

荧光指示剂载体对荧光法溶氧传感器荧光膜性能的影响

左 陈¹, 李建雄^{*1}, 刘安华¹, 陈建明², 李炳蔚²

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640;

2. 新会康宇测控仪器仪表工程有限公司, 广东江门 529100)

摘 要:以沉淀白炭黑、气相白炭黑和 MQ 树脂负载荧光指示剂 $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$, 添加到二甲基硅橡胶, 制备氧敏感荧光膜, 研究指示剂载体和用量对荧光膜荧光输出的影响。结果表明: 纯硅橡胶荧光膜的荧光输出很低, SiO_2 填料可作荧光指示剂的载体提高指示剂的分散和荧光效率, SiO_2 填料提高荧光效率的能力为 MQ 树脂 > 气相白炭黑 > 沉淀白炭黑。含 10% SiO_2 载体的硅橡胶制备的荧光膜, 其荧光输出随指示剂用量线性增加, 直至指示剂用量达 0.1%, 但 SiO_2 填料降低荧光膜的响应速度。

关键词:溶解氧传感器; 指示剂载体; 聚二甲基硅氧烷; 荧光膜; 邻菲咯啉钉

中图分类号: O657.39

文献标志码: A

文章编号: 1006-6144(2014)03-347-05

水体溶解氧含量的测量在环境监测、海洋科学、生命科学、水产养殖、污水处理、生化反应、临床医学等众多领域都有重要意义。目前, 能满足溶解氧在线测量的技术有荧光淬灭法^[1], 其所用荧光指示剂主要是邻菲咯啉钉和卟啉铂类的过渡金属络合物^[2-3]。由荧光指示剂和载体制成的氧敏感荧光膜是荧光淬灭法溶氧测量仪的关键, 它决定溶氧仪的灵敏度、响应速度和使用寿命。

硅凝胶与过渡金属络合物相容性好, 是过渡金属荧光指示剂早期使用的载体材料。但硅凝胶具有多孔性, 脆性大, 强度低, 指示剂容易流失, 荧光膜的使用寿命短。为改善荧光膜的使用寿命, CHU 等^[4]采用正辛基三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯为前驱体, 合成硅烷改性凝胶膜, 吸附荧光指示剂制备荧光膜; 罗峰^[5]采用三氟丙基三甲氧基硅烷和丙基三甲氧基硅烷改性硅凝胶, 将荧光指示剂包埋于溶胶-凝胶膜中制作荧光膜。改性硅凝胶能在维持荧光膜灵敏度和响应速度的同时, 减缓荧光指示剂的泄露, 延长荧光膜的使用寿命。以聚合物包埋荧光指示剂可显著减少荧光指示剂的流失。在聚合物材料中, 聚二甲基硅氧烷(PDMS)的透气性极佳, 透气系数高^[6]。但过渡金属络合物在 PDMS 中溶解度低, 指示剂分子容易聚集, 荧光效率低。改善指示剂分子在 PDMS 中的分散性成为提高荧光膜性能的关键。LU 等^[7]采用纳米二氧化硅吸附荧光指示剂, 然后掺混到 PDMS 中, 发现随着二氧化硅用量增加, 荧光寿命延长, 灵敏度降低。邱微微等^[8]以正硅酸乙酯交联 PDMS 和包埋荧光指示剂, 制作荧光膜, 可制得对氧分子具有良好响应特性的高疏水性荧光膜。

白炭黑粒子表面拥有丰富的羟基和比表面^[9], 可很好的吸附荧光指示剂。MQ 树脂是具有核壳结构的有机硅树脂, 其内部为 Si—O—Si 键连接的纳米笼型无机 SiO_2 核, 外部为含 $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ 的有机壳。MQ 树脂的性能随 M 与 Q 组分的摩尔比而变。当 M/Q 值低于 0.7, MQ 树脂可溶于醇类极性溶剂^[10], 能很好地吸附醇溶性 $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$ 荧光指示剂, 并能与 PDMS 保持良好的相容性。本文合成 M/Q 比值为 0.6 的醇溶性 M/Q 树脂, 用溶液法负载 $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$ 荧光指示剂, 然后掺混到 PDMS 中制成荧光膜, 测量其荧光响应, 并与不同粒径白炭黑作载体的荧光膜比较, 研究载体材料和荧光指示剂用量对荧光膜性能的影响。

