

摘要：水中溶解氧含量是衡量水质的重要指标之一，通过溶解氧传感器可对水体中的溶解氧含量进行检测。国外对溶解氧传感器的研究较早，工艺水平较高；国内起步晚，且多是实验研究，在批量生产高品质传感器方面仍待发展。该文设计一种包括载体、胶层、荧光层、保护层 4 层结构的氧敏感膜。荧光层采用四乙氧基硅烷为前驱体，三氟丙基三甲基氧硅烷为有机改性剂，三（4,7-联苯-1,10-邻菲罗啉）二氯化钪为荧光标记物，能有效检测溶解氧含量；保护层可防止外界光线的干扰并减少外界的水对传感器造成损害，能有效提高膜的稳定性和使用寿命。

关键词：溶解氧；荧光层；保护层；荧光指示剂

中图分类号：TP212.2

文献标识码：A

文章编号：1006-883X(2021)01-0009-05

收稿日期：2020-11-03

基于荧光猝灭原理的氧传感器膜头的制备

王相 庞喜龙

威海精讯畅通电子科技有限公司，山东威海 264200

0 引言

在水污染和水资源短缺日益严重的今天，对污水实时监测并及时作出应对处理，在水质监测方面具有重要战略意义。水中溶解氧含量是评价水质的一项重要指标，是水质监测常规五项之一。通过溶解氧检测设备对水的溶解氧含量进行实时监测，结合 pH、浊度等其他检测数据可快速得到水体质量状况，并及时开展相关治理工作^[1-2]。

在溶解氧检测领域，国外溶解氧检测一般采用荧光猝灭效应和极谱法，如德国 WTW 的产品——YSI ProODO 型溶解氧测量仪，该产品测量方便，但是价格昂贵，订货周期长；美国 HACH 的产品——5500 型溶解氧传感器，该产品使用极谱法，具有一定的局限性，维护周期短，具有硫化氢敏感性。国内溶解氧传感器主流产品属自主研发的较少，大多停留在实验研究阶段，研发出的产品在检测速度和精度方面较国外设备有一定的差距^[3-4]，目前研究重点在于检测速度和精度上，对传感器使用寿命的研究仍有欠缺。例如，2016 年南京信息工程大学的朱成刚对传感器结构做出改进，以提高检测精度，但荧光膜性能欠佳；2017 年南方科

技大学的张科等人以 MMA 和 TFEMA 为基质材料，PTOEP 为荧光指示剂，提高了传感器的稳定性，但传感器使用寿命较短，无法投入到在线实时监测领域中；2019 年燕山大学的郭梦雪选择倾注成膜法制备氧传感膜，通过改进传感膜的均匀性、厚度、通透性等提高氧传感膜对溶解氧的猝灭作用，但氧敏感膜未设置保护层，亦存在传感器使用寿命较短的问题^[5]。

本文通过简化溶解氧荧光膜的制备工艺，以四乙氧基硅烷为前驱体，三氟丙基三甲基氧硅烷为有机改性剂，三（4,7-联苯-1,10-邻菲罗啉）二氯化钪为荧光标记物，采用物理包埋法固定荧光指示剂，增加保护层，可在保证产品优质性能的同时实现批量生产。

1 实验仪器和药剂

1.1 实验仪器

真空烘干箱、旋涂机、磁力搅拌器、超声波混合器、超声波喷涂机、高压喷枪等。

1.2 实验药剂

NaOH 溶液、无水乙醇、去离子水、聚氯乙烯粉（PVC）、四氢呋喃（THF）、邻苯二甲酸二（2-乙

基己基)酯(DEHP)、三(4,7-联苯1,10-邻菲罗啉)二氯化钌($\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$)、四乙氧基硅烷(TEOS)、二甲基二乙氧基硅烷(DDS)、桐油、桐油酸、工业顺酐、黑色纯酚树脂、季戊四醇松香酯、工业丁醇、氨水等。

