

基于[Ru(bpy)₃]Cl₂ 化合物荧光猝灭的氧传感器的研究

应用化学专业

研究生：熊小莉

指导教师：陈欣 副教授

化学和生物传感器的研制是目前分析化学领域中值得重点探索和完善的內容,大量文献报道了各种各样的化学传感器与生物传感器的研制及其主要性能。氧气是人类赖以生存的重要条件,因此探索和研制具有较高灵敏度的氧传感器尤其是溶解氧传感器逐渐成为光化学传感器领域的一个研究热点。目前氧传感器的性能还不能满足实际分析的需要,仍需要进行大量探索性的工作。本文的主要目的就是從固定敏感物质的支持体系着手,探詢研制新的具有实用价值的氧传感器。

在所有的氧敏感材料中,鈦的二亚胺类物质是应用最广泛的一种,关于气态氧和溶解氧的检测都有很多文献报道。并且以鈦的络合物为敏感材料的传感器对氧气的响应一般都符合 Stern-Volmer 方程。但是这些物质常面临的一个问题就是他们的常见盐如氯化物具有水溶性,所以当把这些染料固定在硅胶介质中时,会存在染料流失的问题。

本文一方面研究了將不同金属离子掺杂到硅胶上作为固定荧光试剂氯化三-(2, 2'-联吡啶)鈦[Ru(bpy)₃]Cl₂的支持体系的氧传感器,研究了该体系对氧气的响应($I_{N_2}/I_{O_2}-I_{参比}$),发现掺杂不同金属离子对氧的响应不同。与参比比较,掺杂 5.0×10^{-4} mol/L 的 Co²⁺, Sn²⁺, Th⁴⁺, Zr⁴⁺, Bi³⁺和 10^{-3} mol/L 的 La³⁺后对氧的响应均增强;而掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Pb²⁺, Ti⁴⁺, Mn²⁺, Fe³⁺,

Ce⁴⁺和 2.5×10^{-4} mol/L 的 Ag⁺后对氧的响应均减弱。对不同浓度的 Ag⁺和 La³⁺的响应也做了考察,发现 Ag⁺浓度变化,体系对氧的响应都减弱;而 La³⁺的浓度变化,体系对氧的响应都增强。前者可能是由于形成了暗棕色的 Ag₂O而吸收了一部分激发光而引起荧光强度降低,后者可能是由于过渡金属 La的能量传递而使金属络和物的荧光增强。

另外,本文还首次采用化学镀方法在铜网上来实现 SiO₂的硅胶颗粒、金属镍 Ni 以及荧光染料 [Ru(bpy)₃]Cl₂的共沉积,通过对施镀工艺条件的探索和优化,得到 Silica-Ni-P 的复合化学镀层,将该镀层在 6.053×10^{-4} mol/L 的 [Ru(bpy)₃]Cl₂的乙醇溶液中浸泡约 10min 后,紫外灯下观察有红色荧光。在最大激发波长为 469nm,最大发射波长为 603nm 处,通过对氧响应特性的分析,说明对溶解氧有着较好的响应,符合 Stern-Volmer 方程。重现性和稳定性良好,寿命长达 4 个月。但对气态氧的响应却不是很理想。

并且该支持体系与以往的以硅橡胶、玻璃等为模板的固定敏感物质的方法相比,有着以下一些优点:(1)铜网有着很多细小的可镶嵌硅胶颗粒的小孔,使敏感物质可以充分地跟氧接触;(2)复合镀层是全固态的,且惰性,可以防止水蒸气进入支持体系内部而使荧光染料溶解泄漏;(3)用这种方法固定敏感物质,其荧光还可以有效地被氧猝灭。因此,该法提供了一种新的固定荧光染料的方法,这种方法还未见文献报道。

关键词:氯化三-(2, 2'-联吡啶)钌, 荧光猝灭, 氧传感器, 金属离子掺杂, Silica-Ni-P 的复合化学镀

Oxygen Sensor Based on Fluorescence Quenching of Oxygen-sensitive Ruthenium Complexes

Applied Chemistry

Student: Xiaoli Xiong

Director: Xin Chen

The preparation of chemical and biological sensors is one of the hot topics of the field of Analytical Chemistry. There are many reports on various kinds of chemical and biological sensors in literature. Oxygen is considered to be one of the most important elements for one to be alive. So the preparation of oxygen sensors, especially dissolved oxygen sensors with high sensitivity, have gradually become the major interest aims of the field of optical chemosensor. The sensitivity of the existed dissolved sensors is not satisfying. Much more work need to be done. The paper aims at the support system of immobilized sensitive material, so as to develop new useful oxygen sensors.

The Ru(II) diimine complexes are the most widely used of all the oxygen sensitive materials. There are many reports about detection on gaseous oxygen and dissolved oxygen in literature, and the response of the sensors to oxygen based on the sensitive material of the Ru(II) complexes accord with Stern-Volmer equation. However, the question confronted with frequently is that the salt such as chloride is dissolvable. So the dyes may be leak when it is immobilized in the medium of hydrophobe. The paper has researched various oxygen sensors, in which $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ adsorbed onto silica particles codoped with various metal-ions as support system. The results of the response of the system to oxygen showed that the responses were different when different kinds of metal ions were codoped. Compared with reference, the fluorescence

intensity was enhanced after codoped with Co^{2+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Bi^{3+} ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), La^{3+} (10^{-3} mol/L) and decreased after codoped with Pb^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$), Ag^+ ($2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$). The experiments of codoping with different concentration of Ag^+ and La^{3+} were shown that the relative fluorescence intensity was all decreased after different concentration of Ag^+ were codoped with, but the result was contrary for La^{3+} . We suggest that the former has formed dark-brown Ag_2O which can adsorb a part of excited light, given rise to the decrease of fluorescence intensity. The increase of the latter probably because the energy transfer of La increased the fluorescence.

In addition, the paper has adopted the electroless composite plating method as to achieve the co-sediment of silica particles, Ni and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ through the research and improvement of the techniques of electroless composite plating, the composite coating of Silica-Ni-P was obtained. After the coating was dipped in $6.053 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ethanolic solution of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ for ten minutes, red fluorescence was observed under the UV light. The Silica-Ni-P composite coating can be excited by 469nm and has the maximal emission peak at 603nm, the response to oxygen shows that the coating has good response to dissolved oxygen and accords with Stern-Volmer equation. The sample coating has good repeatability and photostability.

The support system offers a number of advantages over the other immobilization, such as silicone rubber, porous glass: (1) there are many exiguous pores in copper-screen, in which silica gel can be inlayed, so that sensitive materials can contact the oxygen fully. (2) the composite coating is tough, inert, and completely solid, so it can avoid the water vapour go into the support system, and the sensitive dye leach out; (3) its fluorescence can be efficiently quenched by O_2 .

Key words: : tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II), the quenching of fluorescence, oxygen sensor, codoped with metal-ions, Silica-Ni-P composite coatings.

1 引言

1.1 氧气测量的意义

氧元素是地球上含量最多的元素之一，它以多种形式在自然界中广泛存在。通常状态下，氧气是无色、无味、无臭的气体，熔点 -218.4°C ，沸点 -182.96°C 。在标准状况下（ 0°C ，1标准大气压）气体密度为 1.429g/l ，比空气略重，微溶于水。在标准状况下，1升水能溶解49毫升的氧气。在1标准大气压下，降低气体温度至 -182.96°C 时，氧气开始变成淡蓝色的液体，俗称“液氧”，当温度继续降低至 -218.4°C 时，“液氧”变成淡蓝色的雪花状的固体。氧气的化学性质比较活泼，室温下除某些稀有气体元素外大多数的元素都可以与氧气直接或间接的化合，生成氧化物。日常生活中的许多现象，如铁生锈、铝制品表面生成致密的氧化膜等以及生物体内发生的呼吸作用等都是常温下这些物质与氧气作用的结果^[1]。

众所周知，生命体只有在有源源不断的氧气供应时才能维持其各项生理功能。作为维持人和动植物生命活动必不可少的元素，氧的缺乏不但会威胁人类，也会严重威胁到自然界其他生物的生存，例如在水产养殖中，水中含氧量过低就会给鱼类等水中生物的生存、繁殖带来很大的威胁。氧不仅与人和动植物的生存息息相关，也与化学、生化反应及物理现象关系密切。在疾病诊断方面，掌握细胞中的氧气含量及其活性是了解细胞和组织的新陈代谢情况的重要基础，细胞中的氧气含量较少时，不能维持生命体正常的生理功能，但当细胞中氧气的含量较高时，会产生非常活泼和不稳定的活性氧，这些活性氧会使DNA、蛋白质等发生氧化反应，从而破坏他们的结构与功能，产生病变。除此之外，氧也广泛参与各种化学反应，反应体系中的氧含量往往关系到反应速率的大小、产率的高低，因此，检测并控制氧浓度是许多生产工艺的关键。在污水处理中，水体中溶解氧含量的多少能反映出水体受污染的程度，因此溶解氧的含量成为衡量水体污染的一个重要指标；在生命科学领域，生物耗氧量（BOD）也是研究生命活动的一项重要指标。由此可见，氧气广泛参与到社会生活的各个领域，所以氧气的检测在生物、医学、工业、环保等方面都有着极为重要的意义。下面分别介绍以不同状态存在的氧气检测的意义。

1.1.1 气态氧

气态氧常常直接参与到许多工业生产过程中去，如环己烷催化氧化制备环己酮的过程就是以空气中的氧气和环己烷为原料，以金属卟啉、铅基复合氧化物和分子筛为催化剂，在一定条件下一步合成环己酮的，在这些工艺过程中需要对体系中的氧气含量做严格的控制。另外许多化学反应都要求在无氧条件下进行，如生产电线电缆的工艺中的某些环节就需要在氩气氛围下进行，防止原料在高温下氧化；在食品发酵过程中需要对氧气含量做严格的控制，另外工厂管道的氧化性腐蚀则需要检测到十亿分之一水平。在这些过程中，控制氧气的含量在合适的范围内是保证工艺成功的重要条件。除了监测痕量氧之外，高压状态下的氧分压也是必须严格控制的，如目前对癌症、肿瘤的治疗有高压治疗法，在这一过程中就必须严格控制氧气的分压。由此可见，当氧气含量过少时，生命体无法存活，但当氧气含量过大时，也同样会对生命体带来损伤，所以监测气态氧的含量具有十分重要的意义。

1.1.2 溶解氧

水体与大气交换或经化学反应、生化反应溶解于水体中的氧称为溶解氧 (Dissolved oxygen, DO)。水中溶解氧的含量是水质好坏的一个重要指标，当水中溶解氧的含量下降时通常表明水中有有机废物的出现。在 20℃ 和 1 标准大气压下当水中的溶解氧与空气达到平衡时，其含量约为 8ppm^[2]，但当温度升高时，水中溶解氧的含量会下降。对于绝大多数鱼类来说，水中溶解氧的浓度为 5ppm 是其能够生存的极限，当溶解氧的浓度小于 5ppm 时，大多数鱼类都无法生存。但当水中 DO 量过高时，则对工业用水中的金属设备和水中的金属构筑物有较强的腐蚀作用；在污水处理厂，污水的处理通常是通过在有氧气参与时细菌对污水的生物降解来完成的，处理过程中若氧气供应不足，会导致厌氧微生物的大量增生，而对这些厌氧微生物的处理如采用硫化物杀菌则会产生硫化氢，导致有毒和难闻的臭气，还会造成严重的、代价昂贵的腐蚀问题；在医学上，检测血液和细胞中的氧气含量可以获得许多关于生命体的健康状况的信息；水中 DO 的多少与水体自净作用也有密切

的关系。在一条流动的河水中，取不同地段的水样测定 DO 含量，可以帮助了解该河流不同地段的自净效率和速度；尤其在环境保护方面，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尤其是水体的污染逐渐加剧。可见，DO 的测定对环境保护、废水处理和医学诊断等方面都有着重要的意义，是衡量水体污染和水体自净能力的一项重要指标。

1.1.3 活性氧和氧负离子^[3]

生物体内的自由基主要是指活性氧。所谓活性氧就是氧的某些中间代谢产物或含氧衍生物，具有比氧气更强的氧化能力。在植物组织中，活性氧的主要类型有：超氧阴离子 ($O^{\cdot-}_2$)，过氧化氢 (H_2O_2)，羟自由基 ($OH\cdot$)，单线态氧 (1O_2) 和脂质过氧化氢自由基 ($ROD\cdot$) 等。它们存在于植物细胞壁、叶绿体、线粒体、微粒体和细胞核等部位。在正常情况下，活性氧水平很低不会对生物体造成伤害。细胞内活性氧的产生与清除处于一种动态平衡状态，一旦这种平衡被打破，就可能对生物体造成伤害，首当其冲的就是膜系统，会导致膜质过氧化或脱脂化、膜差别透性丧失、离子大量外渗，引起一系列生理生化变化，代谢紊乱，严重时植物会死亡。检测活性氧在生物和医学上都是很有意义的，由于活性氧与呼吸系统疾病、自身免疫性疾病等有着密切的关系，活性氧的检测正引起人们越来越多的关注，故建立活性氧的检测方法也有着重要的意义。

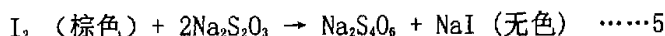
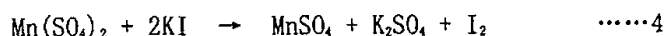
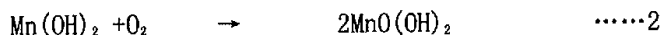
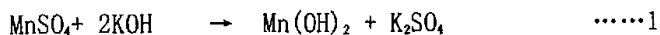
总之，因为氧气参数对工业、农业、渔业、林业、医学、生命科学等都具有极其重要的意义，所以精确和快捷地测定以各种状态存在的氧气的含量一直是分析化学领域的一个研究热点。

1.2 常用的检测方法

上面提到了检测以各种形式存在的氧气的重要性，正是由于对氧气的检测有如此重要的意义，人们才为发展快速、简便的测氧方法进行了大量卓有成效的研究。现在分别对它们做一简单的介绍。

1.2.1 Winkler 方法^[4]

Winkler 方法是最传统的检测溶解氧含量的方法,同时也是检测溶解氧含量的国家标准方法,又叫碘量法,它是通过用硫代硫酸盐滴定对水样进行处理的过程中释放出来的单质碘,进而获得水中溶解氧含量的信息的方法。其操作过程可用反应式表示为:

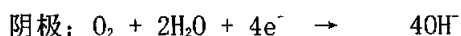


具体操作过程为首先将采集的水样置于具塞锥形瓶中,然后向其中加入硫酸锰溶液和碱,此时硫酸锰与碱反应生成氢氧化锰(反应 1),与此同时,水样中溶解的氧气会快速的把氢氧化锰氧化成高价锰(反应 2),此时向其中加入浓硫酸会生成锰盐(反应 3),再加入碘离子会生成单质碘(反应 4),此时可用标准硫代硫酸钠溶液滴定棕色的单质碘至溶液为无色(反应 5)。从上述反应式可以看出,水样中溶解氧的含量是反应过程中所消耗的硫代硫酸钠的 1/4 摩尔量。由此,由滴定所用的硫代硫酸钠的量就可以换算出水中溶解氧的含量。Winkler 方法虽然是测量溶解氧含量的国家标准方法,同时滴定的方法较为准确,但由于其操作复杂,不能满足连续、快速、在线测定水中溶解氧的要求而逐渐被其他方法所取代。

1.2.2 Clark 电极^[5]

由于 Winkler 方法存在一定的缺点而不能满足实际分析过程的需要,其后又出现了 Clark 溶解氧电极这种电化学测量方法。

Clark 溶解氧电极是通过测量氧在电极表面上进行选择还原时所消耗的电流来完成测量工作的。在这个电极系统中装有一层透气薄膜,这层透气薄膜可以把水样与电化学电流隔开。虽然氧气和一定数量的其他气体及亲水性物质可以透过这层薄膜,但水和可溶解的离子是不能透过这层薄膜的,所以可以直接把电极插入水中进行测量。电极的阴极一般采用金等金属,而阳极材料多为银等金属。电极反应如下:



由于原电池和外加电压的作用使得电极间产生了电位差,这种电位差又使得金属离子在阳极进入溶液,而氧则透过薄膜在阴极还原。由此所产生的电流直接与通过膜与电解质液层的氧的传递速度成正比,因而该电流与给定温度下水样中的氧的分压成正比。

Clark 溶解氧电极可以快速、准确、连续的测定水中溶解氧的含量,同时也解决了 Winkler 方法不能解决的一些问题,如在色度高或混浊的水中及含有铁或其他能与碘作用的物质的水中 Winkler 方法都不适用,但用 Clark 溶解氧电极则可以很好的完成这些体系中的溶解氧含量的测量工作。另外,该方法即可测定含量为 0~100%的溶解氧,也可测定浓度大于 100%的过饱和氧;既可以测定水中的氧,也可以测定空气中的氧。但 Clark 溶解氧电极自身也存在一些缺陷,如温度会严重影响电极系统中的薄膜的透过性,所以需要进行温度补偿;象 Cl_2 、 SO_2 、 H_2S 、 NH_3 、 CO_2 、 Br_2 、 I_2 等蒸气会透过薄膜,影响测量;样品中的某些物质可能会使薄膜发生堵塞,电极受腐蚀等,这些都会干扰测量。再就该系统本身来讲,测量时需加入参比电极,测量过程会消耗氧及会受搅拌等作用的干扰。这些固有的缺点使 Clark 溶解氧电极不能满足实际分析的需要。

近年来利用固体聚合物电解质(SPE)研制的电化学氧传感器^[6]受到广泛的重视。这种氧传感器在结构上较单纯利用气体扩散电极结构的氧传感器要有利得多。以往单纯利用气体扩散电极结构的传感器,其工作电极直接与电解液接触,在催化剂表面形成气、固、液三相界面,被测气体在三相界面上发生电化学反应,传感器的响应时间较长,长期使用催化剂逐渐被电解液淹死而导致传感器失效,所以其使用寿命较短。利用SPE膜的电化学传感器,带有催化剂的工作电极和电解液被SPE膜隔开,避免了催化剂与液相直接接触,气体到达电极表面不必经过液相扩散从而缩短了传感器的响应时间,同时也解决了催化剂与电解液长期接触被淹死的问题。

1.2.3 其它氧浓度测定方法

除了上面介绍的两种主要氧浓度测定方法以外,还有比色法、主次波长分光光度法、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^[7],前两种方法都是根据水中的溶解氧与析出的 I₂成当量关系从而用分光光度计测定碘液的吸光度来判定溶解氧的含量,前提与 Winkler 方法相同,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。其余几种与 Clark 电极类似,都属于电极型的氧传感器,依靠电极本身的氧化还原反应来测定氧的浓度,测定过程中要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^[8],再循环流动荧光氧传感器^[9],表面声波氧传感器^[10]等。

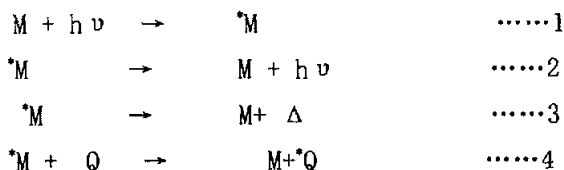
1.2.4 光化学氧传感器

随着光纤技术的迅猛发展,特别是基于一些有机染料、多环芳烃及过度金属络合物的荧光或磷光的猝灭原理研制的光化学氧传感器应运而生了。按照光信号的种类,光导纤维化学传感器可分为吸收、折射、荧光、磷光、化学发光、拉曼和红外传感器等多种类型,它们大多数都是基于某些有机染料、多环芳烃及过渡金属有机络合物在合适的光激发下会发射荧光(或磷光),且能被氧猝灭的原理研制而成。许多物质不会发射荧光,但它们能与荧光物质分子之间发生物理或化学作用,使荧光或磷光强度减弱,这种物质叫做荧光猝灭剂。根据猝灭荧光的程度,可以间接地确定猝灭剂的浓度。氧是一种非常普遍的荧光猝灭剂,本文的氧传感器就是根据氧对金属有机络合物所发射的荧光的猝灭作用研制而成的。

光化学传感器可以检测体系的颜色、亮度、发光寿命或发光强度等光学信号的变化,这种变化可以为人们提供良好的检测灵敏度及选择性。光化学氧传感器通常是基于氧敏感材料的发光寿命或发光强度随氧气含量的变化而工作的。这种传感器具有体积小、可实现远程测量、不需参比电极、不受电磁干扰、测试过程中不消耗氧等优点。并且随着光纤技术的发展,光化学氧传感器易于微型化与集成化,从而实现多参数、多位点测量。所以这种技术自诞生之日起就倍受关注。

光化学氧传感器的制作过程就是将适当的对氧敏感的物质固定在合适

的支持体系中，通过它在不同浓度的氧气环境中的光学信号的变化来检测氧。激光闪光光谱技术已经证明氧猝灭过程主要是动态的，即氧分子猝灭过程经历了氧分子与荧光物质的激发态分子之间的氧化反应、能量转移及体系内窜跃，使激发态的荧光物质分子失去能量而猝灭，可用下式来表示^[11]：



其中 M 为氧传感器中对氧敏感的物质，简称为敏感物质；Q 为猝灭剂，在氧传感器中为 O₂。首先 M 在激发光的激发下达到激发态（反应 1），此时这种激发态可以以三种不同的形式回到基态：A. 发光（反应 2）；B. 放出热量（反应 3）；C. 当它遇到猝灭剂 Q 时，则把能量转移给 Q，自己回到基态（反应 4）。形式 C 就是动态猝灭的形式，这种猝灭过程符合 Stern-Volmer 方程，文献中有大量这种基于荧光染料荧光猝灭的氧传感器的报道^[12-14]。

在均相液体介质中，Stern-Volmer 方程能够相当准确地描述荧光强度与猝灭剂之间的定量关系。而在固体介质中，荧光试剂被固定在膜内成为氧感应膜，由于微观的非均相性，线性的 Stern-Volmer 方程常常表现出一定的偏差，即猝灭曲线不呈线性关系，随着氧分压的增加，响应曲线出现偏离。随着光化学氧传感器的研究和发展，人们提出了多种模型来校准 Stern-Volmer 方程^[12, 15-16]，使其能够更好地描述荧光分子在固体介质中的荧光行为，更准确地描述荧光强度与猝灭剂浓度之间的定量关系。

虽然光学传感器有如上的优点，但它还是有其自身的缺点的。如许多敏感物质都存在光漂白问题；还有些体系中存在光源不稳、光路容易偏移等缺点；其最大的缺点还是检测灵敏度还不能满足实际分析的需要。不过，这些问题都可以通过改进实验方法、寻找新的测量体系、新的敏感物质和支持体系等途径来解决。

虽然目前有关光化学氧传感器的响应多是基于荧光染料的荧光强度的猝灭来进行的，但基于敏感物质的荧光寿命变化的光化学氧传感器的研究也有所报道^[17-18]，其响应曲线也遵循 Stern-Volmer 方程，但荧光寿命是荧光

染料的固有特性,它不受传感膜中染料浓度的变化,染料的光漂白以及激发光源光强度不稳定等因素的影响,因此基于荧光寿命检测的光化学氧传感器具有更好的工作稳定性和更长的使用寿命,但荧光寿命的检测对仪器各部件的性能要求较高,从而在一定程度上限制了这类氧传感器的实际运用。

1.2.5 光纤氧传感器

由于光纤独特的技术优点,从20世纪80年代起光纤技术就广泛应用于化学、生物学、环保、生态各领域,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。

现在溶解氧传感器已经越来越多地应用到医学和生物领域中,Wolthuis等^[19]报道了以光吸收为基础的医用光纤氧传感器,用以对急症病人进行医疗状况下动脉血中氧分压的实时、动态监测。光电图像光纤氧传感器(Imaging—Fiber Oxygen Sensor, IFOS)可应用于在线检测活体老鼠心脏的耗氧量^[20]。这些体系的特点是体积小,并要求所用的物质和方法不能损害活体的正常功能,且能被活体所接受达到进行长期监测的目的。很明显,传统的光化学氧传感器虽然有体积小的优点,但在这种情况下还是无法适用的。所以此时人们又发展了体积小至微米、纳米级的亚微米光纤氧传感器^[21],这种传感器通常通过将光纤的尖端拉制成亚微米级别并通过合适的方法固定上敏感物质来完成。

总之,随着光纤技术的成熟和膜材料科学的发展,光纤氧传感器的研究和应用有着十分广阔的前景。今后研究的重点将是发展适于溶解氧检测的高灵敏度、响应快、可微型化的光化学氧传感器,并用于细胞培养和发酵、污水处理过程中溶解氧浓度的监测,或作为二次传感,应用于生物传感器,如葡萄糖生物传感器、生化需氧量(BOD)微生物传感器等各个领域。同时,将光纤光化学氧传感器微型化和集成化,发展光阵列传感器多功能平台,也将是今后研究的主要趋势。

1.3 常用的敏感物质

传感器中最重要的组分有两个：一个是用于被猝灭的敏感物质，另一个是用于分散、固定敏感物质的支持体系。选择合适的敏感物质对改善传感器的性能是至关重要的。一般要求所选用的敏感物质具有较长的发光寿命、较大的斯托克斯位移、较好的光学稳定性、发光性、电荷转移性及较强的可见光吸收等特性，这样才能满足实际中对传感器的响应时间短、灵敏度高、重现性、稳定性好及使用寿命长的要求。在氧传感器体系中，常用的敏感物质有以下几种：1. 多环芳烃，如芘和芘二丁酸^[22]；2. 有机金属络合物，如钌的二亚胺类物质^[23-25]；3. 杂环化合物，如卟啉^[26-27]。第一类物质由于毒性较大而研究得较少，但近来也有人合成了芘的衍生物来作为氧敏感物质而取得了良好的结果^[28-29]。在第二类物质中，除了常用的 Ru 的络合物之外，Os^[30]、Pt^[31]、Ir^[32-33]、Au^[34]等的金属离子的络合物也常被用来制作氧传感器，亦取得了良好的结果。第三类物质中最常用的就是金属卟啉，由于金属卟啉的特殊结构，使其具有了许多优良的性能，而逐渐在氧传感器的研制开发中占有重要地位。下面详细介绍一下第二类和第三类物质。

1.3.1 金属卟啉

卟啉是含有四个吡咯分子的大环化合物，其中包括由四个杂氮原子所组成的有一定空间位置和配位能力的配位环境。在生命体中，其母体卟吩自由碱的两个吡咯质子被金属取代后形成金属卟啉，从而在生命体中起着不可或缺的作用，如血红蛋白、肌红蛋白中的亚铁卟啉承担着氧的传递、储存等功能；细胞色素 P-450 单氧酶含一个电子转移组分和末端氧化酶铁卟啉，是生命体中唯一可使碳氢化合物官能团化的酶。这些功能都取决于卟啉及金属卟啉类物质具有刚性结构、周边功能团的位置和方向可以加以控制、且分子有较大表面等性质。从而在新材料开发、分析化学、药物化学、分子识别以及仿生催化等许多领域都起着重要的作用。

文献中早就有将卟啉作为传感器的敏感物质用于 Cd(II)^[35]、Na(I)^[36]等的检测的研究报告，后来人们发现金属卟啉对氧也有很好的响应性能，所以陆续出现了一些以金属卟啉为敏感物质的氧传感器的报道，但这些传感器多是基于铂、钯的卟啉化合物^[27,37-39]的磷光能被分子氧所猝灭的机理而研

制的，且多用于气态氧的检测。铂、钯的卟啉化合物具有较长的磷光寿命，所以这类传感器一般具有较好的灵敏度。

其他卟啉也有被用来做氧传感器的敏感物质的，如 Hiroyuki Nishide 等^[40-41]人很早就尝试将 Co 卟啉键合到不同的支持体系上制作氧传感器，他们在这方面取得了很好的成绩。Gonen Ashkenasy^[42]则考察了将自组装铁卟啉作为高性能氧传感器的敏感物质的可能性。但是这些报道检测的都是气态氧的含量，关于溶解氧检测的报道很少。1999 年 Holmes-Smith^[43]报道了利用 PtOEP 在电聚合膜中的荧光强度随氧气含量的变化来检测水中溶解氧的含量，这种传感器在氮气饱和的水中的荧光强度是其在空气饱和的水中的荧光强度的 17 倍，是目前报道的基于荧光猝灭的溶解氧传感器中灵敏度最高的。近来，赵莉等人^[44]报道了四对溴苯基铂卟啉的合成并以它为敏感材料，以 PVC 粉为支持体系的光学溶解氧传感器。其在 5% 亚硫酸钠溶液制备的无氧水中的荧光强度是其在空气饱和的水中的荧光强度的 15 倍，并具有良好的稳定性和重现性。

总之，金属卟啉优异的氧气响应特性必定会引起研究者越来越多的关注，进行更深入的探讨。

1.3.2 钌的络合物

为了得到高灵敏度的氧传感器，必须选择高量子产率的荧光指示剂，且能与氧发生有效的猝灭作用。在所有的氧敏感材料中，钌的二亚胺类物质是应用最广泛的一种，关于气态氧和溶解氧的检测都有很多文献报道。这主要得益于这类物质具有较好的光化学稳定性，消光系数大，荧光寿命长，Stokes 位移大，吸收光谱位于可见光区，易于使用价格便宜的蓝光发光二极管为激发光源等优点，并且以钌的络合物为敏感材料的传感器对氧气的响应一般都符合 Stern-Volmer 关系。目前已成功运用于光化学氧传感器的主要有三-2, 2'-联吡啶钌 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 、1, 10-邻菲咯啉钌 $[\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}]$ 和 4, 7-二苯基-1, 10-邻菲咯啉钌 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3^{2+}]$ 等的络合物。但是这些物质常面临的一个问题就是他们的常见盐如氯化物具有水溶性，所以当把这些染料固定在硅胶介质中时，会存在染料流失的问题，而这又会相当严重的影响

传感器的性能。最初人们是通过先把这些染料溶解于二氯甲烷中再固定到介质中去的方法来缓解这一矛盾的，但是这种方法并没有完全解决这一问题。后来人们通过把染料的阳离子与可溶解在憎水性介质中但又不会与氧作用的阴离子（如 Ph_4B^- ）相结合的方法而使得这一问题得到了圆满的解决。

人们还对以钌的络合物为敏感物质的传感器的各方面的性能进行了较全面的研究。如Li等^[46]人讨论了硅橡胶敏感膜中染料的浓度及膜的厚度对响应性能的影响，研究结果表明当染料浓度在 0.2 mmol dm^{-3} 时，对氧的响应最灵敏。Mills等^[46]讨论了传感器中所用的支持体系及增塑剂对传感器性能的影响，他们将荧光染料 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{ClO}_4)_2]$ 与四苯基硼酸盐结合生成 $[\text{Ru}(\text{dpp})_3(\text{Ph}_4\text{B})_2]$ ，用磷酸三丁酯做增塑剂，聚甲基丙烯酸甲酯做聚合物，发现随着增塑剂的使用量的增加，敏感膜对氧响应的灵敏度也增加，响应时间和恢复时间也显著减小。后来，他们又研究了增塑剂的粘性对这种氧传感器性能的影响，发现粘性越低，灵敏度越高^[47]。Brian^[48]在实验中比较了在不同pH值介质条件下制得的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{ClO}_4)_2]$ 与 $[\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2]$ 两种不同涂层的传感器的性能，结果显示在pH=7时 $[\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2]$ 显示了更高的灵敏度。早在1976年就陆续有文献报道了氧对这类物质的荧光猝灭过程中的能量转移及猝灭机理等问题^[49-51]，一般认为，氧分子对荧光物质的荧光猝灭作用是由于三重态的氧分子 $^3\Sigma_g^-$ 和激发单重态的荧光物质分子 $^1\text{M}^*$ 相碰撞，从而形成激发单重态的氧分子 $^1\Delta_g$ 和三重态的荧光物质分子 ^3M 。随着时代的发展，钌的络合物又被用于亚微米光纤氧传感器的研制。由于其优良的性能，还被广泛应用于细胞及其他活体中的氧的检测^[52]，取得了令人瞩目的成就。