收稿日期: 2013-07-08

修回日期: 2013-08-06

* 通讯作者: 李建雄, 男, 副教授, 主要从事电子封装材料、荧光溶氧传感器方面的研究工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

U-3010 型紫外-可见分光光度计(日本,日立公司);BRUKER Vector22 型傅立叶红外光谱仪(德国, Bruker 公司);KYO-01 型溶氧测量仪(康宇测控仪器仪表公司)。

三(4,7-联苯-1,10-邻菲咯啉)二氯化钌($\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$, 荧光级),六甲基二硅氧烷(HMDSO, 分析纯),阿拉丁试剂;正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯),广州化学试剂厂;沉淀白炭黑(工业级),福建远翔化工;气相白炭黑(工业级),广州吉必盛科技;聚二甲基硅氧烷(PDMS, 工业级),深圳红叶杰科技;二月桂酸二丁基锡(分析纯),阿拉丁试剂;盐酸(分析纯),氢氧化钠(分析纯),无水乙醇(分析纯),氮气(99.9%),氧气(99.9%)。实验用水为去离子水。

1.2 MQ 树脂制备

往三口烧瓶中加入 2.05 g 无水乙醇、6.42 g 水和 2.05 g 浓盐酸。升温至 60 °C,加入 4.86 g (0.03 mol) HMDSO, 搅拌 15 min。滴加 20.8 g (0.1 mol) TEOS, 继续反应 1.5 h, 得均相 MQ 树脂溶液。

1.3 荧光指示剂的负载

将一定量 $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$ 溶于无水乙醇, 配制成质量分数为 0.1% 的 $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$ 乙醇溶液。取 1 g 该溶液和不同质量的沉淀白炭黑、气相白炭黑或 MQ 树脂溶液混合, 超声分散处理 20 min, 60 °C 干燥, 得负载荧光指示剂 $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$ 质量分数为 0.2%~3% 的白炭黑或 MQ 树脂。

1.4 荧光胶与保护胶配制

取 1 g PDMS 与 0.1 g 负载不同 $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$ 的白炭黑或 MQ 树脂混合, 然后加入 0.2 g TEOS 和 5 mg 二月桂酸二丁基锡, 配制成 SiO_2 填料含量相同、指示剂含量不同的荧光胶。对无载体填充 PDMS 荧光胶体系, 直接将 $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$ 溶液与 PDMS、TEOS 和二月桂酸二丁基锡混合。

取 50 mg 炭黑与 1 g PDMS 研磨混合, 再加入 0.2 g TEOS 和 5 mg 二月桂酸二丁基锡, 混合均匀, 配制成黑色保护胶。

1.5 氧敏感荧光帽制备

将光学透镜外表面用 10%wt 氢氧化钠溶液处理和水、无水乙醇清洗。取 30 mg 荧光胶涂布于透镜, 待荧光胶表干后, 取 20 mg 黑色保护胶涂布于荧光层表面, 室温固化 12 h, 即得 $\text{Ru(dpp)}_3\text{Cl}_2$ 含量不同的氧敏感荧光帽。

1.6 荧光溶氧传感器

传感器主要由调制 LED 光源、荧光帽、红色 LED 参比光源、光电管和信号处理模块组成。LED 发出调制 460 nm 蓝光, 经滤光片到达荧光膜, 激发荧光膜中的指示剂分子产生荧光, 经 610 nm 滤光片到达光电管, 光电管将荧光信号转化为电信号。溶解氧淬灭受激荧光指示剂分子, 导致荧光强度和寿命发生变化。与参比光源比较, 从荧光强度、荧光寿命或相位 φ 的变化可求得溶解氧含量^[11]。本实验采用荧光强度测量模式。

1.7 氧敏感性测试

取两蒸馏水瓶, 注满自来水, 分别通入氮气和氧气 0.5 h 以上, 直至溶氧测量仪输出不变, 即分别得氮气和氧气饱和水。将荧光帽装于 KYO-01 溶氧测量仪, 置于氮气或氧气饱和水中, 读取输出值和平衡时间, 将稳定输出值减去测量仪的背景输出, 得荧光膜的荧光输出响应值。