2 测量原理

如图1所示,传感器探头内安装红、蓝色两种LED光源,光源下方是氧敏感膜,两个光源之间是光电检测器。

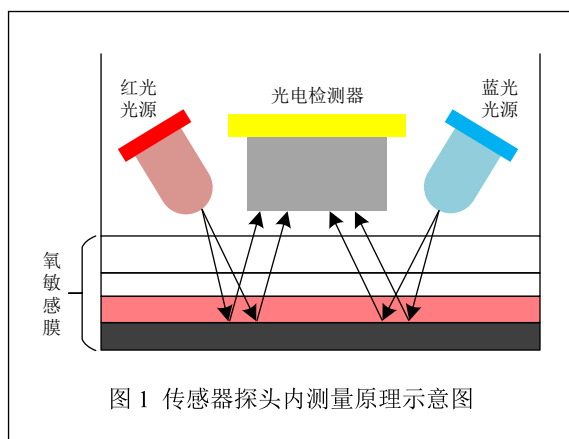


图1 传感器探头内测量原理示意图

蓝色LED光源发出一束脉冲光照射在氧敏感膜上,膜内的荧光物质 F 吸收光子 H_ν ,被蓝光激发为 F^* ,荧光物质的电子从基态跃迁到激发态,该过程称为吸光过程。当激发态的荧光物质释放光子 H_ν 恢复原状,该过程称为荧光过程,产生的能量差会释放出红光,并被传感器中的光电检测器接收到,并测量荧光物质从被激发到恢复原态的这段时间。

当氧气与荧光物质接触后,荧光物质产生红色的强度会降低,产生红光的时间也会缩短,该过程称为猝灭过程。水样中溶解的氧气浓度越高,则荧光物质产生的红光强度就会越低,产生红色光的时间就会越短。

荧光猝灭原理如下显示:

$$F + H_\nu = F^* \quad (\text{吸光过程}) \quad (1)$$

$$F^* = F + H_\nu \quad (\text{荧光过程}) \quad (2)$$

$$F^* + Q = F + Q^* \quad (\text{猝灭过程}) \quad (3)$$

3 实验原理

当氧分子同荧光物质接触时,氧分子会吸收荧光物质处于高态的电子能量,使得荧光物质恢复到基态时不释放出射线。随着氧浓度的增加,释放出射线的强度会降低。同时,荧光物质的振荡加剧,从高能态回到基态的速度加快。释放出的射线的寿命也随之缩短^[6-9],这便是荧光猝灭的原理,可用Stern-Volmer方程^[10]描述:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{sv}[\text{O}_2] \quad (4)$$

其中, I_0 、 τ_0 ——无氧条件下荧光的强度和寿命;

I 、 τ ——在某个溶解氧浓度时的荧光强度和寿命;

K_{sv} ——溶解氧浓度系数,对于某一固定的荧光物质,其值是一定的;

$[\text{O}_2]$ ——溶解氧浓度。

由Stern-Volmer方程可知,荧光强度和荧光寿命与溶解氧浓度之间都存在线性关系,荧光寿命属于荧光的本征参量,具有良好的抗干扰能力,故本文利用荧光寿命来测得溶解氧浓度。传感器上安装红色LED光源作为参比光,采用参比光可有效消除光路和电路产生的附加相差,在测量周期中,红色LED光源可以为光学和电子信号路径提供光线标准作为参考,用以校验氧传感膜层释放的荧光光线,以便提供更稳定且准确的测量结果。

4 氧敏感膜制备

本文设计的氧敏感膜主要分为4层结构,载体、胶层、荧光层、保护层,其排列方式如图2所示。

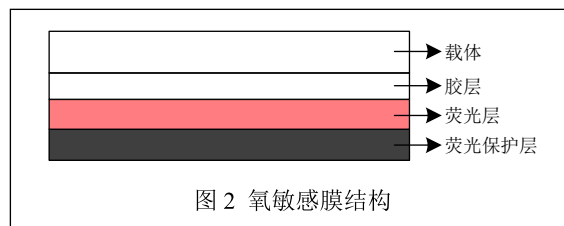


图2 氧敏感膜结构

由于载体选用石英玻璃材料,其附着性较差,因此在载体上旋涂胶层,增强载体的附着能力,方便荧光层涂抹;保护层可避免外界光线干扰,更精确地测量溶解氧的浓度,也使氧敏感膜的使用寿命更长。