在新化合物研制方面，Tyson^[53]新合成了两种钌二酰亚胺络合物，并对其光化学特性做了全面的研究，发现其基于金属向配体的电荷转移的发射寿命很长，而且二者对分子氧都非常敏感。吕太平等^[54]合成了配体 4, 7-二苯基-1, 10-邻菲咯啉的两种高亲脂性烷基衍生物 4, 7-二(4'-丙苯基)-1, 10-邻菲咯啉和 4, 7-二(4'-庚苯基)-1, 10-邻菲咯啉，并用他们的钌配合物制成均态的聚苯乙烯膜，实验结果表明，对于溶解氧的响应，配体取代基碳链越长，响应时间越短，荧光试剂的流失越少，因而膜的寿命就越

长。

总之，钒的络合物在氧传感器的发展史上起到了举足轻重的作用，随着科技的发展，必将为氧传感器的发展作出越来越大的贡献。

1.3.3 其他氧敏感体系

研究氧传感器的历史很长，文献中报道了各种类型的氧传感器，工业上应用的也有许多氧传感器，如电化学动力型：氧化钒固载的氧化锆材料^[55]；半导体和陶瓷类型，如 TiO_2 、 SrTiO_3 等^[56-57]，半导体类型的又可分为两类，其中 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 属于 N 型化合物，其余的都属于 P 型化合物。Amao 等^[58] 还将铝酞菁染料固定到聚苯乙烯膜中，发现对低浓度的氧（~10%）有着很好的线性响应。Chan 等^[59] 将四碘荧光素 B 固定在硅胶中，利用其磷光可有效地被氧猝灭的特性建立了光纤氧传感器。Ghosh 等^[60] 还用 Sol-gel 方法固定无机物 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ 作为氧敏感物质来检测火力发电厂的氧浓度，这种光纤氧传感器可适应比较恶劣的环境。

1.4 支持体系的选择

在传感器的研究中，关键的步骤之一即是敏感物质的固定，也即是支持体系的选择。一种理想的固定化方法应满足以下条件：（1）简便、快速；（2）固定的试剂稳定，不易从基质上洗脱；（3）被固定的试剂可保持原有的化学及生物活性。所以支持体系的选择非常重要，人们在这方面进行了大量的探索^[61-62]。

目前，常用的固定化方法可分为三类：（1）吸附法。它是最简单的方法，适用于各种试剂，但由于试剂与基质之间的作用力较弱，被吸附的试剂容易洗脱，于是限制了传感器的寿命和应用性；（2）共价键合法。此法固定的试剂一般比吸附法寿命长，但用此法固定试剂较复杂和费时，有时由于被固定的试剂与基质形成的共价键改变了试剂的化学特性而导致试剂的响应降低；（3）包埋法。试剂被物理地包裹在多孔的基质中，方法简单且适合于各种试剂。通过控制适当的包埋步骤，此法固定的试剂不会洗脱或难以洗脱。

基于聚异丁烯酸甲脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯及纤维素衍生物的各种聚合

物常被用做氧传感器的支持体系^[27, 43, 63-64]。若直接使用这些聚合物则响应不好,且含有敏感物质的混合物不易成膜,所以通常需要加入增塑剂来改善其性能。但加入的增塑剂具有易流失、易造成污染等问题。后来人们研制了一种新的基于 S-N-P 的新型聚合物^[65-66],以它作为支持体系时可以避免上面的一些问题。现在文献中有许多关于将含 F 聚合物用作支持体系的报道^[33, 67],这种聚合物可以改善包埋于其中的敏感物质的性能。Amao^[68]尝试了当将 PtOEP 和 PdOEP 包埋于这种新型聚合物中时,其磷光信号随环境中的氧气含量的变化情况。

另外将敏感物质固定在沸石的网状结构中也可使传感器获得良好的支持体系而不会影响其他性能。Pramatha 等^[69-70]用中性的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 作为起始材料,在八面沸石的超笼结构中合成了氧敏感物质 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$,并将其作成膜测量水中的溶解氧,得到了良好的结果。

Sol-gel 方法是一种历史悠久又被广泛应用的将敏感物质固定于含硅支持体系中的方法。这是因为它具有良好的氧透过性、低的玻璃转换温度以及对生理学方面的响应温和等优点。与吸附法、共价键合法及有机聚合物包埋法相比,溶胶-凝胶 (Sol-gel) 基质用于化学及生物传感器敏感试剂的固定化有以下优势^[71]:

- (1) 与许多有机及无机试剂相容,可用于固定各种试剂;
- (2) 在化学、光学、热力学及机械稳定性等方面,它均优于有机高分子,适合于严酷测定条件下使用;
- (3) 光学透明度好,从紫外到近红外整个波长范围内透明 ($>250\text{ nm}$),有利于吸光或荧光测量,而许多有机高分子在紫外区有吸收;
- (4) 它在室温或温和的加热条件下形成,可以包埋热稳定性和化学稳定性差的分子(如蛋白质或细菌等);
- (5) 由于基质含有足够的水,生物分子处于水溶液的微环境中,保持了它的活性和稳定性,与在水溶液中有相似的行为;
- (6) 含有试剂的溶胶-凝胶基质可加工成各种形状,或形成块状或涂于硅、玻璃及光纤上形成敏感膜,也可根据特殊用途制成纤维或粉末。通常来讲,敏感物质是通过憎水基团之间的相互作用而固定在硅氧烷中的。

近十年来,利用过渡金属如钌的配合物固定在 Sol-gel 主体中进行光化学氧传感器的制备方法越来越受到人们的重视^[15, 48, 72-76]。但是,硅氧烷在用于极性无机敏感材料的固定时会存在着溶解性方面的问题^[77],但随着有机改性硅酸盐的使用,通过减少 Sol-gel 过程中可聚合的功能团的数目,降低了基质的刚性和极性,一定程度上提高了氧传感膜的柔韧性和对氧气灵敏度,缩短了响应时间^[78-79]。在 Sol-gel 体系中,敏感物质通过物理吸附及形成共价键等两种方式固定在支持体系中。共价键作用可以减小敏感物质的流失,但会使得传感器的其他光学性能受到一定的影响。Sol-gel 方法已经用于末端或侧面涂上修饰层的光纤上^[80],当把这种方法和微秒脉冲法控制的光纤结合在一起时,可以制成亚微米光纤传感器。后来 Choi 和肖丹^[81-83]等人在实验中发现将敏感物质固定在硅胶上再用硅橡胶成膜的方法可以极大的提高其对气态氧及溶解氧的检测灵敏度,说明它是一种很好的支持体系。

有资料表明对于相同的支持体系,其所处环境的湿度也会影响氧气在支持体系中的透过率。Eaton 和 Douglas^[84]讨论了在以 PtOEP 为敏感物质,选用不同的支持体系组建传感器时,环境湿度对传感器性能的影响,研究发现湿度会显著影响氧气在聚合物中的通透性,但若采用乙基纤维素做支持体系,用磷酸三丁酯做增塑剂,不仅使灵敏度大大提高,同时也将湿度的影响降到了最低。

人们希望可以把敏感物质均匀地分散到所用的支持体系中,这样可以避免自猝灭等常见问题。膜的厚度及敏感物质的浓度也会使膜具有相对较高的光学密度,这样检测到的入射光谱可以认为是从传感器的敏感膜中均匀产生的。总之,选择合适的支持体系及作膜条件可以极大改善传感器的性能。

1.5 课题的提出

综上所述,氧气的检测尤其是水中溶解氧的检测具有极其重要的意义,前人也从各方面对检测方法进行了优化并发展了光化学氧传感器这一具有广阔应用前景的测量方法,但目前报道的溶解氧传感器的检测灵敏度还远没有满足实际需要,还有很大改进的余地。每年都有大量的文献报道各种各样的新型氧传感器,有的只是扩大了氧传感器的应用范围,有的则是发现了某

一类对氧有一定灵敏度的新型材料,有的则是采用新的固定化方法。人们根据钉的络合物的荧光可以有效的被分子氧猝灭的特性作了许多研究,从固定敏感物质的支持体系着手,人们先后采用了硅氧烷、Sol-gel 包埋、聚合物以及硅橡胶成膜的支持体系等方法,但这些方法都不同程度存在一些缺陷。例如,硅氧烷在固定极性敏感材料时会存在溶解性方面的问题;聚合物若单独使用响应不是很好,且含有敏感物质的混合物不易成膜;Sol-gel 包埋方法通过共价键及物理吸附方式来固定敏感物质,但共价键作用会使传感器的其他光学性能受到一定影响;硅橡胶容易老化造成硅胶和敏感物质的脱落等问题。

鉴于以上几方面的原因,我们拟从硅胶的改性和硅胶的固定方法着手,来考察基于这种新的支持体系的氧传感器的响应特性。层析硅胶作为支持体系并在其上掺杂一定浓度的金属离子以提高氧传感器灵敏度的方法还未见报道,本文通过在层析硅胶上掺杂各种金属离子后的不同体系对氧气的响应,特别分析了 Ag^+ 和 La^{3+} 的掺杂现象。另外,还首次采用了化学镀方法来固定硅胶颗粒,通过对施镀工艺条件的探索和优化,得到了 Silica-Ni-P 的复合化学镀层,将此镀层用荧光染料 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 浸泡后,考察了其对气态氧和溶解氧的响应性能,探索了一种新的固定敏感物质的支持体系。实验结果将为发展氧传感器敏感材料提供一条新途径。

2 基于金属离子掺杂效应的氧传感器的研究

2.1 前言

Sol-gel 方法是一种历史悠久又被广泛应用的将敏感物质固定于含硅支持体系中制作氧传感器的方法。

但传统的溶胶-凝胶基质,在材料的力学性能等方面尚有许多不足之处,如常规的水解制备过程中易发生弯曲、变形和开裂等现象,导致整个制备过程的失败,易脆性则为无机氧化物凝胶的最主要不足之处。利用有机改性溶胶-凝胶技术可以改善传统溶胶-凝胶方法的不足。有机改性溶胶-凝胶基质同传统的无机溶胶-凝胶基质相比,具有更好的光学性能,与染料有更好的相容性及良好的柔韧性而备受人们的关注。现在已有很多关于这方面杂化材料的研究报告,并逐渐形成了一种新的材料家族。

Kuyavskaya和Lev等^[85-86]研究了使用溶胶-凝胶基质包埋各种试剂制备金属离子化学传感器的可能性。不同的比色试剂被包埋在溶胶-凝胶基质中进行 Fe^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 等离子的检测,其中用溶胶-凝胶基质包埋1, 10-邻菲洛琳对 Fe^{2+} 的检测限低于0.1 ppb (约 $2 \times 10^{-9} \text{mol/L}$),这种高灵敏度的响应是由于被分析离子能够渗透入多孔的溶胶-凝胶基质并同包埋的配体络合而聚集。这些金属离子传感器的可行性预示着被包埋的配体具有较高的自由度,以致能在溶胶-凝胶基质的孔洞中移动和重新定向而同金属离子形成配合物。

Choi^[81-83]等人在实验中发现将敏感物质固定在硅胶上再用硅橡胶成膜的方法可以极大地提高其对气态氧及溶解氧的检测灵敏度。Slobodan^[87]研究了在硅胶上掺杂不同的金属离子后表面性质的变化,认为掺杂金属离子后,随着吸收自由能的降低,可以增强硅胶颗粒表面的均匀性。1999年, Fumitoshi等^[88]考察了将 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 敏感物质固定到掺杂了 Nd^{3+} 离子的 SiO_2 的溶胶-凝胶基质中后吸收光谱的变化,结果表明在从 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 到 Nd^{3+} 离子的激发过程中,辐射能量转移和无辐射能量转移同时存在。张平等^[89]首次用 SiO_2 直接吸附 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 来考察它对气态氧的响应,并发现随着吸附的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的量的增大荧光强度也逐渐增强。后来Maurizio^[90]采用可见激光照射技术将 AgNO_3 通过光化学还原掺杂到纳米尺寸的硅胶颗粒

上,发现能使表面增强拉曼光谱(SERS)增强,并用紫外-可见吸收光谱、拉曼光谱和荧光光谱证实了这一掺杂过程。但以掺杂了不同金属离子的改性硅胶作为支持体系来考察其对氧的响应还未见文献报道,本文探讨了将不同金属离子掺杂到硅胶上再在其上固定敏感物质 $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 的支持体系对氧的响应特性,并对其响应机理做了分析。

2.2 实验部分

2.2.1 主要试剂及仪器

实验中所用的主要试剂列于表 2-1 中,所有试剂使用前未做进一步纯化。主要仪器列于表 2-2 中。

表 2-1 制备传感器时所用的主要试剂

品名	规格与型号	公司与产地
三联吡啶钌 $[Ru(bpy)_3]$ $Cl_2 \cdot 6H_2O$	AR	Fluka
层析硅胶	100-200 目	青岛海洋化学试剂厂
硝酸铅	AR	成都科龙化学试剂厂
硝酸钴	AR	广东西陇化工厂
硝酸银	AR	广东西陇化工厂
硝酸锰	AR	成都科龙化学试剂厂
硝酸铁	AR	重庆北碚化学试剂厂
硝酸镧	AR	成都科龙化学试剂厂
硝酸钪	AR	成都科龙化学试剂厂
硝酸铈	AR	广东西陇化工厂
硝酸铋	AR	广东西陇化工厂
硝酸铈	AR	成都科龙化学试剂厂
四氯化钛	AR	成都科龙化学试剂厂
二氧化锡	AR	成都科龙化学试剂厂

无水乙醇	AR	上海有机化工试剂研究所
空气	99.9%	成都昊入气体公司
氧气	99.9%	成都昊入气体公司

表 2-2 检测传感器性能所用的主要仪器

仪器名称	规格与型号	公司与产地
荧光分光光度计	4500	日立 日本
高速自动比表面及孔隙度分析仪	NDVA3000	Quantach 美国
气体流量控制仪	0154	Brooks Instrument 荷兰
电热鼓风恒温干燥箱	DB-204	成都电烘箱厂

2.2.2 样品制备

2.2.2.1 硅胶支持体系的制备

称取 2.0g 干燥层析硅胶于 12 个小烧杯中，分别加入 20mL 5.0×10^{-4} mol/L 的 $Pb(NO_3)_2$ ， $Co(NO_3)_2$ ， $SnCl_2$ ， $TiCl_4$ ， $Mn(NO_3)_2$ ， $Fe(NO_3)_3$ ， $Th(NO_3)_4$ ， $Zr(NO_3)_4$ ， $Bi(NO_3)_3$ ， $Ce(SO_4)_2$ ， 2.5×10^{-4} mol/L 的 $AgNO_3$ ， 10^{-3} mol/L 的 $La(NO_3)_3$ 的水溶液，搅拌几分钟，再用 10^{-2} mol/L 的 NaOH 水溶液分别调至弱碱性 (pH~7.5)，浸泡放置过夜并过滤，用蒸馏水洗涤沉淀至少三次，将所得硅胶颗粒放入烘箱中 180~190℃干燥 1h。同时做参比。

2.2.2.2 荧光物质的固定

称取 25mg $[Ru(bpy)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$ 溶于 100mL 无水乙醇中，分别向 13 个小烧杯中加入 10.00mL 该荧光物质的乙醇溶液，搅拌后放置过夜。由于所采用的敏感物质为三联吡啶钌的氯化物，所以为了避免氯原子引起的重原子效应，故将所得橘黄色颗粒用无水乙醇洗至上清液无色，倾去上清液以驱除溶液中的残留氯离子，再于烘箱中 80℃干燥 1h。