2 结果与讨论

2.1 MQ 树脂的红外光谱鉴别

将 HMDSO 与 TEOS 反应液于 60 °C 干燥, 得白色粉末, 将其与 KBr 研磨压片, 在 400~4 000 cm^{-1} 进

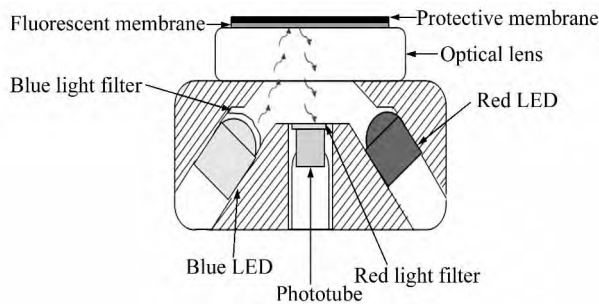


图1 荧光溶氧传感器结构示意图

Fig. 1 Diagram of the dissolved oxygen sensor

行红外光谱分析, 所得结果如图2所示。产物在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处出现硅羟基 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收带, $2\,960\text{ cm}^{-1}$ 处有甲基氢伸缩振动吸收带, $1\,257$ 、 846 cm^{-1} 和 758 cm^{-1} 处有 $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}$ 基团的吸收带, $1\,085\text{ cm}^{-1}$ 处有无机 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的反对称伸缩振动吸收带。红外光谱分析结果表明所合成的产物为含有无机二氧化硅和甲基硅烷键的 MQ 树脂^[12]。

2.2 荧光指示剂载体对荧光膜荧光输出响应值的影响

图3是氮气饱和水中荧光帽荧光输出响应值随载体材料和荧光指示剂用量的变化情况。直接将荧光指示剂 $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$ 溶液与硅胶混合制作的荧光帽, 其荧光输出很低。指示剂用量低于 0.1% 时, 荧光输出几乎被环境噪音淹没; 指示剂用量为 0.1% 时, 荧光输出响应仅为 4 mV 。

增加荧光指示剂用量, 荧光输出响应增大, 但在用量为 0.5% 时荧光输出响应才 23 mV 。

以沉淀白炭黑载负荧光指示剂后加入硅胶制作荧光帽, 指示剂的荧光效率得到改善。荧光指示剂用量为 0.02% , 荧光输出响应为 17 mV 。随荧光指示剂用量增加, 荧光输出响应线性增长, 用量为 0.08% 时, 荧光输出响应为 49 mV 。但当指示剂用量超过 0.08% , 荧光输出响应增幅降低, 不再随指示剂用量线性增加。以气相白炭黑载负荧光指示剂制作荧光帽, 指示剂的荧光效率与以沉淀白炭黑为载体的相近。用量 0.02% , 荧光输出响应值为 18 mV , 荧光效率与沉淀白炭黑的相当, 但线性响应范围可延伸到指示剂用量 0.1% , 输出响应值达 62 mV 。当荧光指示剂用量超过 0.1% , 输出响应不再随指示剂用量线性增加。

以 MQ 树脂载负指示剂制作荧光帽, 指示剂的荧光效率比白炭黑作载体的高。用量为 0.02% 时荧光输出响应达 26 mV , 比白炭黑高约 9 mV 。其线性响应范围也可延伸至 0.1% , 荧光输出响应值达 174 mV 。与气相白炭黑类似, 当指示剂用量超过 0.1% , 荧光输出响应偏离线性关系。图3清楚表明白炭黑和 MQ 树脂都可提高荧光膜指示剂的荧光效率, 但 MQ 树脂的效率最高, 气相白炭黑与沉淀白炭黑的效率相当, 气相白炭黑有比沉淀白炭黑高的线性响应范围。

荧光指示剂 $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$ 是强极性分子, 在非极性的 PDMS 中溶解度低, 无载体时在 PDMS 膜内聚集严重, 光吸收效率低; 同时, 指示剂分子间激发能转移的概率大, 从而荧光帽的荧光输出低。白炭黑和 MQ 树脂颗粒表面含有丰富的羟基, 可吸附指示剂分子, 改善指示剂分子在硅胶中的分散, 减少指示剂分子在 PDMS 中的聚集, 提高光吸收效率和荧光效率。然而, 在载体用量一定的情况下, 可载负指示剂的表面积不变, 当指示剂用量增加, 指示剂分子聚集, 荧光效率降低, 偏离线性响应。