4.1 载体

选用透光率 $\geq 95\%$ 的石英玻璃或聚酯片作为基底，其直径 14.5 mm、厚度 2 mm，膜片基底使用前在 1 mol/L 的 NaOH 浸泡 24 h，去除酸性；无水乙醇重洗 2 次，去离子水重洗 3 次，去除表面杂质，在真空干燥箱中烘干备用，处理完之后的基底便是氧敏感膜的载体层。

4.2 胶层

以聚氯乙烯粉 (PVC) 溶解于四氢呋喃 (THF) 后，添加邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP) 作为增塑剂，三者比例为 (PVC) : (DEHP) : (THF) = 8 ~ 12 g : 19 ~ 21 g : 95 ~ 105 mL，混合后制备出胶层。

将 30 μ L 胶层溶液滴在载体玻片中间，依次以 400 r/min, 5 s; 7000 r/min, 20 s; 400 r/min, 5 s 的模式进行旋涂，旋涂完成后平行取出，放入真空干燥箱中烘干 5 min。

胶层不易溶于水且可完全吸附于载体层玻片上，增强了载体层附着能力，方便后续荧光层的涂抹，图 3 即胶层的示意图。

4.3 荧光层

以 $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$ 为荧光指示剂，其具有基本不溶于水、荧光寿命高、灵敏度高优点。

将 230 ~ 260 mg $\text{Ru}(\text{dpp})_3\text{Cl}_2$ 加入到 90 ~ 110 mL 的无水乙醇中，超声波混合均匀，制备成荧光指示剂溶液；用移液枪取四乙氧基硅烷 (TEOS) 和二甲基二乙氧基硅烷 (DDS) 加入 10 mL 圆底烧瓶，接着继续加入去离子水和无水乙醇，加盖密封磁力搅拌 1 h，其中，(TEOS) : (DDS) : 去离子水 : 无水乙醇 = 1~2 mL : 0.5~1 mL : 0.2~0.25 mL : 1~1.5 mL。结束搅拌后用液枪加入 0.5 mL 荧光指示剂乙醇溶液，超声搅拌 10 min 后，放入避光环境陈化 48 h，制得含有荧光指示剂的溶胶—凝胶。

将 30 μ L 的溶胶通过超声波喷涂方式，将荧光层均匀地喷涂在涂有胶层的载体上，制备出带有荧光指示剂的玻片，避光陈化七天以上。

如图 4 所示，前驱体为单纯的 TEOS 凝胶

膜，具有较大的网状孔洞，且孔径分布不均匀，指示剂就会包裹在这些孔洞中，大的网孔容易导致被包埋的指示剂泄露，孔径的分布不均，使凝胶在干燥时容易产生内部应力不均，导致膜的开裂。

从图 5 中可以看出，在前驱体中加入一定量的二甲基二乙氧基硅烷 DDS (DDS:TEOS 体积比为 1:2) 时，凝胶膜内部的孔径尺寸变小，因为 DDS 水解过程中形成了大量 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ 环状分子，他们具有填充空隙，降低孔径尺寸和毛细管应力，减少凝胶收缩等改性作用，使得孔径分布趋于均匀，凝胶膜不易开裂且具有良好的柔韧性，同时包埋的指示剂更加均匀不易泄露。