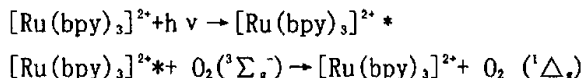
2.2.3 测量方法

将吸附有金属离子和荧光物质的硅胶颗粒装入自制的三角固体测量池中, 激发波长 470nm, 发射波长约 600nm, 激发和发射的狭缝宽度均为 2.5nm。分别通入 N₂ 和 O₂, 于常温常压下分别进行荧光检测, 记录荧光发射强度值 I, 并计算 I_{N2}/I_{O2}。

2.3 结果与讨论

2.3.1 对氧的响应机理

一般认为, 荧光物质 [Ru(bpy)₃]Cl₂ 对氧的响应通常是一种动态猝灭过程, 可用下式来表示^[11], 即荧光分子 [Ru(bpy)₃]²⁺ (能量供体) 所发射的荧光为猝灭剂 O₂ (能量受体) 所吸收, 从而导致后者被激发。



钌的络合物对氧的响应情况可用 Stern-Volmer 方程来表示:

$$I_0/I = 1 + K_{SV}[\text{O}_2] \quad (1)$$

$$\tau_0/\tau = 1 + K_{SV}[\text{O}_2] \quad (2)$$

$$K_{SV} = \tau_0 \times K_q \times K_H/760 \quad (3)$$

式中 I 表示荧光强度, τ 表示各种物质的荧光寿命, 下标 0 表示在没有氧气存在时的荧光强度或荧光寿命, K_{SV} 表示 Stern-Volmer 猝灭常数, $[\text{O}_2]$ 表示氧气的浓度。由式 3 可以看出, K_{SV} 的大小主要取决于以下几个方面: (1) 猝灭后电子态激发自然寿命 τ_0 ; (2) 猝灭速率常数 K_q ; (3) 反应媒介中氧的溶解度 K_H 。通常来讲, K_{SV} 越大仪器的灵敏度也就越高, 从式 3 可以看出, 改变 τ_0 、 K_q 或 K_H 可以提高 K_{SV} 。但 τ_0 和 K_q 只与敏感物质本身的性质有关, 敏感物质选定了, τ_0 和 K_q 不会改变, 所以选择合适的敏感物质是极为重要的。在不同的反应媒介中, 相同的敏感物质的灵敏度也会有很大的差别, 主要是因为氧在不同反应媒介中的溶解能力不同, 也就是 K_H 不同, 从而影响了灵敏度。所以提高传感器的灵敏度可以从敏感物质本身及其所处的反应媒介入手。

本实验采用三联钌吡啶 [Ru(bpy)₃]Cl₂ 作为敏感物质, 层析硅胶(多孔

性的二氧化硅)作为固体载体吸附荧光指示剂。吸附在层析硅胶颗粒表面的荧光物质分子不易流失,可增加传感器的稳定性。另外,氧作为猝灭剂时,它在载体内的溶解度越大,猝灭程度就越大,对氧的灵敏度就越高。多孔性的层析硅胶对氧也有较强的吸附作用,使载体内氧的溶解度增加,从而提高了氧猝灭比和对氧的灵敏度。

用作分离介质的层析硅胶是人工合成的多孔二氧化硅,它的特点是其表面含有硅醇基(-Si-OH),这是硅胶可以进行表面化学键合或改性的基础。硅胶的化学性质比较稳定,可以耐受酸性介质的侵蚀。无定型硅胶常温下在纯水中的平衡溶解度约为 10^{-4} ,但是,当 pH 值升至 9 以上时,溶解度增大,至 pH 10.7 以上时硅胶即会溶解。为安全计,硅胶一般只用于 pH 1-8 范围内。利用硅胶的这一特点并结合文献,在 $\text{pH} \approx 7.5$ 条件下,进行各种金属离子的掺杂。

掺杂各种金属离子后的样品对氧的响应分别见图:

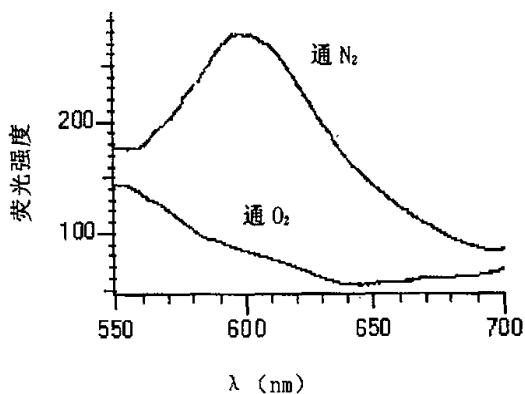


图2.1 未掺杂任何金属离子的体系对氧的响应(参比)

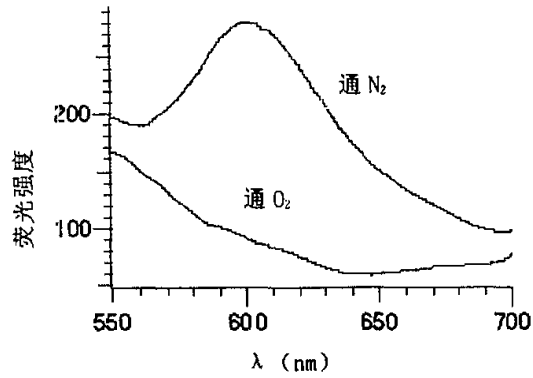


图 2.2 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Pb^{2+} 后体系对氧的响应

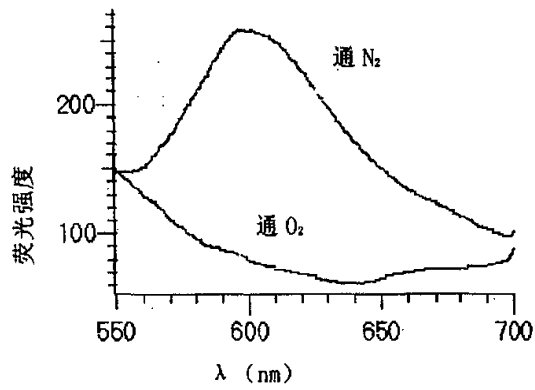


图 2.3 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Co^{2+} 后体系对氧的响应

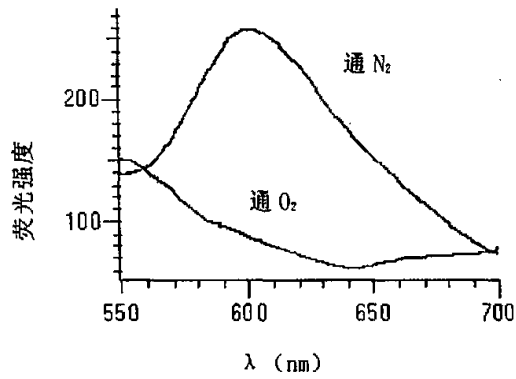


图 2.4 掺杂 2.5×10^{-4} mol/L Ag^+ 后体系对氧的响应

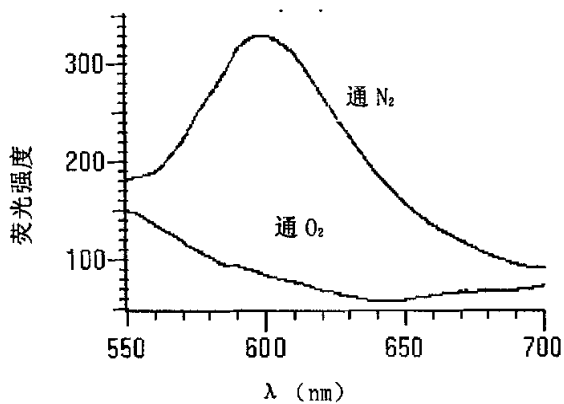


图 2.5 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Sn²⁺后体系对氧的响应

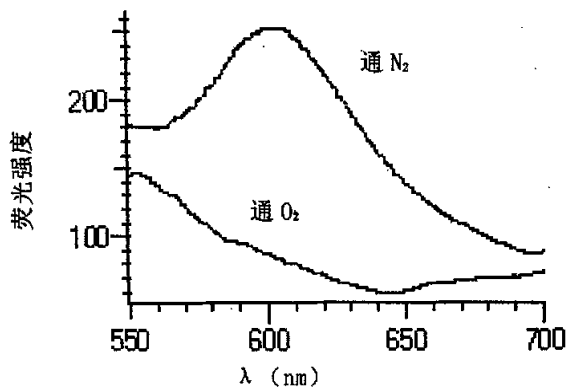


图 2.6 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Ti⁴⁺后体系对氧的响应

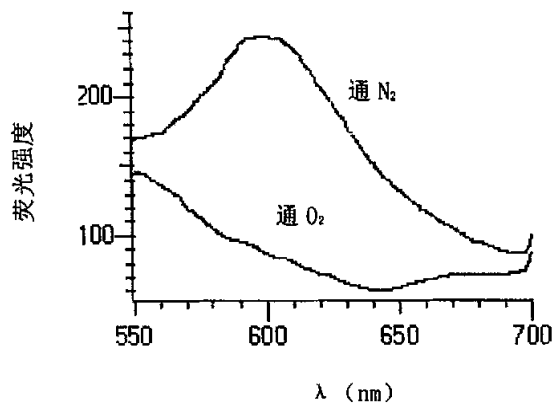


图 2.7 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Mn²⁺后体系对氧的响应

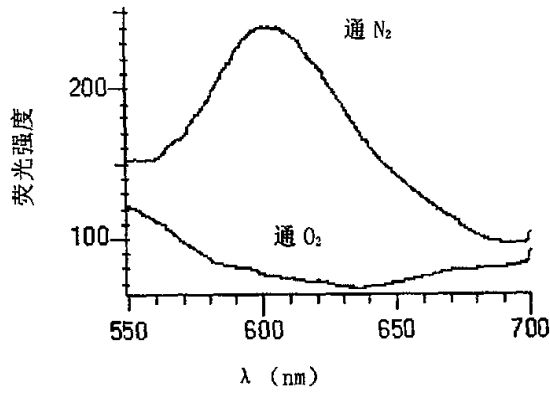


图 2.8 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Fe^{3+} 后体系对氧的响应

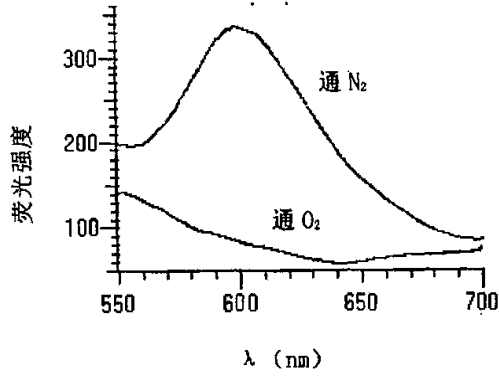


图 2.9 掺杂 10^{-3} mol/L La^{3+} 后体系对氧的响应

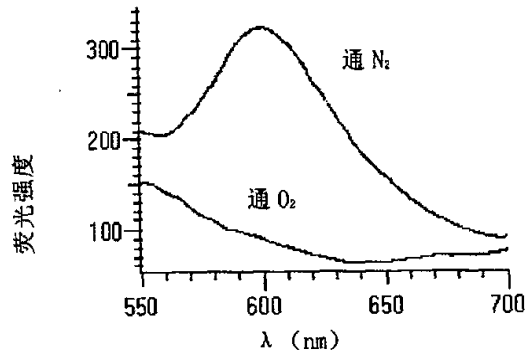


图 2.10 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Th^{4+} 后体系对氧的响应

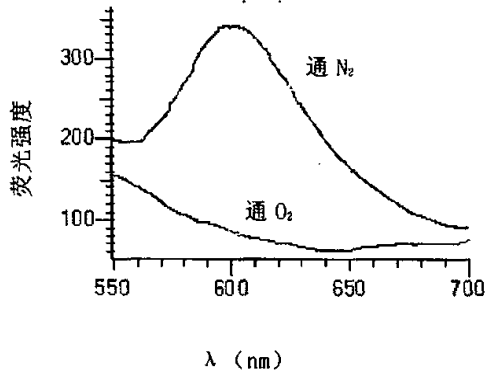


图 2.11 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Zr^{4+} 后体系对氧的响应

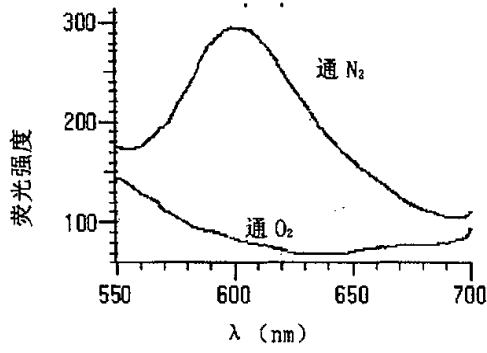


图 2.12 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Bi^{3+} 后体系对氧的响应

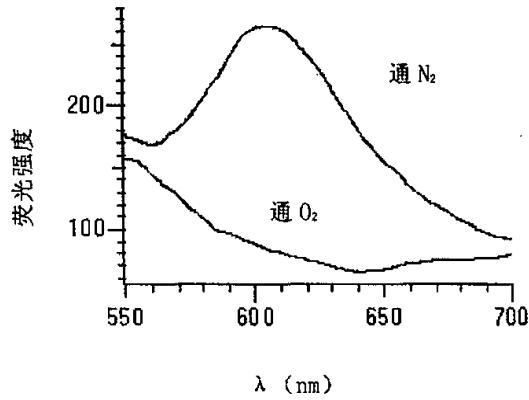


图 2.13 掺杂 5.0×10^{-4} mol/L Ce^{4+} 后体系对氧的响应

由图 2.2-2.13 可知, 荧光试剂 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 在 O_2 存在下荧光可发生不同程度的猝灭, 见表 2-3。为了与参比进行比较, 纵坐标以相对强度 $I_{\text{N}_2}/I_{\text{O}_2}-I_{\text{参比}}$ ($I_{\text{参比}}$ 表示未掺杂样品的 $I_{\text{N}_2}/I_{\text{O}_2}$) 表示, 将所有金属离子的掺杂效应作成如下柱状图, 见图 2.14。由图可知, 掺杂 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ Pb^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} 和 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的 Ag^+ 后, 对氧的响应均减弱, 而掺杂 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ Co^{2+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Bi^{3+} 和 10^{-3}mol/L 的 La^{3+} 后, 对氧的响应均有不同程度的增强。

表 2-3 掺杂的各种金属离子后的样品对氧的响应

M^{n+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Ag^+	Sn^{2+}	Ti^{4+}	Mn^{2+}
$I_{\text{N}_2}/I_{\text{O}_2}-I_{\text{参比}}$	-0.24	0.03	-0.32	0.69	-0.4	-0.47
M^{n+}	Fe^{3+}	La^{3+}	Th^{4+}	Zr^{4+}	Bi^{3+}	Ce^{4+}
$I_{\text{N}_2}/I_{\text{O}_2}-I_{\text{参比}}$	-0.09	0.71	0.4	0.72	0.21	-0.14

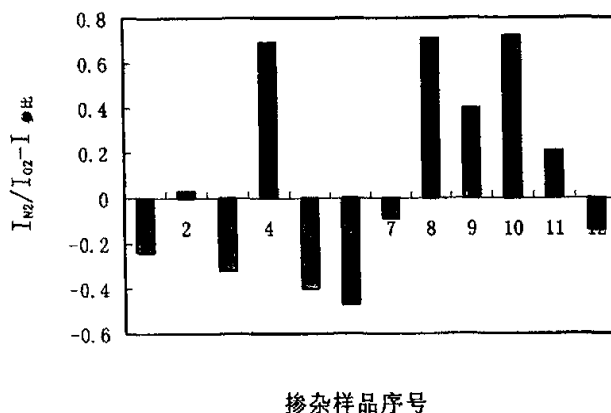
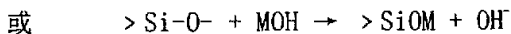
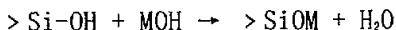