沉淀白炭黑和气相白炭黑粒径分别在 100 nm 和 10 nm 量级^[13], 而比表面积分别约为 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 。因此, 气相白炭黑有比沉淀白炭黑大的吸附能力, 气相白炭黑作载体的荧光膜表现出宽的线性响应范围。MQ 树脂有多孔的 SiO_2 核和带硅烷基的壳^[14], 它不但有丰富的表面吸附指示剂分子, 而且表面的硅烷基可能减少 SiO_2 颗粒表面吸附容留的氧分子, 因而表现出更高的荧光效率。

图4是在氧气饱和水中, 荧光帽荧光输出响应随载体材料和荧光指示剂用量的变化情况。与氮气饱和水中的变化趋势类似, 载体能提高荧光膜的荧光输出响应, 且效率为 MQ 树脂 > 气相白炭黑 > 沉淀白炭黑, 输出响应随指示剂用量增加而增大, 只是荧光输出响应的绝对值变小。在氧气饱和水中, 荧光帽的荧光输出值随着指示剂用量增加变化不大, 因为大部分受激指示剂分子被氧分子淬灭。

2.3 荧光指示剂载体对荧光膜氧淬灭比的影响

取荧光指示剂用量为 0.1% , 载体材料不同的荧光膜, 比较在氮气饱和水和氧气饱和水中的荧光输出响应值, 考察指示剂载体对荧光膜氧淬灭比的影响。表1列出了所得结果。

无载体载负的荧光膜氧淬灭比仅为 1.33 , 远低于有载体负载的荧光膜。用沉淀白炭黑、气相白炭黑和 MQ 树脂作载体, 荧光膜氧淬灭比分别为 8.14 、 7.75 和 6.2 。在无载体荧光膜中, 指示剂分子聚集严重, 激发能的分子间转移多, 荧光发射少, 荧光膜的氧淬灭比低。表面吸附减弱氧分子对激发态指示剂分子的能量转移和淬灭, 沉淀白炭黑的粒径比气相白炭黑和 MQ 树脂的大, 比表面积较小, 颗粒表面吸附容

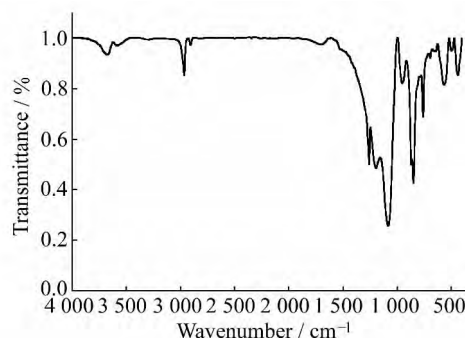


图2 六甲基二硅氧烷与正硅酸乙酯水解缩合产物的 FTIR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of the product of HMDSO and TEOS

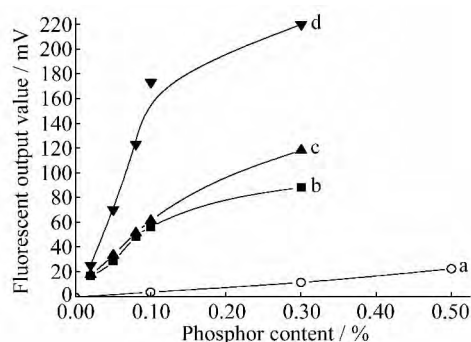


图3 氮气饱和水中荧光帽荧光输出响应值随载体材料和荧光指示剂用量的变化

Fig. 3 Variation of fluorescence output of fluorescent membrane with phosphor content and carrier type in nitrogen saturated water

a; carrier free; b; precipitated silica; c; fumed silica; d; MQ resin.

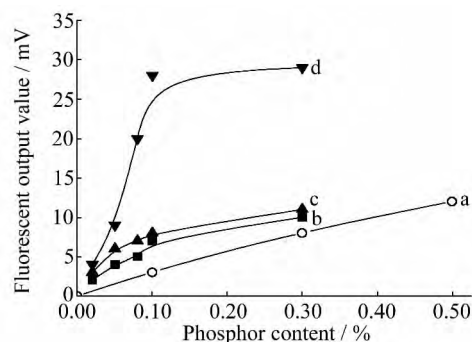


图4 氧气饱和水中荧光帽荧光输出响应值随载体材料和荧光指示剂用量的变化

Fig. 4 Variation of fluorescence output of fluorescent membrane with phosphor content and carrier type in oxygen saturated water

a; carrier free; b; precipitated silica; c; fumed silica; d; MQ resin.

