摘要.....	1
Abstract.....	3
第一章 文献综述 .....	5
1 引言.....	5
2 国内外相关技术发展现状.....	8
2.1 光纤技术的起源、发展和特点.....	8
2.2 光纤化学传感器.....	9
2.3 荧光指示剂的探索.....	13
2.4 制备光纤氧传感膜的方法.....	16
2.4.1 化学方法制备氧传感膜.....	16
2.4.2 物理方法制备氧传感膜.....	17
2.5 光纤氧传感器的应用.....	18
3 展 望.....	20
4 参考文献.....	22
第二章 方法原理.....	26
1 荧光猝灭理论.....	26
2 溶胶-凝胶法制备氧传感膜的基本原理.....	27
2.1 溶胶-凝胶法的基本原理.....	27
2.2 溶胶-凝胶法制膜的基本工艺流程.....	28
2.3 溶胶-凝胶过程中参数的影响.....	29
2.3.1 前驱物.....	29
2.3.2 pH 值.....	31

2.3.3	加水量.....	34
2.3.4	共溶剂.....	36
2.3.5	控制干燥的化学添加剂.....	36
2.3.6	温度.....	38
3	参考文献.....	39
第三章 光纤氧传感器的研制及应用研究.....		40
第一节	实验部分.....	40
1	仪器与试剂.....	40
2	系统组成与响应原理.....	40
3	传感膜的制备与安装.....	43
4	标准曲线的建立.....	43
5	测定方法与分析结果的预报.....	43
6	人工海水的配制.....	44
第二节	结果与讨论.....	45
1	传感膜配方的优选.....	45
1.1	硅醇盐前驱物.....	45
1.2	交联剂 DiMe-DiMOS.....	46
1.3	醇共溶剂.....	48
1.4	甲酰胺.....	50
1.5	不同配位体的钕化合物的响应结果.....	50
2	温度对响应信号的影响.....	55
3	可逆性、稳定性及响应时间.....	55
4	响应曲线及其线性.....	57
5	干扰因素考察.....	60

6 方法的可用性试验 .....	61
7 测定几种实际水样中的溶解氧浓度 .....	62
8 在线监测厦大白城海域海水中的溶解氧 .....	64
9 结论 .....	67
10 参考文献 .....	68
附录 在学期间发表的论文 .....	69
致谢 .....	70

## 摘 要

本论文由三个部分组成：1.文献综述；2.方法原理；3. 光纤氧传感器的研制及应用研究。

在第一章中，在研读文献的基础上综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；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；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。

在第二章中，介绍了本论文所涉及的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。采用溶胶-凝胶法制备氧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氧传感膜性能的影响。

第三章光纤氧传感器的研制及应用研究分为实验部分和结果讨论两节。

第一节实验部分介绍了实验使用的仪器和试剂，阐述了实验方法，包括系统组成与响应原理，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。

第二节结果与讨论中，首先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；监测了响应膜的可逆性、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 ( $r=0.9992$ ,  $n=6$ )，方法的日内和日间的相对标准偏差 RSD 在 1.7%~5.0% 之间，最低检出限为  $0.03 \mu\text{g/mL}$ ；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 0~49 范围内的人工海水，以及 pH 在 1~13 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；将本法与国标法相比较，验证了方法的可用性，最终用于在线监测海水中的溶解氧。

本工作的主要贡献在于：通过优化传感膜配方确定了以溶胶-凝胶法制备氧传感膜的工艺流程，成功地将荧光指示剂钌化合物包埋在可透氧的硅薄膜中。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。为了便于控制试验条件以进行样品测试的方法学研究，本文将光纤氧传感器耦合于流通池系统中。在现场测试中，光纤氧传感探头可直接进行溶解氧的原位监测。由于所使用的荧光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-凝胶氧传感膜与 CCD 小型光谱仪配套，研制成功的光纤氧传感器可应用于环境监测。

**关键词：** 光纤氧传感器 溶解氧 溶胶-凝胶 荧光猝灭

## **Abstract**

This dissertation consists of three parts: 1. Literature summary, 2. Methods and principles, 3. The manufacture and investigation of fiber-optical oxygen sensor.

In the first part, the article summarized the definition and importance about dissolved oxygen (DO), the general methods of measuring DO. The origin, development and excellence of usage in chemical sensor with fiber-optical technology, the characteristic of fiber optical chemical sensor are introduced. 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 part is about methods and principles of this experiment. The Stern-Volmer equation described the oxygen



quenching progress. 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.

The third part of this paper includes: 1. Experimental. 2.

### Results and discussion.

The experimental introduces the instruments and reagents be used. The basic principle of the experiment including system composing, responding theory, making and installing of sensor membrane, establishing standard curve, measuring, predicting results and confecting manual seawater etc.