图 2.14 掺杂各种金属离子后体系对氧的响应效应 (1. Pb^{2+} , 2. Co^{2+} , 3. Ag^+ , 4. Sn^{2+} , 5. Ti^{4+} , 6. Mn^{2+} , 7. Fe^{3+} , 8. La^{3+} , 9. Th^{4+} , 10. Zr^{4+} , 11. Bi^{3+} , 12. Ce^{4+})

当加入各种金属离子的硝酸盐或氯化物后, 金属离子即可吸附到硅胶上

^[91]，但是在碱性介质中，他们水解成 MOH，并在硅胶表面产生如下反应



有机试剂如荧光物质就能吸附到金属离子上面，引起荧光强度的增强或减弱^[90]。本文则进一步研究 Ag⁺和 La³⁺掺杂的硅胶用于制备氧敏感材料的灵敏度。

2.3.2 掺杂不同浓度的 Ag⁺和 La³⁺后对氧的响应

2.3.2.1 掺杂不同浓度的 Ag⁺后对氧的响应

按照前面样品制备的方法，分别掺杂 (1) 10⁻¹mol/L, (2) 10⁻²mol/L, (3) 2.8×10⁻³mol/L, (4) 5.5×10⁻³mol/L, (5) 5.0×10⁻⁴mol/L, (6) 2.5×10⁻⁴mol/L, (7) 5.0×10⁻⁵mol/L 的 Ag⁺，发现体系对氧的响应均减弱(表 2-4, 图 2.15)。

表 2-4 掺杂不同浓度的 Ag⁺后对氧的响应

[Ag ⁺]/mol/L	1	2	3	4	5	6	7
I _{N₂} /I _{O₂} ⁻	-1.06	-0.99	-0.97	-0.9	-0.25	-0.29	-0.77
I _{参比}							



图 2.15 掺杂不同浓度的 Ag⁺后对氧的响应

2.3.2.2 掺杂不同浓度的 La³⁺后对氧的响应

按照前面样品制备的方法，分别掺杂 (1) 1mol/L, (2) 10⁻¹mol/L, (3) 10⁻²mol/L, (4) 10⁻³mol/L, (5) 10⁻⁴mol/L, (6) 10⁻⁵mol/L 的 La³⁺，发现体系对氧的响应均增强 (表 2-5, 图 2.16)。

表 2-5 掺杂不同浓度的 La³⁺后对氧的响应

[La ³⁺]/mol/L	1	2	3	4	5	6
I _{N2} /I _{O2} ⁻	0.37	0.36	0.12	0.43	0.19	0.16
I _{对比}						

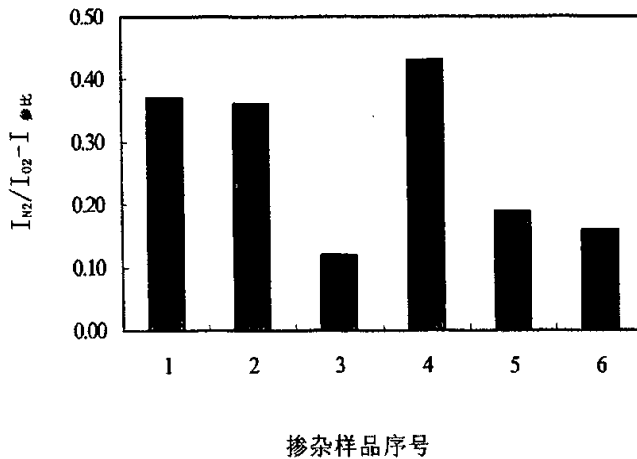


图 2.16 掺杂不同浓度的 La³⁺后对氧的响应

2.3.3 掺杂金属离子前后硅胶比表面和孔径的变化

大家知道，层析硅胶是多孔性物质，比表面较大，有着较强的吸附性能。为了探索 Ag⁺ 的负响应和 La³⁺ 的正响应是否是由于吸附引起孔径和比表面的变化从而导致对荧光染料 [Ru(bpy)₃]Cl₂ 的吸附量变化，我们用高速自动比表

面及孔隙度分析仪做了孔径和比表面的实验，实验数据见表2-6和表2-7。

表 2-6 掺杂不同浓度的 Ag⁺后硅胶比表面和孔径的变化

Ag ⁺ 的浓度	掺杂 Ag ⁺ 前后孔径之比 (后/前)	掺杂 Ag ⁺ 前后比表面之比 (后/前)
10 ⁻²	0.985	0.8818
2.8×10 ⁻³	0.931	0.8600
5.5×10 ⁻³	0.939	0.8235
5.0×10 ⁻⁴	0.946	0.8618
2.5×10 ⁻⁴	0.960	0.9317
5.0×10 ⁻⁵	0.953	0.9352

表 2-7 掺杂不同浓度的 La³⁺后硅胶比表面和孔径的变化

La ³⁺ 的浓度	掺杂 La ³⁺ 前后孔径之比 (后/前)	掺杂 La ³⁺ 前后比表面之比 (后/前)
1	1.128	0.9834
10 ⁻¹	1.058	1.1375
10 ⁻²	1.067	1.1180
10 ⁻³	1.235	1.1063
10 ⁻⁴	1.085	1.1005
10 ⁻⁵	1.089	1.1086

从表 2-3 和表 2-4 可知，掺杂不同浓度的 Ag⁺和 La³⁺前后孔径和比表面的变化几乎都在±10%以内，这说明掺杂金属离子后孔径和比表面的变化并不是引起 Ag⁺的负效应和 La³⁺的正效应现象的主要原因。当然，从掺杂 Ag⁺后，孔径和比表面积都小幅度减小的现象和掺杂 La³⁺后，孔径和比表面积都

小幅度增大的现象也可以认为孔径的变化也对 Ag^+ 的负效应和 La^{3+} 的正效应作出了一定的贡献。

2.3.4 掺杂 Ag^+ 的负效应和 La^{3+} 的正效应机理探讨

2.3.4.1 掺杂 Ag^+ 的负效应

在碱性介质中, AgNO_3 转变为 AgOH , 而 AgOH 又极不稳定, 很容易分解生成暗棕色的 Ag_2O 。吸附了荧光物质后的硅胶颜色呈不同程度的褐色, 肉眼即可观察到, 且浓度越大, 颜色越深, 所以在硅胶表面实际上吸附的是 Ag_2O 。因此, 在激发过程中, 它会吸收一部分荧光染料的激发能量而使荧光强度降低。并且由表 2-4 和图 2.15 还可看出, 掺杂 Ag^+ 浓度的过程中, 随着掺杂 Ag^+ 浓度的逐渐减小, 荧光强度起初逐渐增大 ($10^{-1}\text{mol/L} \sim 10^{-4}\text{mol/L}$) 到 $5.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 时达到极值, 然后又随着掺杂 Ag^+ 浓度的继续减小荧光强度又很快降低。前者可能是因为掺杂 Ag^+ 浓度太大而远远超出了硅胶的吸附量, 从而形成了大量的黑褐色的 Ag_2O , 吸收了更多的激发能, 所以荧光强度会随着 Ag^+ 浓度的逐渐减小 ($10^{-1}\text{mol/L} \sim 10^{-4}\text{mol/L}$) 而逐渐增大。当达到它的最佳吸附量后, 荧光强度也相应达到最大, 再继续减小 Ag^+ 浓度, 荧光强度又降低。

2.3.4.2 掺杂 La^{3+} 的正效应

当加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 后, 正如前面所讨论的那样, 形成的是 SiOLa 。镧是一种稀土元素, 在荧光材料中本身不发光, 但可利用其丰富的 4f 能级进行能量传递, 以提高荧光材料的性能。比如在 Tb-CPFX-SDBS 体系中掺入 La^{3+} 可使荧光增强三倍^[92], 掺杂了稀土 La 的 Ag-BaO 薄膜荧光发射能力提高了约 40%, 同时也改进了这种薄膜的荧光特性, 这表明镧在 Ag-BaO 薄膜中也可利用其 4f 能级进行能量传递^[93]。在本文中亦出现了镧增强金属络合物荧光的特性。同样由表 2-5 和图 2.16 还可看出, 掺杂 La^{3+} 浓度的过程中, 随着掺杂 La^{3+} 浓度的逐渐减小, 荧光强度起初逐渐降低 ($10^{-1}\text{mol/L} \sim 10^{-3}\text{mol/L}$), 然后又随着掺杂 La^{3+} 浓度的继续减小荧光强度又很快先上升后下降。前者可能是因为掺杂 La^{3+} 浓度逐渐减小从而使其荧光发射能力逐渐降低, 而

10^{-3} mol/L 则可能是最佳掺杂量,然后再减小掺杂 La^{3+} 浓度,荧光强度又降低。

2.3.4.3 其他掺杂金属离子的响应

元素周期表中的化学元素,按照其原子结构特征可分为 s, p, d, f 四个区, d 区和 f 区元素离子,由于具有较多的未充满 d 或 f 轨道,可失去或容纳电子和孔穴,因而比较适合作为掺杂金属离子。由于本实验掺杂了 12 种过渡金属离子或稀土离子,每种金属离子的响应情况均不相同,我们试着用金属氧化物的能带宽度来解释此现象,却未得到理想的结果,又试着用金属离子的氧化还原电位理论来解释依然得不到满意的结果,所以只有根据具体情况具体分析每种金属离子的正负效应现象。

(1) Pb^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ce^{4+} 的负效应机理探讨:

有研究表明, TiCl_4 在硅胶表面主要以氧化物半导体 TiO_2 形式存在^[94]。可以认为在 $\text{M}^{n+}/\text{SiO}_2/\text{荧光染料}$ 的体系中,这几种金属离子发生的主要过程是激发态染料分别和 PbO_2 、 TiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 之间的分子之间的分子间电子转移过程。激发态染料将处于激发态的电子注入到半导体 PbO_2 、 TiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 的导带,自身失去能量。注入到这些半导体导带的电子可以和吸附在氧化物半导体表面的氧气分子等发生氧化还原反应生成活性氧自由基^[95],从而引起有效氧浓度减少,对氧气的响应倍数也就相应降低。 Ce^{4+} 是稀土金属离子,存在变价 Ce^{3+} ,它之所以与 La^{3+} 和 Th^{4+} 的响应效果不同,估计是部分形成了 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的复合物的原因。

(2) Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Th^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Bi^{3+} 的正效应机理探讨:

与(1)中讨论的相同, Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Th^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Bi^{3+} 在硅胶表面也主要以氧化物半导体形式存在,发生的也主要是激发态染料和 CoO 、 SnO 、 ThO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 之间的电子转移过程。光激发产生的电子和孔穴,在半导体中的迁移过程实际上并非互相独立。经过一系列作用后在最终状态中存在的电子和孔穴往往是以双粒子态——激子的形式存在的。激子是由电子和孔穴相互作用而形成的束缚态。激子形成后,电子和孔穴作为一个整体在半导体晶体中运动。激子的寿命有限,形成激子的电子和孔穴之间的复合通常是造成激子消亡的主要原因;除此之外,激子的分解也是引起激子消亡的一个重要原因;

半导体内的局部电场以及浅俘获阱的俘获也是造成激子分解的原因。但激子的分解有利于阻止激子内的电子/孔穴对的复合^[93]。因此,这几种金属离子的掺杂,可能是由于引入了浅俘获杂质中心从而促进了激子的分解,使电子/孔穴分离,提高了支持体系对氧的响应活性。

(3) 掺杂浓度的影响:

杂质离子的掺入浓度也是影响掺杂效果的重要因素,一般存在一个最佳浓度,这与金属离子的种类、掺杂方式、实验条件等有关。故实验结果显示为正负效应的程度不同。

2.4 结论

以掺杂不同的金属离子的硅胶为支持体系,以荧光剂 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 为敏感物质,与未掺杂的比较,它们对氧的响应出现了不同的情况,即有些呈现正效应,如掺杂 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ Co^{2+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Bi^{3+} 和 10^{-3}mol/L 的 La^{3+} 后,对氧的响应均有不同程度的增强。有些呈现负效应,如掺杂 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ Pb^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} 和 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的 Ag^+ 后,对氧的响应均减弱。进一步考察不同浓度的 Ag^+ 和 La^{3+} 的效应后,发现 $10^{-1} \text{mol/L} \sim 10^{-5} \text{mol/L}$ 的 Ag^+ 都呈现负效应,这可能是因为弱碱性条件下形成的暗棕色的 Ag_2O 会吸收部分荧光染料的激发能量而使荧光强度降低;而 $1 \text{mol/L} \sim 10^{-5} \text{mol/L}$ 的 La^{3+} 都呈现正效应则可能是在硅胶表面形成 SiOLa 后, La 通过能量传递可以增强金属络合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 荧光。除此之外,其他金属离子的掺杂效应可能是由于在硅胶表面形成了半导体氧化物引起电子转移的结果。该实验结果将为发展氧传感器材料提供一条新途径。

3 基于 Silica-Ni-P 复合化学镀层固定敏感物质的氧传感器的研究

3.1 前言

正如前面所述, Sol-gel 方法是一种历史悠久又被广泛应用的将敏感物质固定于含硅支持体系中的方法, 硅胶是一些细小的颗粒, 必须要首先将它固定然后才能进一步制作氧传感器, 特别是压力氧传感器^[96], 需要将硅胶颗粒很好地固定才不至于从基质上脱落。常用的硅胶固定方法是先将荧光染料吸附在硅胶上再采用玻璃和铝板做基质, 在其上成膜的方法来固定硅胶颗粒, 还有人采用硅橡胶成膜的方法, 这些方法都存在一定的缺陷, 如氧的透过性和扩散性较差, 硅橡胶易老化等。基于这些原因, 我们首次采用了化学镀 (electroless plating) 方法来实现硅胶颗粒的固定化。

化学镀是通过溶液中适当的还原剂使金属离子在金属表面的自催化作用下进行还原的金属沉积过程, 也叫无电解电镀、自催化镀。为了使器件获得色彩上的装饰美, 一般在传统的施镀工艺上制备彩色镀层, 即使荧光染料微粒在施镀时与金属 (通常是镍) 共沉积, 形成复合镀层。这种复合镀层可以呈现出荧光染料与基质金属的综合色泽, 当用紫外光照射复合镀层时, 还可以发射出强烈明亮的荧光。基质金属和与之共沉积的固体微粒从不同角度反射或放射出不同色彩的光线, 显示出多种光色, 赋予被镀器件鲜艳夺目的色彩美, 并且可以给人以立体的、幻觉般的美感。

林忠夫等指出两种制备彩色复合镀层的方法, 一种办法是在普通复合镀镍液中, 加入能溶于水的荧光染料。由于这些荧光染料能牢固吸附在某些固体微粒上, 故在微粒与金属共沉积的同时, 也就把荧光染料带入复合镀层中; 第二种办法是直接让荧光染料以不溶于水的固体微粒形式和基质金属共沉积, 形成复合镀层^[97]。

尽管前人在这方面作了大量的工作, 但将这一方法运用到传感器领域还未见报道。本实验采用化学镀方法分别在导电玻璃和铜网上来实现 SiO₂ 的硅胶颗粒、金属镍 Ni 以及荧光染料 [Ru(bpy)₃]Cl₂ 的共沉积, 通过对施镀工艺条件的探索和优化, 得到 Silica-Ni-P 的复合化学镀层, 再考察这种复

合镀层对气态氧和溶解氧的响应，建立了一种新的支持体系。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与仪器

实验中所用的主要试剂列于表 3-1 中，所有试剂使用前未做进一步纯化。主要仪器列于表 3-2 中。

表 3-1 制备传感器时所用的主要试剂

品名	规格与型号	公司与产地
三联吡啶钌 [(Ru(bpy) ₃)] Cl ₂ ·6H ₂ O	AR	Fluka
层析硅胶	100-200 目	青岛海洋化学试剂厂
Silica gel	60	青岛海洋化学试剂厂
铜网	200 目	成都清江筛网厂
硫酸镍	AR	广东西陇化工厂
次亚磷酸钠	AR	广东西陇化工厂
醋酸铅	AR	重庆北碚化学试剂厂
冰醋酸	AR	重庆东试化工有限公司
醋酸钠	AR	天津市博迪化工有限公司
氨水	AR	成都科龙化学试剂厂
乳酸	AR	成都科龙化学试剂厂
丙酮	AR	成都科龙化学试剂厂
无水乙醇	AR	上海有机化工试剂研究所
空气	99.99%	成都昊入气体公司
氧气	99.99%	成都昊入气体公司