表1 不同载体的氧敏感荧光膜的氧淬灭比

Table 1 Oxygen quenching ratio of oxygen-sensitive fluorescent membrane filled with 10% of different carriers

Carrier type	Carrier free	Precipitated silica	Fumed silica	MQ resin
Fluorescence output in nitrogen saturated water/mV	4	57	62	174
Fluorescence output in oxygen saturated water/mV	3	7	8	28
Oxygen quenching ratio	1.33	8.14	7.75	6.21

留的氧分子少,故氧淬灭比较高。而气相白炭黑比表面积大,吸附容留氧多,淬灭激发态指示剂分子增多,从而导致氧淬灭比降低。MQ树脂具有多孔的 SiO_2 结构,其比表面和容留氧的活度可能与气相白炭黑不同,氧淬灭比略低。

2.4 载体对荧光膜平衡时间的影响

将填充载体不同而指示剂用量相同的荧光膜从氮气饱和水转换到氧气饱和水环境,测量荧光输出平衡时间,考察载体对平衡时间的影响,所得结果如图5所示。无载体荧光膜从氮气饱和水到氧气饱和水的平衡时间仅为1 min,其响应速度远大于有载体载负的荧光膜;而沉淀白炭黑、气相白炭黑和MQ树脂载负指示剂荧光膜的平衡时间分别为8、28和34 min。载体对氧分子在荧光膜中的扩散有阻碍作用,使氧分子的扩散速度减小,实际扩散路径增大,从而使平衡时间变长。气相白炭黑的粒径较沉淀白炭黑小,对氧分子在膜内扩散的阻碍作用较大,从而导致平衡时间延长。MQ树脂具有多孔结构,MQ树脂的内部孔道严重阻碍氧分子的扩散,因此,荧光膜的平衡时间更长。

2.5 荧光膜的稳定性

以硅凝胶制备的荧光膜普遍存在指示剂流失问题,即使以硅烷改性硅凝胶,也只能减缓指示剂流失。实验显示以二甲基硅烷改性的硅凝胶荧光膜在蒸馏水中连续使用3个月,荧光输出下降16%,而氧淬灭比维持不变^[15]。本实验制备的荧光膜以硅橡胶包埋指示剂载体并采用保护胶,大大降低了指示剂流失的可能性。荧光膜室温固化和稳定2 d后,在水中连续使用3个月,荧光输出响应值无明显变化。且以MQ树脂分散荧光指示剂分子,荧光膜的荧光响应值大,灵敏度高,表明MQ树脂负载荧光膜具有良好的稳定性和实用性。

3 结论

沉淀白炭黑、气相白炭黑和MQ树脂载负荧光指示剂可以有效改善荧光指示剂 $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$ 分子在

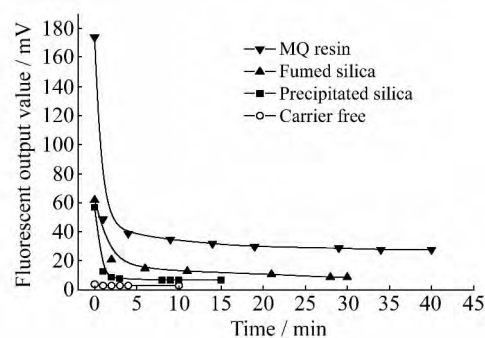


图5 不同载体氧敏感荧光膜从氮气饱和水到氧气饱和水响应时间

Fig. 5 Response time of oxygen-sensitive fluorescent membrane with different carriers in nitrogen saturated water and oxygen saturated water

PDMS 中的分散性,提高荧光膜的荧光效率。MQ 树脂的效率大于白炭黑的效率。载体粒径小,比表面积大,载负能力强,线性范围越宽,荧光膜荧光输出响应值大。然而,载体粒径越小,比表面积越大,结构性越高,荧光膜荧光输出响应的平衡时间越长。

参考文献:

- [1] YUAN Dong(袁 东),FU Da-you(付大友),ZHANG Xin-shen(张新申),ZOU Yu-quan(邹玉权),TU Jie(涂 杰),LI Xiang(李 翔). Leather Science and Engineering(皮革科学与工程)[J],2006,16(3):42.
- [2] Che Chi-ming, Hou Yuan-jun, Michael C C, Guo Jian-hua, Yu Liu, Yue Wang. J Mater Chem[J],2003,(13):1362.
- [3] HOU Chang-jun(侯长军),ZHANG Hong-ying(张红英),HUO Dan-qun(霍丹群). Transducer and Microsystem Technologies(传感器与微系统)[J],2008,27(3):1.
- [4] CHU Cheng-shane, LO Yu-lung. Sensors and Actuators B[J],2010,(151):83.
- [5] LUO Feng(罗 峰). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J],2011,27(2):175.
- [6] ZHOU Yu-ju(周郁菊),ZHANG Ju-hua(张菊华),GU Yi(顾 宜),CAI Xing-Xian(蔡兴贤). New Chemical Materials(化工新型材料)[J],1996,1:8.
- [7] LU Xin, IAN Manners, WINNIK M A. Macromolecules[J],2001,34(6):1917.
- [8] QIU Wei-wei(邱微微),ZHU Zhen-zhong(朱振中),LI Peng(李 鹏),LIU Guo-wei(刘国卫). Applied Chemical Industry(应用化工)[J],2012,41(10):1763.
- [9] LIU Jian-lu(刘建路),ZHANG Qi-lin(张启林),LIANG Jinlong(梁金龙),PAN Yu-Qiang(潘玉强). China Powder Science and Technology(中国粉体技术)[J],2012,18(4):39.
- [10] XU Xiao-qu, WU Chuan, ZHANG Bao-hua, DONG Hong. J Appl Polym Sci[J],2013,128(6):4189.
- [11] McDonagh C, Koller C, Meevov A K. Sensors and Actuators B[J],2001,74(1-3):124.
- [12] WEN Jian-xiu(翁剑秀),MA Guo-wei(马国维),ZHANG Wei(张 薇),LI Cheng(李 诚),FAN Hong(范 宏). Bulletin of Science and Technology(科技通报)[J],2012,28(11):148.
- [13] NING Yan-sheng(宁延生),MA Hui-bin(马慧斌),WANG Hui-lin(王惠玲),ZHANG Yan-feng(张岩峰),WANG Huai-feng(王怀峰). Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业)[J],2002,34(1):18.
- [14] XU Xiao-qiu(徐晓秋),YANG Xiong-fa(杨雄发),DONG Hong(董 红),WU Chuan(伍 川),JIANG Jian-xiong(蒋剑雄). New Chemical Materials(化工新型材料)[J],2009,37(10):5.
- [15] HONG Jiang-xing(洪江星). The Study of Fiber Optical Oxygen Sensor Membrane and Sensor's Application in Environment Monitoring(光纤氧传感膜的研制及传感器在环境监测中的应用研究)[D]. Xiamen(厦门): Xiamen University(厦门大学),2001.

Effect of Phosphor Carriers on Performance of Fluorescent Membranes for Dissolved Oxygen Sensors

ZUO Chen¹, LI Jian-xiong^{*1}, LIU An-hua¹, CHEN Jian-ming², LI Bing-wei²

(1. School of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640;

2. Xinhui Kangyu Control Systems Engineering Inc, Jiangmen 529100)

Abstract: Precipitated silica, fumed silica and synthesized MQ resin were adopted to adsorb phosphor $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$, and the pigmented fillers were mixed with polydimethylsiloxane to fabricate oxygen-sensitive fluorescent membranes. The effects of the SiO_2 filler type and phosphor content on the performance of the fluorescent membranes were investigated. The fluorescence output of the membrane without fillers was very poor. SiO_2 fillers could function as phosphor carriers to improve the dispersing of the phosphor and enhance the fluorescence efficiency of the phosphor. In regard to the enhancement capacity, the SiO_2 fillers could be ranked in MQ resin, fumed silica and precipitated silica. Filled with 10% of SiO_2 , the fluorescence output of the membranes increased lineally with phosphor content as the content was below 0.1%. But SiO_2 carriers reduced the response speed of the membranes to dissolved oxygen content.

Keywords: Dissolved oxygen sensor; Phosphor carrier; PDMS; Fluorescent membrane; $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$