荧光层的涂抹不选用旋涂方式而是选用超声波喷涂方式。旋涂方式因受力不均容易出现中间厚、四周薄的效果，这样会造成原料浪费且不利于溶解氧检测；

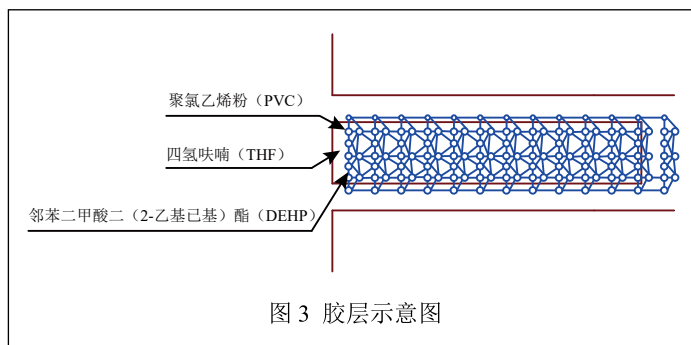


图 3 胶层示意图

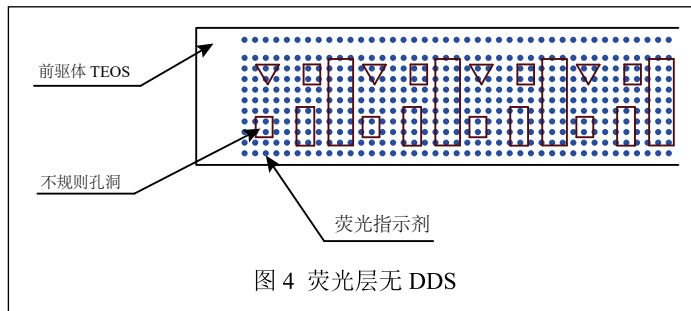


图 4 荧光层无 DDS

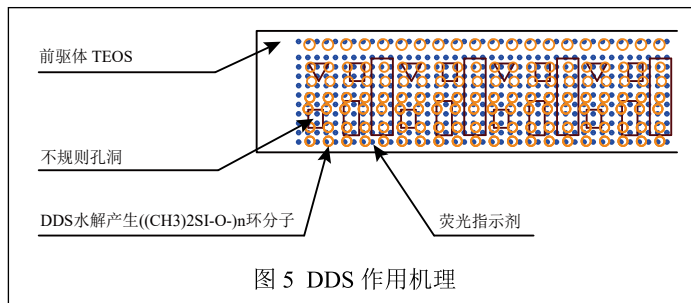


图 5 DDS 作用机理

超声波喷涂方式能够实现快速成膜且均匀地覆盖在敏感膜载体上，而且原料利用率高、飞溅少。

4.4 保护层

将工业桐油、酸值 195 以上的桐油酸、工业顺酐、黑色纯酚醛树脂（软化点 80° 以上，环球法）、季戊四醇松香酯、工业丁醇、纯度为 25 ~ 28% 的氨水（用于中和）按比例充分混合，制得保护层溶液。其比例为：桐油：桐油酸：工业顺酐：黑色纯酚树脂：季戊四醇松香酯：工业丁醇：氨水 = 50 ~ 70 g：14 ~ 20 g：11 ~ 15 g：13 ~ 18 g：7 ~ 10 g：66 ~ 92 g：16 ~ 22 g。

将得到的溶液通过高压喷涂的方式涂于处理后的基底。高压喷涂会将溶液雾化并均匀地附着在基底上，这种方式涂抹的保护层质量好、附着力强，可满足批量喷涂，一致性高，便于工业生产。保护层保护外界光线对荧光层的影响，减少外部流动水对荧光层的损坏，同时水中的氧气分子能够透过保护层，从而与荧光层发生反应，其有微溶于水或者不溶于水、耐腐蚀等特点。

5 测试结果与讨论

5.1 数据分析

5.1.1 激发光谱

在对荧光膜性能测试前，需要检测氧敏感荧光膜是否能被蓝光激发出红光，从而在检测时通过比较参比红光与激发红光之间的相位差即可。图 6 是本文制备的氧敏感荧光膜在被蓝光照射后反馈得到的光谱。从图中可以看出，荧光指示剂在蓝光照射后会激发出红光。

5.1.2 不同 pH 制备环境

图 7 是在制备溶胶 - 凝胶时环境 pH 为 3 时制得的氧敏感荧光膜，整体图像不平滑，氧敏感荧光膜不够稳定；红框内数据为氧敏感荧光膜从无氧水溶液移入到含氧水溶液中时测得的；棕色线是参比红光的相位；绿色线是激发蓝光产生的红光的相位，可以看出相位差增大并逐渐趋于稳定，但趋于平缓时间较长，即膜响应时间较长。

图 8 是在制备溶胶 - 凝胶时环境 pH 为 4 时制得的氧敏感荧光膜，图像整体平滑，即氧敏感荧光膜稳定性好。从红框内的数据显示可知，图像趋于稳定的时间更短，膜响应时间短。