表 3-2 检测传感器性能所用的主要仪器

仪器名称	规格与型号	公司与产地
荧光分光光度计	4500	日立 日本
倒置荧光显微镜	IDE2003	重庆光电仪器公司
照相机	4500	尼康 日本
超声波	KS-300D	宁波科生仪器厂
气体流量控制仪	0154	Brooks Instrument 荷兰
电热恒温水浴锅	H. H. S 21-4R	上海医疗器械五厂

3.2.2 化学镀溶液的配制

- (1) 准确称取 2.5g 硫酸镍，还原剂次亚磷酸钠 3.0g，分别用少量去离子水溶解；
- (2) pH=5.0 的缓冲溶液：称取 6g 醋酸钠于 0.5mL 冰醋酸中，并稀释至 50mL；
- (3) 稳定剂醋酸铅 10^{-8} g/L：称取 0.01g 醋酸铅加 500mL 去离子水溶解，再取此溶液 5.0mL 稀释成 100mL 即得；
- (4) 取 1.5mL 乳酸在不断搅拌下倒入已完全溶解的镍盐溶液中，再将已完全溶解的还原剂溶液在剧烈搅拌下加入，再在充分的搅拌条件下，加入 3.0mL 稳定剂醋酸铅和 10mL HAC-NaAC 缓冲溶液，稀释至 100.0mL，用 8% 的氨水调整溶液的 pH 值至 pH=5。配制好的镀液放置待用。

3.2.3 施镀基材的选择

3.2.3.1 采用导电玻璃做基材

先将导电玻璃用洗衣粉洗净，再用丙酮浸泡 10min，然后用清水洗净，晾干。取 15mL 镀液于小烧杯中，加入 30mg 层析硅胶，超声。将导电玻璃在 30g/L 次亚磷酸钠溶液中浸一下立即放入烧杯中，剧烈搅拌 1-2min，水浴 90℃ 施镀。

A: 分别实验不加硅胶、加吸附了荧光物质的硅胶(黄硅胶)和未吸附荧光物质的硅胶(白硅胶)(均为 30mg), 施镀 5-6h, 结果均未镀上镍层。

B: 其他条件相同, 分别实验不超声和超声 30min, 镍层仍未镀上。

C: 其他条件相同, 分别实验施镀 1h, 2h, 3h, 5h, 6h, 结果仍未镀上。

3.2.3.2 采用铜片做基材

考虑到将镍层镀到基材上是关键, 换用铜片做基材, 看能否镀上。先将铜片分别用粗砂布和细砂布擦去表面的氧化物, 用洗衣粉洗净, 丙酮浸泡 10min, 然后用去离子水洗净, 晾干。再采用相同实验方案, 施镀 6h, 发现黄色铜片上已经镀上一层光亮的镍, 但紫外灯下观察未发现荧光。且硅胶主要是吸附在镀层表面, 用手擦拭即掉。改变硅胶的加入方式, 一是直接一次性加入, 二是分批加入(每隔 1h 加入), 发现后者的效果较好, 但附着力依然不强。

3.2.3.3 采用铜网做基材

考虑到铜网有很多筛眼, 估计固定硅胶颗粒的能力要比铜片要强, 于是我们采用了铜网作为新的施镀基材。

(1) 先分别剪下 80 目、100 目和 200 目的铜网各一块, 大小为 $1.4 \times 2\text{cm}$, 采用与铜片相同的处理方法, 同样实验方案, 施镀 4h, 发现只有 200 目的铜网上镀上了镍, 且硅胶的附着力较强。

(2) 采用已吸附荧光染料的硅胶实施此实验, 所得复合镀层紫外灯下观察无荧光;

(3) 采用白的层析硅胶, 再将所得复合镀层用 $6.053 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的荧光染料 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的乙醇溶液浸泡约 10min, 取出, 用乙醇和去离子水洗涤至少三次以除去表面的残留物, 用电风吹干, 紫外灯下观察有红色荧光。

(4) 白的 Silica gel60 代替白的层析硅胶做相同实验, 所得效果没(3)好。

(5) 改变施镀时间, 发现施镀 2.5h 后的荧光较强, 且固定也较为牢固。

综合上面实验所得结果, 我们选用了 200 目铜网做基材, 在 15mL 镀液

中，采用白的层析硅胶 30mg 分批加入的方式，pH=5.0，施镀时间为 2.5h，超声 30min，水浴 90℃的施镀条件，得到了性能优良的 Silica-Ni-P 的复合化学镀层。

3.2.4 荧光检测

将Silica-Ni-P 的复合镀层固定在装有2mL水的1cm比色皿中，使其与入射光成45°角(见图3.1)，激发波长469nm，发射波长603nm，狭缝宽度5.0nm。

(1)复合镀层在不同DO浓度的水溶液中的荧光强度的测量按如下方法进行：将不同氧气含量(0~100%)的混合气体由气体流量控制仪用导气管直接导入载有复合镀层的比色皿的水中，总流速保持在100ml/s，待混合气体在水中达到溶解平衡后(约5min)进行测试。如水中溶解氧的浓度为13ml/m³的水样的制备就是将30%的氧气与70%的氮气混合后通入水中待其达到溶解平衡后进行测试。(2)复合镀层对气态氧的响应装置同溶解氧相同，只不过在比色皿中不加入水。

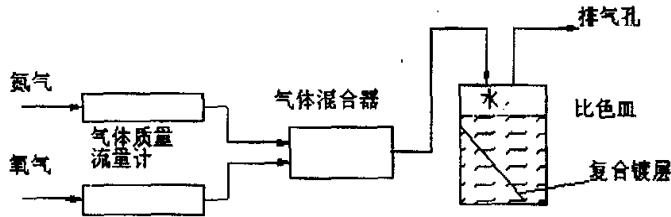
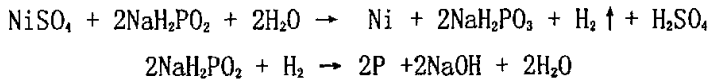


图 3.1 不同浓度的标准气体混合系统和测量流通池示意图

3.3 结果和讨论

3.3.1 化学复合镀机理

以次磷酸盐为还原剂的镍磷共沉积机理为(酸性镀液中):



当加入硅胶颗粒后，随着镍离子的还原，硅胶颗粒与单质镍共同沉积在铜网上，形成 Silica-Ni-P 的复合化学镀层（见图 3.2）。此镀层用 $6.053 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的乙醇溶液浸泡约 10min 后，紫外灯下观察有红色荧光。

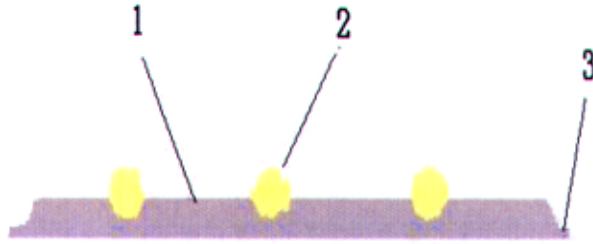


图 3.2 以铜网为基材的 Silica-Ni-P 的复合化学镀层示意图：1 为 Ni-P 复合镀层；2 为吸附了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的硅胶颗粒；3 为铜网基材。

3.3.2 氧敏感复合镀层的响应特性分析

3.3.2.1 对溶解氧的响应

(1) 荧光光谱

按 3.2.4 所述方法，测定了该复合镀层在氧气含量分别为 0, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% 的氧气和氮气的混合气体中的荧光光谱(图 3.3)，发现随着氧浓度的增加，荧光强度成线性下降，说明氧气能有效地猝灭该敏感染料的荧光。一般用 I_0/I (见 1.2.4) 来表示所得氧传感器的灵敏度，由图 3.3 可计算出， I_0/I 的值为 2.49，表明该溶解氧传感器有较高的灵敏度。

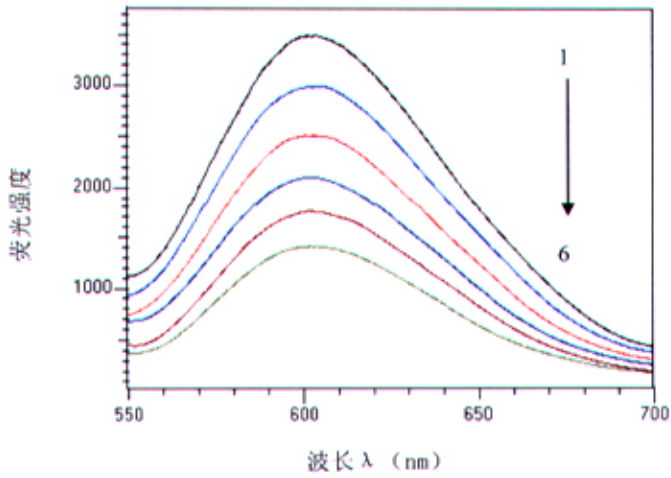


图 3.3 Silica-Ni-P 的氧敏感复合镀层在不同氧浓度下的荧光光谱图。(1) 0; (2) 20; (3) 40; (4) 60; (5) 80; (6) 100% (v/v) O₂。(激发波长 469nm, 狭缝宽度 5.0nm)

(2) 响应特性

测试了 Silica-Ni-P 的氧敏感复合镀层在以 469nm 为激发波长时在不同浓度的溶解氧中的荧光强度, 并给出了响应的 Stern-Volmer 曲线 (图 3.4)。由图可知该响应非常好的符合 Stern-Volmer 方程 ($I_0 / I = 1 + K_{sv}[O_2]$), 所得直线的斜率即为 K_{sv} , $K_{sv} = 76.1 \text{ L mol}^{-1}$, 说明溶解氧是一种有效的猝灭剂。

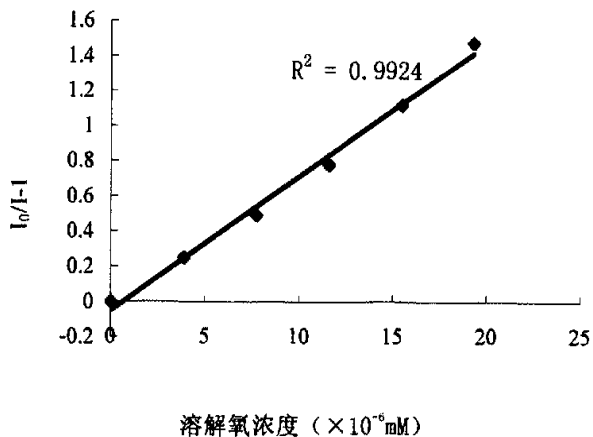


图 3.4 Silica-Ni-P 的氧敏感复合镀层 Stern—Volmer 曲线

(3) 荧光显微镜照片

将该复合镀层放在一培养皿中,用荧光显微镜观察该敏感镀层在空气饱和的水中和5%亚硫酸钠溶液制备的无氧水中荧光颜色的变化,可以看出在5%亚硫酸钠溶液制备的无氧水中该镀层的红色荧光很强,用肉眼即可观察到,而在空气饱和的水中看到的则是暗红色荧光。用尼康4500相机把两种情况下的荧光颜色拍摄下来,物镜和目镜均为10倍(见图3.5a和3.5b)。由图可知,该复合镀层对溶解氧有着较高的灵敏度。

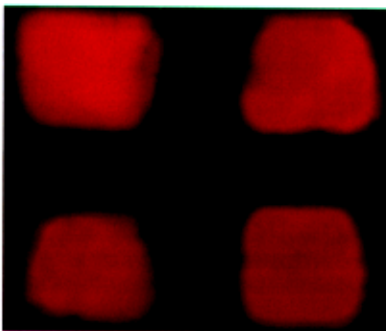


图3.5a 在5%亚硫酸钠溶液制备的无氧水中该镀层呈红色荧光

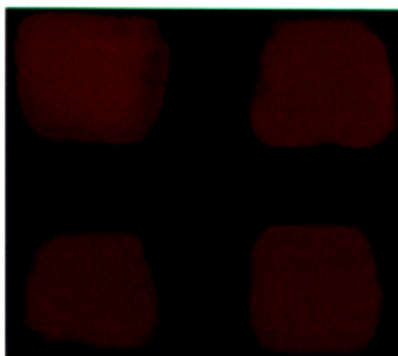


图3.5b 在空气饱和的水中呈暗红色荧光

(4) 重现性

在F4500荧光仪上做时间扫描,测定了Silica-Ni-P复合敏感镀层分别在氧气和氮气饱和的水中响应的重现性。结果表明:经过这两组溶液的多次反复测定,该敏感镀层分别在氧气和氮气饱和的水中的荧光强度与原来没有明显变化,表明感镀层具有良好的重现性。图3.6是该敏感镀层分别在氧气和氮气饱和的水中反复测定多次的结果。

由图3.6中还可以看出该复合镀层的响应时间和恢复时间。所谓响应时间是指当复合镀层100%氮气环境转移到100%氧气环境中其荧光强度达到稳

定所需要的时间。而恢复时间则是指从100%氧气环境到100%氮气环境其荧光强度达到稳定所需要的时间。实验结果表明，复合镀层的响应时间小于200秒，恢复时间约为300s。响应时间比恢复时间短，原因在于：(1)氧的扩散性能比氮好，由氮气切换为氧气时，氧能很快达到平衡浓度；(2)硅胶对氧有较强的吸附力，由氧气切换为氮气时，氮气替代氧气并达到平衡需要较长的时间。并且复合镀层对水中存在的痕量溶解氧相当敏感，所以只有当氮气把水中的痕量溶解氧赶干净时其荧光强度才会达到稳定，而水中存在的微量氮气对复合镀层的荧光强度没有太大的影响。

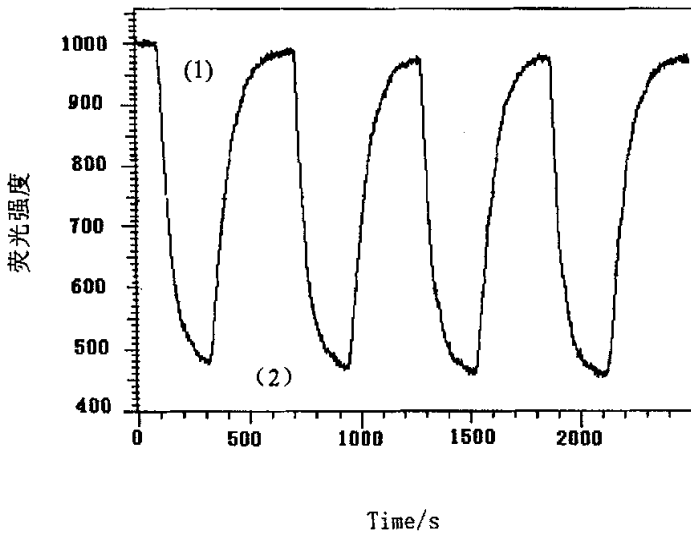


图3.6 Silica-Ni-P复合镀层分别在氮气和氧气饱和的水中的重现性：(1) 氮气饱和的水；(2) 氧气饱和的水。

(5) 寿命及稳定性

对传感器进行了长达4个月的考察，Silica-Ni-P复合镀层各项性能都没有发生变化，其使用寿命约4个月。另外还对Silica-Ni-P复合敏感镀层对光照的稳定性进行了考察。在氮气饱和的无氧水中，该复合镀层在469nm的激发光下连续照射1h，其荧光强度基本上没有发生变化（仅下降了不到0.1%）

(见图3.6)。这表明复合镀层对激发光有很好的稳定性,从而避免了许多传感器所具有的光漂白的问题。这是因为:敏感物质受光照分解是光学传感器不稳定的主要原因,光分解的程度与所采用的激发波长有关,激发波长越短,指示剂越易分解。本研究中所采用的钌络合物激发波长约为469nm,大大降低了光分解的程度,使传感器的稳定性增加;此外,敏感物质的流失也是造成传感器不稳定的原因之一。将敏感物质吸附在二氧化硅颗粒表面,可有效地防止指示剂的流失。传感器所具有的这些特性满足了其在实际分析中的要求。