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 ( $r = 0.9992$ ,  $n = 6$ ). The relative standard deviations were 1.7% ~ 5.0 %, the detection limit was  $0.03 \mu\text{g/mL}$  ( $S/N=3$ ). The exposure time and recovery time of the optode membrane are 30s and 90s respectively. The reversibility of the fluorescence signal was evaluated by alternate measurements in oxygen saturated water and nitrogen-purged water. The relative standard deviation ( $n=6$ ) is found to be 0.6%. The fluorescence intensity of the membrane in contact with flowing water was recorded over a period of 96h. From fluorescence intensity values

taken every 4h (n=24) a RSD of 6% was obtained. After 3 month, the fluorescence signal of the membrane had decreased by 16%. The decrease may be due to washing out of fluoroprobe, but this was not an obstacle to its further use; the quantitative information ( $F_0 / F$ ) did not change significantly, where  $F_0$  and  $F$  are the fluorescence intensities in the absence and in the presence of oxygen, respectively. 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.

Keywords: Fiber-optical oxygen sensor; Dissolved oxygen; Sol-gel process; Fluorescence quenching

# 第一章 文献综述

## 1. 引言

水体与大气交换或经化学反应、生物化学反应溶解于水体中的氧称为溶解氧(dissolved oxygen, DO)。水体受有机物和还原性物质污染,可使溶解氧降低。当气相与水体平衡速率小于污染反应速率时,溶解氧可趋于零,厌氧菌得以繁殖,使水质恶化。与空气平衡状态下,20℃时一标准大气压下水中的溶解氧浓度是 $9.2 \mu\text{g/mL}$ ,温度上升,则浓度降低。对大部分鱼类的生存来说,溶解氧浓度是不能低于 $5 \mu\text{g/mL}$ 的。在污水处理厂,污水的生化降解是通过细菌在氧存在情况下受到侵蚀而获得的,在这个过程中如果不能保持充足的空气供应就会造成厌氧微生物和与硫酸反应的产物硫酸盐还原细菌的活性提高,除了有毒与恶臭外,还会造成严重的腐蚀问题。生存系统中氧化是很重要的,但在其它一些环境条件下,氧化可能是不受欢迎的,甚至是有害的,如在酶发酵过程中须小心地控制氧浓度,同时在食品生产中应避免由于氧化造成的污染。解决工业管道的氧化腐蚀问题则需监测十亿分之一标准的溶解氧。医学上,血液作为氧到达人体组织和细胞的传输介质,监测血液中的溶解氧也很重要。显然,了解在人体不同部位血液中溶解氧的分布状态对生理学和其它医学研究都十分重要<sup>[1-8]</sup>。因此在化学工业、医疗保健、生物学以及食品卫生等许多领域的研究中氧浓度测定的地位越来越重要。尤其在环境保护方面,近年来,随着工农业生产的发展,各种工业废物、生活污水、过量施用化肥等对环境的污染加剧,尤其是水体污染成为当今人们关心的焦点。作为水质的指示标

准，溶解氧测定的地位也越来越重要。

测定溶解氧的国家标准方法是 Winkler 碘量法，Winkler 法是在一定量的水样中，加入适量的氯化锰和碱性碘化钾试剂后，生成的氢氧化锰被水中溶解氧氧化成褐色沉淀，主要是  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ，加硫酸酸化后，沉淀溶解。在碘化物存在下，被氧化的锰又被还原为二价态，同时析出与溶解氧原子等摩尔数的碘分子。用硫代硫酸钠滴定析出的碘，以淀粉指示终点。这种方法有效且结果精确，但存在需消耗大量的样品和耗时长等不足。大部分清洁水样及污染不严重的水样一般可直接采用碘量法进行分析，但在实际工作中也会遇到一些问题，如加入固定剂后，沉淀加入硫酸难以溶解完全；氧化还原物质  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等，在水中与溶解氧作用很慢或不作用，但加酸后，在释放出与溶解氧相当的游离碘的过程中，这些氧化还原物质也会产生碘或消耗碘，从而直接干扰溶解氧的测定<sup>[9,10]</sup>。总之，Winkler 滴定分析法费时费力又只能离线分析，无法对过程中氧的浓度作出及时响应。

Wittkampf 等<sup>[11]</sup>介绍了一种使用薄硅膜的 Clark 电极类型的氧传感器，它是基于伏安法和安培法循环作用的电化学方法。以硅胶膜处理过的铂芯片电极为参比电极，以微电极阵列为工作电极目的使仪器小型化，允许在搅拌或不搅拌条件下通过阴极电流测定溶解氧。该方法的响应时间为 1min，连续工作 12 小时以上仅产生可忽略的漂移和很低的噪音，线性曲线显示 0-100% 的氧浓度。该法可以克服碘量法某些无法消除的干扰，能够在线检测氧的浓度，但信号电流从产生至达到平衡的过程缓慢，限制了分析测定速度。由于 Clark 电极的透氧膜容易老化，而且它依靠电极本身的氧化还原反应来测定氧的浓度，测定过程中消耗氧，所以它的测量精度和响应时间都受到扩散系数的严重约束<sup>[12]</sup>。