5.1.3 准确度

通过传感器测量不同温度下溶解氧浓度，与标准浓度进行对比，测量误差变化如图 9 所示。从表 1 中可知，测量数据与标准数据偏差较小，偏差范围在 0.05 mg/L，准确度较好。

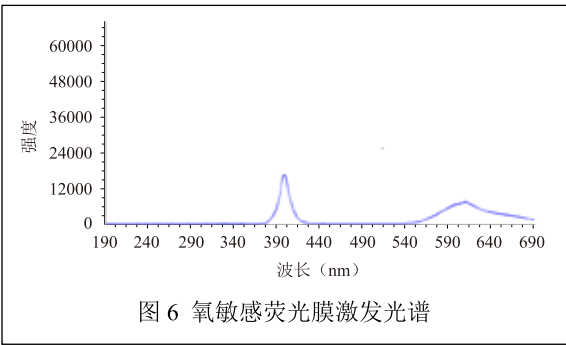


图 6 氧敏感荧光膜激发光谱

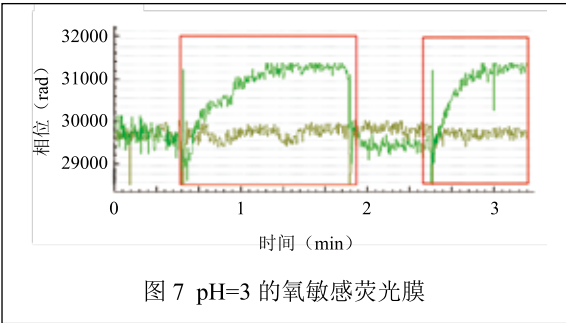


图 7 pH=3 的氧敏感荧光膜

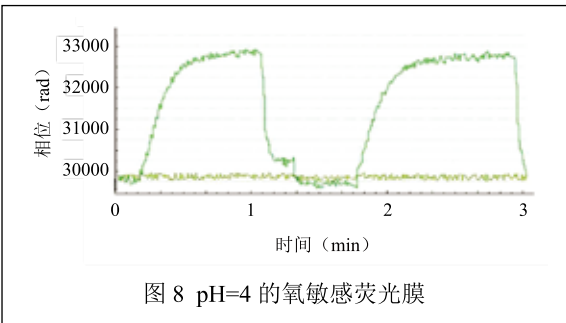


图 8 pH=4 的氧敏感荧光膜

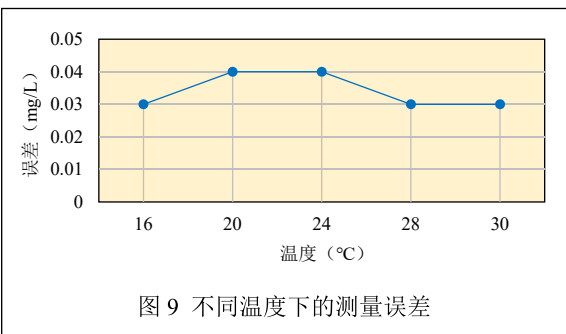


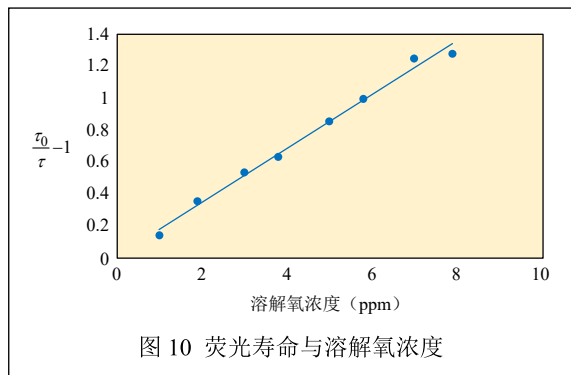
图 9 不同温度下的测量误差

表 1 不同温度下测量和标准浓度

水温 (°C)	16	20	24	28	30
测量浓度 (mg/L)	7.57	8.04	8.36	8.81	9.03
标准浓度 (mg/L)	7.6	8.0	8.4	8.8	9.0
误差 (mg/L)	0.03	0.04	0.04	0.01	0.03