(6) 复合镀层厚度对氧敏感性的影响

化学镀层厚度与施镀过程中基材表面各部分的沉积速度(镀速)有关,而镀速又与温度、pH值、搅拌方式及镀液组成有关。在本实验中,我们固定温度、pH值、搅拌方式及镀液组成,那么镀层厚度就只与施镀时间有关了。我们采取重复镀的方法在铜网基材上分别施镀一次、两次、三次和四次,发现随着重复镀次数的增加,虽然对硅胶的固定越来越牢固,但固定在其上的敏感物质对氧的响应灵敏度却急剧下降,所以我们最终选择只镀一次来作为我们的厚度条件。

3.3.2.2 对气态氧的响应

(1) 荧光光谱

按3.2.4所述方法,测定了该复合镀层对气态氧的响应。 $I_0/I=6.5$,由此可知,气态氧也可以有效地使敏感物质的荧光熄灭。(见图3.7)。

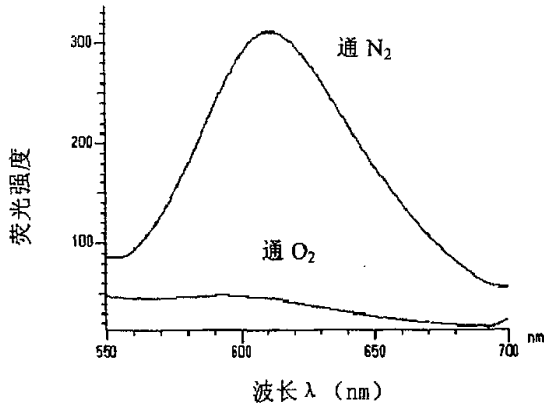


图 3.7 Silica-Ni-P 复合镀层对气态氧的响应

(2) 响应特性

按 3.2.4 所述方法, 测定了该复合镀层在氧气含量分别为 0, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% 的氧气和氮气的混合气体中的荧光光谱(图 3.8), 发现该复合镀层对低浓度氧(0~25%)比较敏感, 随着氧浓度的增加, 荧光强度快速下降, 但在高浓度氧范围内, 则变化不明显。将此变化作成一光滑曲线(图 3.9), 可以猜想在低浓度范围是否成线性响应, 为此作了氧气浓度在 5%, 10%, 15% 的荧光光谱实验, 发现线性关系不是太好。

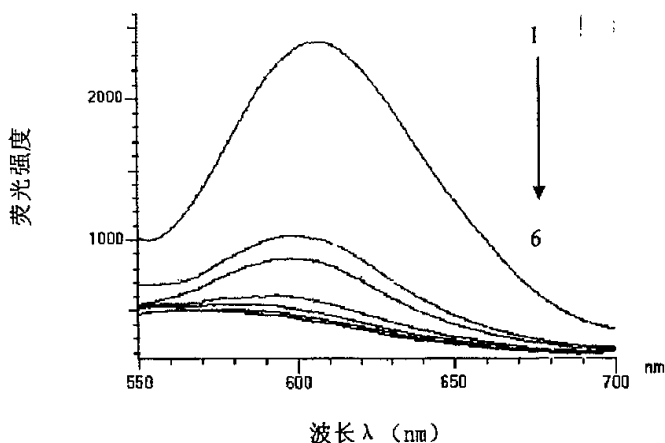


图 3.8 Silica-Ni-P 的氧敏感复合镀层在不同氧浓度下的荧光光谱图。(1) 0; (2) 20; (3) 40; (4) 60; (5) 80; (6) 100% (v/v) O₂。(激发波长 469nm, 狭缝宽度 10.0nm)

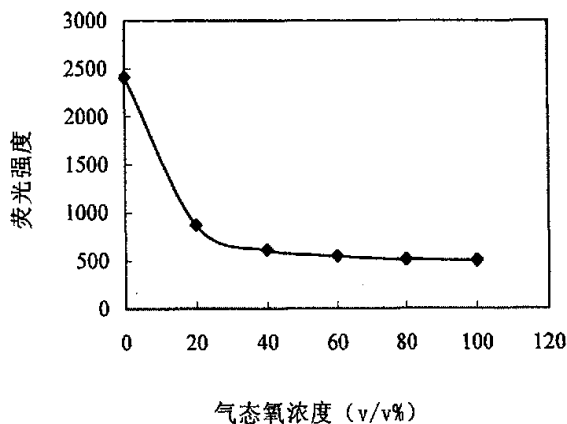


图 3.9 Silica-Ni-P 的氧敏感复合镀层对不同浓度的氧的响应曲线

(1) 偏离 Stern-Volmer 方程的原因探讨

前面综述中我们曾谈到, 由于微观的非均相性, 线性的 Stern-Volmer 方程常常表现为较大的负偏差, 即猝灭曲线不呈线性关系, 随着氧分压的增加, 曲线逐渐往下偏离。为此, 人们提出了多种模型校准 Stern-Volmer 方程, 目前主要有以下两种模型:

A. 多态模型^[98]

假设指示剂分子在聚合物膜内以多种状态出现,而每一种状态对氧的猝灭程度是各不相同,通过推导可得到:

$$\frac{I_0}{I} = \left[\sum_{j=1}^n \frac{f_j}{1 + K_{svj} \cdot pO_2} \right]^{-1} \quad (4)$$

B. 非线性溶解度模型^[16]

这种理论认为氧分子对固定在聚合物膜中的荧光分子的猝灭作用将分两步进行:气体氧分子或与液体相平衡的气态氧分子先溶解或吸附到聚合物膜中,然后才发生作用。在Stern-Volmer方程式中猝灭剂氧的浓度包括气体在固体中的吸附量和气体在固体中的溶解度两部分,后者遵循Henry定律,而前者则一般符合Langmuir吸附等温方程,则

$$[O_2] = K_h \cdot p_{O_2} + K_s \cdot b \cdot p_{O_2} / (1 + b \cdot p_{O_2}) \quad (5)$$

式中, K_h 是亨利常数, K_s 是最大的表面吸附浓度, b 是与氧气的吸附能有关的一个常数。将方程式[5]代入Stern—Volmer方程(1)得:

$$I_0/I = 1 + A \cdot p_{O_2} + B \cdot p_{O_2} / (1 + b \cdot p_{O_2}) \quad (6)$$

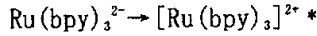
其中, $A = K_{sv} \cdot K_h$, $B = K_{sv} \cdot K_s \cdot b$.

以上两种模型都是在实验的基础上得出的对Stern-Volmer方程的修正,在解释光化学氧传感器的非线性现象时都取得了良好的结果,但对于不同的氧传感膜,利用哪种模型能够更准确地描述固体介质中的荧光猝灭规律,与所选用的荧光指示剂和固定基质的微观均匀性有一定的关系。该复合镀层对气态氧的响应一定程度上偏离了Stern-Volmer方程,这可能是由于敏感物质被固定在Silica-Ni-P的镀层上,一方面随着氧分子浓度的增加,扩散速度受到复合镀层的限制;另一方面,由于微观非均相作用,使得[Ru(bpy)₃]Cl₂在复合镀层内的存在状态具有多样性等原因,导致氧分子在不同浓度时对复合镀层荧光猝灭模式存在多样性等原因造成的。

(2) 发射波长蓝移现象原因探讨

由图3.9可看出,氧气含量从0~100%的过程中,发射峰波长从603nm逐渐蓝移到573nm,这与溶解氧状态时完全不同,究其原因估计是由于沉积在铜网表面的Ni单质薄膜表层的Ni原子比较活泼,可能与周围吸附的氧气形成

NiO₂或NiO半导体氧化物,于是在复合镀层表面就同时存在金属Ni单质、Ni-O₂和NiO三种形式,这三种形式的价带与导带之间的能量差依次增加,即Ni > Ni-O₂ > NiO(图3.10),于是金属Ni单质的能量部分传递给Ni-O₂和NiO,从而使金属Ni整体的能量升高。在这些能量带中,总有部分能量刚好满足



所需的能量差,使激发态能量增加,荧光发射波长减小。随着氧浓度的增加,这种能量转移现象就越厉害,所以发射波长表现为逐渐蓝移。

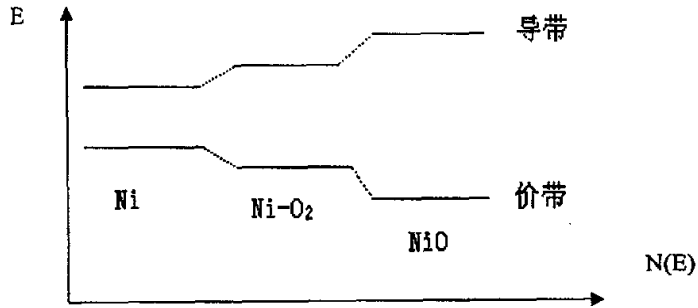


图3.10 复合镀层表面Ni的三种可能存在形式的能量示意图

3.4 结论

通过对化学镀液的组成、含量配比、硅胶加入次序、超声搅拌、施镀时间等一系列条件的摸索,确定了最佳施镀条件,采用铜网做基材得到了 Si1 ica-Ni-P 复合化学镀层,将该镀层在 $6.053 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的乙醇溶液中浸泡约 10min 后,紫外灯下观察有红色荧光。

将该镀层做溶解氧的响应,最大激发波长为 469nm,最大发射波长为 603nm,有较大的 Stokes 位移,通过对响应特性的分析,说明对溶解氧有着较好的响应,符合 Stern-Volmer 方程,线性系数 0.9924。重现性和稳定性良好,寿命长达 4 个月。但对气态氧的响应却不是很理想。

并且该支持体系与以往的以硅橡胶、玻璃、铝板等为模板的固定敏感物质的方法相比,有着以下一些优点:(1) 200 目的铜网有着很多细小的可镶嵌硅胶颗粒的小孔,使敏感物质可以充分地 与氧接触;(2) 复合镀层是全

固态的,且惰性,可以防止水蒸气进入支持体系内部而使荧光染料溶解泄漏;
(3)用这种方法固定敏感物质,其荧光还可以有效地被氧猝灭。因此,该法提供了一种新的固定荧光染料的方法,这种方法还未见文献报道。

参考文献

- [1] 大连理工大学无机化学教研室, 无机化学, 大连: 高等教育出版社, 2001:457
- [2] 国家标准 GB11913-89
- [3] 方允中, 李文杰主编, 自由基与酶, 北京: 科学技术出版社, 1989: 193-230
- [4] D.A.Skoog, *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 5th ed. New York: Saunder College Publishing, 1988: 344
- [5] M. C. Hitchman, *Measurement of Dissolved Oxygen*. Wiley, New York, 1978: 130
- [6] H.Q.Yan, J.T. Lu, A solid polymer electrolyte-based oxygen sensor for portable oxygen meters. *Field Analytical Chemistry and Technology*. 1997, 1: 175-178
- [7] 王玉江, 董峰, 吕翔宇等, 一种利用离子交换膜研制的电化学氧传感器, *分析化学*, 1997, 25: 10-14
- [8] J. Atkinson, A. Cranny. A low-cost oxygen sensor fabricated as a screen-printed semiconductor device suitable for unheated operation at ambient temperatures, *Sens. Actuators B.*, 1998, 47: 171-180.
- [9] B.C.Towe, S.Flechsig, A recirculating flow fluorescent oxygen sensor, *Biosensors & Bioelectronics*, 1996, 11: 799-803
- [10] M.O. Donald, T.U. Billy, D.L. Bradley, et al. Surface acoustic wave oxygen sensor. *Anal.Chem.*, 1994, 66: 2745-2751
- [11] K. A. Kneas, J. N. Demas, B. Nguyen, Method for measuring oxygen diffusion coefficients of polymer films by luminescence quenching. *Anal. Chem.* 2002, 74: 1111-1118
- [12] A. N. Watkins, B. R. Wenner, J. D. Jordan, et al. A portable, low-cost, solid- state luminescence- based O₂ sensor. *Appl. Spectrosc.*, 1998, 52: 750-754
- [13] A. Mills, Controlling the sensitivity of optical oxygen sensors. *Sens. Actuators B.*, 1998, 51:60-68
- [14] C. McDanagh, B. D. MacCraith, and A. K. McEvoy. Tailoring of sol-gel films for optical sensing of oxygen in gas and liquid phase. *Anal. Chem.* 1998, 70: 45-50
- [15] M.T.Murtagh and M.R.Shahriari, M.Krihak, A study of the effect of organic

- modification and processing technique on the luminescence quenching behavior of sol-gel oxygen sensors based on a Ru(II) complex. *Chem. Mater.*, 1998,10: 3862-3869
- [16] H.Chuang, M.A.Arnold, Linear calibration function for optical oxygen sensors based on quenching of ruthenium fluorescence *Anal.Chim.Acta.*, 1998, 368: 83-89
- [17] W. Trettnak, C.Kolle, F.Reininger, et al. Optical oxygen sensor instrumentation based on the detection of luminescence lifetime , *Adv.Space Res.*,1998,22:1465-1474
- [18] C.McDonagh, C.Kolle, A. K. McEvoy, et al. Phase fluorometric dissolved oxygen sensor, *Sens.Actuators B.*, 2001,74:124-130
- [19] R.A. Wolthuis, D. McCrae, J.C. Hartl ,et al. Development of a medical fiber-optic oxygen sensor based on optical absorption change. *IEEE Trans. on Biomedical Eng.*, 1992, 39: 185-193
- [20] Y.D.Zhao, A.Richman, C. Storey, et al. In situ fiber-optic oxygen consumption measurements from a working mouse heart. *Anal. Chem.* 1999, 71: 3887-3893
- [21] W. Tan, Z. Shi, S. Smith, et al. Submicrometer intracellular chemical optical fiber sensors, *Science*, 1992,258: 778-781
- [22] A. Sharma and O. S. Wolfbeis. Unusually efficient quenching of the fluorescence of an energy transfer-based optical sensor for oxygen. *Anal. Chem. Acta.* 1998, 212: 261-265
- [23] Y. Clarke, W. Xu, J. N. Demas,Lifetime-based pH sensor system based on a polymer-supported Ruthenium(II) complex. *Anal. Chem.* 2000,72: 3468-3475
- [24]A.Jain, W. Xu, J. N. Demas, et al. Binding of luminescent Ruthenium(II) molecular probes to vesicles. *Inorg. Chem.*, 1998,37: 1876-1879
- [25] L. Sacksteder, M. Lee, J. N. Demas, et al. Highly luminescent Ruthenium(II) complexes as molecular probes: intra-and intermolecular excited-state interactions. *J. Am. Chem. Soc.*: 1993, 115: 8230-8238
- [26] P. Hartman, W. Trettnak, Effects of polymer matrices on calibration functions of luminescent oxygen sensors based on porphyrin ketone complexes. *Anal. Chem.* 1996, 68: 2615-2620
- [27] A. Mills and A. Lepre. Controlling the response characteristics of luminescent porphyrin plastic film sensors for oxygen. *Anal. Chem.* 1997, 69: 4653-4659