此外，用于测定氧浓度的还有比色法，二次波长分光光度法，伏安式传感器，氧化锆微量氧分析仪，聚苯乙烯阴离子交换膜电化学氧传感器及 HYY2-1 型、JYD-1 型、MH-214 型、RY-3 型等多种型号的溶解氧测定仪<sup>[13-23]</sup>。比色法和二次波长分光光度法都是根据水中的溶解氧与析出的  $I_2$  成当量关系，且碘液是有色的，从而通过用分光光度计测定碘液的吸光度来判定溶解氧的含量，这些方法的前提与 Winkler 碘量法相同，需预先固定水中的溶解氧，故无法在线测定。氧化锆微量氧分析仪只能测定气态氧。伏安式传感器，聚苯乙烯阴离子交换膜电化学氧传感器及 HYY2-1 型、JYD-1 型、MH-214 型、RY-3 型等多种型号的溶解氧测定仪与 Clark 法类似，都是属于电极类型的氧传感器，依靠电极本身的氧化还原反应来测定氧的浓度，测定过程中消耗氧是这类方法的致命缺陷。其它的氧传感器还有成本低廉的半导体氧传感器<sup>[4]</sup>，再循环流动荧光氧传感器等<sup>[5]</sup>。

当光纤成为传感器的主体材料时，光纤化学传感器得到了迅猛的发展。以 Stern-Volmer 方程为理论基础的多环芳烃的荧光猝灭技术是氧传感器研究领域的一个重大突破。将所产生的荧光可被氧原子猝灭的荧光体制成氧传感膜耦合于光纤端部，采用高亮度发光二极管为光源与微型光电二极管检测系统，得到低成本、高性能、便携式的光纤氧传感器，它克服了滴定分析法和 Clark 溶氧电极法的不足，可用在各种复杂的环境中在线连续监测溶解氧<sup>[24]</sup>。近年来，人们为探索新的荧光传感材料做了大量工作，其中过渡金属有机化合物尤其受人注目，由于这些化合物大多具有很长的激发态寿命，在可见光范围内具有很强的吸收光谱，对氧敏感而又不消耗氧，对光和热以及强酸强碱或有机溶剂等都非常稳定，因而成为理想的氧检测材料。制备光纤氧探头，需要将荧光体固定在一定的基体上。本文采用溶胶-凝胶法制作胶体薄膜，溶胶-凝胶法包括硅酸盐的水解和缩聚、胶

凝、干燥与陈化、高温处理与密集等复杂的过程，可获得均匀性与纯度极高，膜多孔性能好，具有良好热稳定性和光学透明度的薄膜<sup>[25]</sup>。本文通过对比实验，获得按优选配方制备的氧传感膜，将其与光纤耦合进行性能监测。先后考察温度对响应信号的影响，响应膜的可逆性、稳定性及响应时间，响应曲线的线性，干扰因素等的影响，并将本法与国标法相比较，验证了方法的可用性。所制备的溶胶-凝胶氧传感膜与 CCD 小型光谱仪配套，研制成功的光纤氧传感器可应用于环境监测。

## 2. 国内外相关技术发展现状

### 2.1 光纤技术的起源、发展和特点

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课题，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<sup>[26]</sup>。

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；利用光纤消逝波技术，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。

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。

## 2.2 光纤化学传感器

光纤化学传感器(Fiber Optical Chemical Sensor, FOCS)，又称光极(Optrode)，这一新的术语是由“optical”(光学的)和“electrode”(电极)二词合成的，它强调传感器在使用方法上与离子选择性电极的相似性，然而在原理上它们又极为不同。光纤化学传感器是指安装在光纤端部的试

剂相装置，通常由称作分子探针的化学试剂、固相支持剂和其他辅助材料制成。它是伴随光纤、光纤通讯技术、光纤物理传感技术的发展而逐步形成的，是分析化学近二十年来的一项重大进展<sup>[27]</sup>。与传统的电化学传感器相比，FOCS 具有其特有的特点：

- (1) 光纤及探头均为可微型化，生物兼容性好，加之良好的柔韧性和不带电的安全性，使之尤其适用于生物和临床医学上的实时、在体检测；
- (2) 光纤传输功率损耗小，传输信息容量大，抗电磁干扰，且耐高温、高压，防腐蚀、阻燃防爆，使之可用于远距离遥测和某些特殊环境的分析；
- (3) 可采用多波长和时间分辨技术来提高方法的选择性，可同时进行多参数或连续多点检测，以获得大量信息；
- (4) 适当选择化学试剂及其固定方法，可检测多种物质，灵活性很大；
- (5) 不需要电位法的参比电极，当用廉价光源照射样品时，成本可大大降低；
- (6) 在大多数情况下，FOCS 不改变样品的组成，是非破坏性分析。

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



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库