5.1.4 荧光寿命

以标准碘量法测得溶解氧浓度为标准参考值,从而得到不同溶解氧含量对应的原始数据。根据传感器的设计原理,将原始电压信号转换为对应的荧光寿命,同时作出 $\frac{\tau_0}{\tau}-1$ 与氧气浓度的关系曲线,如图 10 所示,可以看出,本文设计的氧敏感膜对不同氧浓度的荧光响应符合 Stern-Volmer 公式,线性相关系数可达到 0.9958。



6 总结

本文设计的氧敏感荧光膜采用物理包埋法固定荧光指示剂,操作简单,重复性好,可降低荧光指示剂的流失,同时提高荧光膜对氧的灵敏度。在 pH=4 的环境中制得溶胶-凝胶,使得制备过程中氧敏感荧光膜不发生开裂、收缩现象,响应时间更快。

参考文献

- [1] 戴文源. 基于荧光猝灭效应的光学溶解氧检测仪的研究与开发[D]. 安徽: 安徽农业大学, 2008.
- [2] 国家环境保护局,《水和废水检测技术方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 杨亦睿. 基于荧光猝灭原理的溶解氧浓度传感器的研究设计[D]. 山东: 青岛理工大学, 2017.
- [4] 李学胜, 周小春, 卢欣春. 基于荧光猝灭法溶解氧传感器研制中遇到的问题解析[J]. 水电与抽水蓄能, 2016, 2(1): 71-74.
- [5] 郭梦雪. 荧光法溶解氧传感器的研制[D]. 河北: 燕山大学, 2019.
- [6] 徐涛. 测量废水活性污泥池中溶解氧的新型光学技术—荧光法溶解氧(LDO)[J]. 环境与可持续发展, 2009, 30(4): 85-88.

[7] 陈锦欣, 赵辉. 污水处理系统中溶解氧测量技术[J]. 测试测量技术, 世界仪表与自动化, 2005(5): 20-51.

[8] 李伟, 陈曦, 庄峙厦, 等. 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[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2001, 37(2): 226-230.

[9] CAMPBELL A, UTTAMHANDANI D. Optical dissolved oxygen lifetime sensor based on sol-gel immobilization[C]. IEE Proceedings-Science Measurement and Technology, 2004, 151(4): 291-297.

[10] DEMAS N J, DEGRAFF A B. Moedling of luminescence quenching-based sensors: comparison of multisite and nonlinear gas solubility models[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67(8): 1377-1380.

Preparation of Oxygen Sensor Membrane Head Based on Fluorescence Quenching Principle

WANG Xiang, PANG Xilong

(Weihai JXCT Electronics Technology Co., Ltd., Weihai 264200, China)

Abstract: Dissolved oxygen content in water is one of the important indicators to measure water quality. The dissolved oxygen sensor can detect the dissolved oxygen content in the water body. Foreign research on dissolved oxygen sensors is relatively early, and the technological level is relatively high; domestically, they started late, and most of them are experimental studies, and the mass production of high-quality sensors is still to be developed. This paper designs an oxygen sensitive film with a four-layer structure including a carrier, a glue layer, a fluorescent layer, and a protective layer; the fluorescent layer uses tetraethoxysilane as the precursor, and trifluoropropyltrimethyloxysilane as the organic modifier. Tris (4,7-biphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium dichloride is a fluorescent marker, which can effectively detect the dissolved oxygen content; the protective layer can prevent the interference of external light and reduce the impact of external water on the sensor Damage, can effectively improve the stability and service life of the membrane.

Key words: dissolved oxygen; fluorescent layer; protective layer; fluorescent indicator

作者简介

王相: 威海精讯畅通电子科技有限公司, 正高级, 研究方向为自动化、仪器仪表。

通信地址: 山东省威海市火炬高技术产业开发区火炬路 221-1 号

邮编: 264200 邮箱: jxwx@jxctdzkj.com

庞喜龙: 威海精讯畅通电子科技有限公司, 中级工程师, 研究方向为机械电气。