- [28] Y. Fujiwara, Y. Amao, Novel optical oxygen sensing material: 1- pyrenedecanoic acid and perfluorodecanoic acid chemisorbed onto anodic oxidized aluminium plate. *Sens.Actuators B.*, 2004, 99: 130-133
- [29] B.J.Basu, A. Thirumurugan, A.R. Dinesh, et al. Optical oxygen sensor coating based on the fluorescence quenching of a new pyrene derivative. *Sens.Actuators B.*, 2005, 104: 15-22
- [30] N.Y. Xu., K. A. Kneas, J.N. Demas, et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching of metal complexes: Osmium complexes suitable for laser diode excitation. *Anal. Chem.* 1996, 68: 2605-2609
- [31] D. E. Vander, B. Camerman, R. Herne, et al. Fiber-optic oxygen sensor based on Luminescence quenching of a Pt(II) complex embedded in polymer matrices. *Sens.Actuators B.*, 1996, 32: 121-127
- [32] C.D. Maria, J.M. Peter, E.B.E. Christopher, et al. Iridium(III) complexes as polymer bound oxygen sensors. *Macromol.Symp.*, 2003, 196:235-248
- [33] A. Yutaka, I. Yuichi, O. Ichiro, Green luminescent iridium(III) complex immobilized in fluoropolymer film as optical oxygen-sensing material. *Anal.Chim.Acta.*, 2001,445:177-182
- [34] A. Mills and A. Lepre, Use of luminescent gold compounds in the design of thin-film oxygen sensors. *Anal. Chem.* 1997, 69: 2842-2847
- [35] R. Czolk, An optochemical sensor for the determination of Cd(II) sensitively. *Sens.Actuators B.*, 1996, 30: 61-69
- [36] X.H.Yang, K.M.Wang, C.H.Cuo, A fluorescent optode for Sodium ion based on the inner filter effect. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 407: 45-52
- [37] V. V. Vasil'ev and S. M. Borisov. Optical oxygen sensors based on phosphorescent water-soluble platinum metals porphyrins immobilized in perfluorinated ion-exchange membrane. *Sens.Actuators B.*, 2002, 82: 272-276
- [38] T. C. O'Riordan, H. Voraberger, J. P. Kerry, et al. Study of migration of active components of phosphorescent oxygen sensors for food packaging applications. *Anal.Chim.Acta.*, 2005, 530: 135-141

- [39] C.H. Jeong, J.S. Kim, W.H. Kim, et al. Application of the channel optical waveguide prepared by ion exchange method to the preparation and characterization of an optical oxygen gas sensor. *Sens.Actuators B.*, 2005, 105: 214-218
- [40] R. Stephan, P. Erno, W. E. Morr, et al. Selective optical response to oxygen of membranes based on immobilized cobalt(II) porphyrins. *Anal. Chem. Acta.* 1997, 338: 119-125
- [41] S. Yoko, N. Hiroyuki and T. Eishun, Membranes of the picket fence cobalt porphyrin complexed with poly(vinylimidazole and -pyridine)s: selective optical response to oxygen. *Macromolecules*, 2000, 33: 2530-2534
- [42] A. Gonen, I. Albena, C. Rami, et al. Assemblies of "Hinged" Iron-porphyrins as potential oxygen sensors. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122: 1116-1122
- [43] A.S. Holmes-Smith, A. Hamill, et al. Electropolymerised platinum porphyrin polymers for dissolved oxygen sensing. *Analyst*, 1999, 124: 1463-1466
- [44] 赵莉, 鲁勤琳, 袁红雁等, 四对溴苯基铂卟啉聚氧乙烯敏感膜溶解氧传感器的研究, *分析化学*, 2004, 32: 715-718
- [45] X.M. Li, F. C. Ruan and K.Y.Wong, Optical characteristics of a ruthenium(II) complex immobilized in a silicone rubber film for oxygen measurement. *Analyst*, 1993, 118: 289-292
- [46] A. Mills and M. Thoms, Fluorescence-based thin plastic film ion-pair sensors for oxygen. *Analyst*, 1997, 122: 63-68
- [47] A. Mills and M. Thoms. Effect of plasticizer viscosity on the sensitivity of an $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{Ph}_4\text{B}^-)_2$ -based optical oxygen sensor. *Analyst*, 1998, 123: 1135-1140
- [48] B. MacCraith, C. M. McDonagh and G. O'Keeffe. Fiber optic oxygen sensor based on fluorescence quenching of evanescent-wave excited ruthenium complexes in sol-gel derived porous coatings. *Analyst*, 1993, 118: 385-388
- [49] C.Tung and N. Sutln. Quenching of the luminescence of the tris(2,2'-bipyridine) complexes of ruthenium(II) and osmium(II). Kinetic considerations and photogalvanic effects. *J. Phys. Chem.* 1976, 80: 97-105
- [50] J. N. Demas, E. W. Harris and R. P. McBride. Energy transfer from luminescent

- transition metal complexes to oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99: 3547-3551
- [51] E. R. Carraway and J. N. Demas. Luminescent quenching mechanism for microheterogeneous systems. *Anal. Chem.* 1991, 63: 332-336
- [52] J. Ji, N. Rosenzweig, I. Jones, et al. Molecular oxygen sensitive fluorescent lipobeads for single cell analysis. *Anal. Chem.* 2001, 73: 3521-3527
- [53] D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki, et al. Excited state processes in Ruthenium(II)/Pyrenyl complexes displaying extended lifetimes. *J. Phys. Chem.* 2001, 105: 8154-8161
- [54] 吕太平, S.Rasongi, U.E.Spichiger, 新亲脂性荧光试剂的光纤氧传感器的研制. *华西医学报*, 1997, 28 (4): 412-416
- [55] R. Radhakrishnan, A.V. Virkar, S.C. Singhal, et al. Design, fabrication and characterization of a miniaturized series-connected potentiometric oxygen sensor. *Sens.Actuators B.*, 2005, 105: 312-321
- [56] L. Gao, Q. Li and Z.Song. Preparation of nano-scale titania thick film and its oxygen sensitivity. *Sens.Actuators B.*, 2000, 71: 179-183
- [57] Y. Hu, O.K. Tan, W. Cao, et al. A low temperature nano-structured SrTiO₃ thick film oxygen gas sensor. *Ceramics International*, 2004, 30: 1819-1822
- [58] A. Yutaka, A. Keisuke, O. Ichiro, Fluorescence quenching oxygen sensor using an aluminum phthalocyanine-polystyrene film. *Anal.Chim. Acta.*, 2000, 407: 41-44
- [59] M.A.Chan, J.L.Lawless, S.K.Lam, et al. Fiber optic oxygen based on phosphorescence quenching of erythrosine B trapped in silica-gel glasses. *Anal.Chim. Acta.*, 2000, 408: 33-37
- [60] R.N.Ghohs, O.J.Osborn, G.L.Baker, Fiber optic oxygen sensor for power plant applications. *Proc. of IEEE Sensors*, 2003, 2: 807-808
- [61] X. Lu, I.Manners and M.A. Winnik. Polymer/silica composite films as luminescent oxygen sensors. *Macromolecules.* 2001, 34: 1917-1927
- [62] X. Wenying, C.M. Robert, L. Brandi, et al. Oxygen sensors based on luminescence quenching: interactions of metal complexes with the polymer supports. *Anal. Chem.*, 1994, 66: 4133-4141

- [63] A. Yutaka, O. Ichiro, Optical oxygen sensing materials: chemisorption film of ruthenium(II)polypyridyl complexes attached to anionic polymer. *Sens.Actuators B.*, 2003,88: 162-167
- [64] P. Hartmann and M.J.P.Leiner, Luminescence quenching behavior of an oxygen sensor based on a Ru(II) complex dissolved in polystyrene. *Anal. Chem.*, 1995,67: 88-93
- [65] R. Ruffolo, C. E.B. Evans, X.H. Liu, et al. Phosphorescent oxygen sensors utilizing Sulfur-Nitrogen-Phosphorus polymer matrixes: synthesis, characteristics, and evaluation of poly(thionylphosphazene)-b-poly(tetrahydrofuran) block copolymers. *Anal. Chem.* 2000, 72: 1894-1904.
- [66] Z. Pang, X.J. Gu, A. Yekta, et al. Phosphorescent oxygen sensors utilizing sulfur-nitrogen-phosphorus polymer matrices. *Adv.Mater.* 1996,8: 768-771
- [67]R.N.Gillanders, M.C.Tedford, P.J.Crilly, Thin film dissolved oxygen sensor based on platinum octaethylporphyrin encapsulated in an elastic fluorinated polymer. *Anal.Chim. Acta .*, 2004, 502: 1-6
- [68] Y. Amao, T. Miyashita and I. Okura. Optical oxygen detection based on luminescence change of metalloporphyrins immobilized in poly(isobutylmethacrylate-co-tri fluoroethylmethacrylate) film. *Anal. Chim. Acta.*, 2000, 421: 167-174
- [69] M. Brit, W. Tobias, K. Ingo, et al. Novel oxygen sensor material based on a ruthenium bipyridyl complex encapsulated in zeolite Y: dramatic differences in the efficiency of luminescence quenching by oxygen on going from surface-adsorbed to zeolite-encapsulated fluorophores. *Sens.Actuators B.*, 1995, 29: 240-245
- [70] P.Pramatha, P.K.Dutta, Development of a dissolved oxygen sensor using tris(bipyridyl) ruthenium (II) complexes entrapped in highly siliceous zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64: 109-118
- [71] J. Lin, C. W. Brown, Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing, *Trends in Anal. Chem.*, 1997,16: 200-211
- [72] A. K. McEvoy, C. M. McDonagh and B. MacCraith. Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complexes immobilized in sol-gel-derived porous silica coatings. *Analyst*, 1996, 121: 785-788

- [73] M.F.Choi, D. Xiao, Oxygen-sensitive reverse-phase optode membrane using silica gel-adsorbed ruthenium(II) complex embedded in gelatin film. *Anal.Chim. Acta.*, 1999, 387: 197-205
- [74] P.A.S. Jorge, P. Caldas, C.C. Rosa, et al. Optical fiber probes for fluorescence based oxygen sensing. *Sens.Actuators B.*, 2004, 103: 290-299
- [75] A.Campbell, D.Uttamchandani, Optical dissolved oxygen lifetime sensor based on sol-gel immobilization. *Science, Meas. and Tech.*, 2004, 151: 291-297
- [76] M.A.Meledeo, J.R.Davis, B.L.Ibey, et al. Oxygen sensor based on the fluorescence quenching of a ruthenium complex immobilized in a biocompatible poly(ethylene glycol) hydrogel. *IEEE Sens. J.*, 2004, 4: 728-734
- [77] I. Klimant, O.S. Wolfbeis, Oxygen-sensitive luminescent material based on silicone-soluble Ruthenium diimine complexes. *Anal. Chem.* 1995, 67: 3160-3166
- [78] I.Klimant, F.Ruckruh, G.Liebsch, et al. Fast response oxygen micro-optodes based on novel soluble ormosil glasses *Mikrochim.Acta.*,1999,131:35-36
- [79] C.McDonagh, A.M.Shields, A.K.McEvoy, et al. Optical sol-gel-based dissolved oxygen sensor: progress towards a commercial instrument *J.Sol-Gel Sci.Technol.*, 1998,13:207-211
- [80] O. S. Wolfbeis, L. J. Weis, et al. Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2028-2030
- [81] M.M.F.Choi and D. Xiao, Linear calibration function of luminescence quenching-based optical sensor for trace oxygen analysis. *Analyst*, 1999, 124: 695-698
- [82] M.M.F.Choi and D. Xiao, Single standard calibration for an optical oxygen sensor based on luminescence quenching of a ruthenium complex. *Anal. Chim. Acta.*, 2000, 403: 57-65
- [83] D. Xiao, Y.Y. Mo and M. M.F.Choi, A hand-held optical sensor for dissolved oxygen measurement. *Meas.Sci.Technol.*, 2003,14: 862-867
- [84] K. Eaton and P. Douglas. Effect of humidity on the response characteristics of luminescent PtOEP thin film optical oxygen sensors. *Sens.Actuators B.*, 2002, 82: 94-104
- [85] B.I. Kuyavskaya, I. Gigozin, M. Otolenghi, et al. Spectrophotometric detection of

- heavy metals by doped sol-gel glass detectors. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 147:808-812
- [86] O. Lev, B.I. Kuyavskaya, I. Gigozin, et al. A high sensitivity photometric method based on glass phase spectrophotometry determination of sub-ppb divalent iron. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, 343:370-372
- [87] S. K. Milonjic, Surface properties of metal ions modified silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects.*, 1999, 149: 461-466
- [88] M. Fumitoshi, M. Kumiko, M. Kazunori, Codoping effect of Nd^{3+} on luminescence properties of tris(2,2'-bipyridine) Ruthenium(II) in sol-gel systems of SiO_2 . *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, 244: 74-80
- [89] P. Zhang, J. H. Guo, Y. Wang, et al. Incorporation of luminescent tris(bipyridine)ruthenium(II)complex in mesoporous silica spheres and their spectroscopic and oxygen-sensing properties. *Mater. Lett.*, 2002, 53 : 400-405
- [90] M.Maurizio, Silver-doped silica colloidal nanoparticles. characterization and optical measurements. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects.*, 2003, 217: 185-189
- [91] D.Lawless, S.Kapoor, P.Kennepohl, et al. Reduction and aggregation of silver ions at the surface of colloidal silica. *J.Phys. Chem.*, 1994, 98: 9619-9625
- [92] Z. K. Si, L. Wang, J. T. Hu, et al. Enhanced luminescence of terbium-1-cyclopropyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-quinolinecarboxylic acid with lanthanum and its application. *Microchem. J.*, 2001, 70: 19-24.
- [93] 许北雪, 吴锦雷. La 对 Ag-BaO 薄膜荧光特性的影响, *中国稀土学报*, 2002, 20(6): 540-543
- [94] E.F.Voronin, E.M.Pakhlov, A.A.Chuiko, Chemisorption and hydrolysis of TiCl_4 on the surface of pyrogenic silica. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects.*, 1995, 101: 123-127
- [95] 张金龙, 陈锋, 何斌编, 光催化, 上海: 华东理工大学出版社, 2004: 70-87
- [96] M.C.DeRosa, D.J.Hodgson, G.D.Enright, et al., Iridium luminophore complexes for unimolecular oxygen sensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 7619-7626
- [97] 郭鹤桐, 张三元编, 复合镀层, 天津: 天津大学出版社, 1991: 202-211
- [98] E. R. Carraway and J. N. Demas. Photophysics and photochemistry of oxygen sensors

based on luminescent transition-metal complexes. *Anal. Chem.*, 1991, 63: 337-342

在校期间主要研究成果

1. 熊小莉, 陈欣, 高尚芬, 袁红雁, 肖丹*, 基于银离子和镧离子掺杂效应的氧敏感材料的研究, 化学研究与应用 (已接收)。
2. 高尚芬, 舒晓红, 熊小莉, 袁红雁, 肖丹*, 以 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 为载体的联吡啶钌对氧敏感性的研究, 化学研究与应用 (已接收)。
3. Xiaoli Xiong, Hongyan Yuan, Dan Xiao* and Martin. M. F. Choi*, Dissolved Oxygen Sensor Based on Fluorescence Quenching of Oxygen-sensitive Ruthenium Complexes Immobilized in Silica-Ni-P Composite Coating. (Submitted to Sensors and Actuators B)

声 明

本人声明所提交的学位论文《基于 $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 化合物荧光猝灭的氧传感器的研究》是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

学生签名：熊小莉

导师签名：陈敏

致 谢

三年的研究生时光转瞬即逝,我即将告别我所熟悉与挚爱的老师和同学,奔向新的征途。在这三年中,首先要感谢导师肖丹教授对我的悉心指导,导师渊博的知识,严谨的治学态度,求实的工作作风,正直的为人品德和宽广的学术视野都潜移默化地影响着我,使我受益匪浅,并将在今后的人生道路上永伴我向前。感谢袁红雁老师和陈欣老师对我学习、生活及做人方面的关心与教导。在他们的悉心关怀和指导下我顺利完成了学习和科研任务,取得了前所未有的好成绩。在此向肖老师、袁老师和陈老师表示最诚挚的谢意。

感谢实验室赵莉、鲁勛琳、王胜娥、林练知,同级的周党华,庄贞静、允世海等同学,以及全体师弟、师妹在实验过程中给予我的力所能及的帮助。02级本科生王剑峰同学参与了本论文的部分工作,并取得了令人满意的实验结果,在此一并表示感谢!

家人永远是我前进的最大动力,家人无私关心,理解和支持是我成功坚实的后盾,在此向我的家人表示最诚挚的感谢!

最后,再一次向所有给予我关心和帮助的老师 and 同学们表示感谢!

熊小莉

2005年5月