

基于荧光猝灭原理的硝基芳烃类爆炸物 检测实验研究

初凤红¹ 叶磊² 杨俊杰¹

(¹上海电力学院计算机与信息工程学院, 上海 200090)
²安徽芜湖供电公司, 安徽 芜湖 241000)

摘要 基于荧光猝灭原理,以共轭荧光聚合物 MEH-PPV 为荧光指示剂,采用塑料光纤作为传感和传光元件进行硝基芳烃类爆炸物检测。实验采用探测荧光指示剂荧光寿命的方法进行爆炸物检测,荧光指示剂的荧光寿命利用相移法进行测量。测量了不同荧光指示剂浓度时系统对爆炸物检测的灵敏度,发现当 MEH-PPV 质量浓度为 10 mg/L 时,系统的灵敏度最高;研究了 U 形、双锥形、螺旋形塑料光纤传感头对系统灵敏度的影响,发现双锥形传感头的灵敏度最高;测试了荧光指示剂 MEH-PPV 的稳定性,实验表明光照会加快 MEH-PPV 的漂白速度。

关键词 测量;塑料光纤;荧光猝灭;爆炸物

中图分类号 TP212.14;TN247 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0908004

Experimental Study of Aromatic Explosive Sensor Based on Fluorescence Quenching

Chu Fenghong¹ Ye Lei² Yang Junjie¹

(¹*School of Computer Science and Information Engineering, Shanghai University of Electric Power,*
Shanghai 200090, China
²*Anhui Wuhu Power Supply Company, Wuhu, Anhui 241000, China*)

Abstract An aromatic explosives sensor system based on fluorescence quenching method is reported. MEH-PPV is used as fluorescence indicator and plastic optical fiber as sensor head and light transmitting element. Fluorescence lifetime of fluorescence indicator measured by phase shifting method is used to detect the explosives concentration. The effect of fluorescence indicator concentration on system sensitivity is measured, and we find that when MEH-PPV concentration is 10 mg/L the system sensitivity reaches the highest point. We also measure the system sensitivity under different shaped sensor heads (U-shaped, biconical-shaped, spiral-shaped), and it is found that biconical-shaped is most suitable for the sensing system. The stability of MEH-PPV is studied, and the experimental results indicate that the bleaching rate of fluorescence indicator will get faster under the exposure of daylight.

Key words measurement; plastic optical fiber; fluorescence quenching; explosives

OCIS codes 120.0280; 060.2370; 130.6010

1 引 言

爆炸物的检测技术可以用于反恐、非金属地雷探测、环境质量监测等领域。爆炸物的检测技术可分为体探测技术和微痕量检测技术^[1]。爆炸物的体

检测技术是对爆炸物的整体外观进行探测的技术,主要有 X 射线散射法^[2]、中子分析法^[3]以及核电四极矩共振^[4]等技术。但是上述几种方法存在价格昂贵、灵敏度低、设备体积大等缺点,因而在应用方面

收稿日期: 2011-04-13; **收到修改稿日期**: 2011-05-11

基金项目: 上海市教育委员会科研创新项目(09ZZ185,09YZ337)、上海市自然科学基金项目(11ZR1414400)、上海市高校选拔培养优秀青年教师项目(sdl09011)、上海市教育委员会重点学科建设项目(J51303)和上海市科技创新行动计划地方院校能力建设项目(09160501700,10110502200)资助课题。

作者简介: 初凤红(1979—),女,博士,副教授,主要从事光纤气体传感方面的研究。E-mail: chufenghong@siom.ac.cn

存在局限性。爆炸物的微痕量检测技术主要是对爆炸物挥发出来的蒸气和粘附于爆炸物容器表面以及任何接触过爆炸物的物体(包括人体)表面所残留的微痕量爆炸物进行检测的技术。目前,可用于对微痕量爆炸物进行检测的技术主要是各种波谱技术^[5~7]、生物传感技术^[8,9]以及基于荧光猝灭原理的传感技术^[10~12]等。就开发前景而言,基于荧光猝灭原理的爆炸物检测技术具有检测速度快、灵敏度高、稳定性好、传感器体积小、成本低、操作简便等优点,被认为是目前爆炸物痕量检测方面最好的技术之一。

鉴于荧光猝灭原理的爆炸物传感装置具有检测速度快、灵敏度高等诸多优点,国外许多研究机构正在加紧进行研究^[13~18]。Swager^[19]在利用荧光猝灭法检测微痕量爆炸物方面取得了突破性进展。国内,吕凤婷等^[20,21]也开展了检测爆炸物用的荧光物质合成方面的研究。但是目前国内外研制的荧光爆炸物传感器多数是基于探测荧光强度的^[13~20],这种方法有许多缺点,例如光源和探测器的不稳定、荧光指示剂的光漂白、光路的振动都会引起接收荧光强度的不稳定,进而引起测量误差。

本文采用探测荧光寿命的方法进行爆炸物检测。荧光寿命是荧光物质的一个本征参量,不受外界扰动的影响,对荧光寿命的测定可提高检测准确度和增强抗干扰能力^[22]。荧光物质采用合成工艺简单、具有高量子产率、易溶于有机溶剂的共轭荧光聚合物 MEH-PPV。采用塑料光纤传感系统,塑料光纤直径大,易于连接,光的耦合效率也较高,同时还兼有柔软、抗弯曲、耐振动、抗辐射、价格便宜等优点。

2 实验原理及敏感材料和传感头的制备

2.1 实验原理

硝基芳烃类爆炸物对一些荧光物质的荧光具有猝灭作用,从而导致其荧光强度的降低和荧光寿命的缩短。荧光的强度或寿命与爆炸物浓度的关系可用 Stern-Volmer 方程来描述^[23]

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K[Q], \quad (1)$$

式中 I_0 为无爆炸物时荧光指示剂的荧光强度, I 为爆炸物存在时的荧光强度, τ_0 为无爆炸物时的荧光寿命, τ 为爆炸物存在时的荧光寿命, $[Q]$ 表示爆炸物的浓度, K 为 Stern-Volmer 常数, 对于特定的指

示剂其值是固定的。由于荧光寿命是荧光物质的本征参量,不受外界因素的影响,因此,对荧光寿命的测定可提高检测准确度和增强抗干扰能力。荧光指示剂荧光寿命的测定采用相移法^[24]。所采用的激发光是正弦调制光信号,因此指示剂发射的荧光也呈正弦变化。由于吸收和发射之间的时间延迟,荧光比激发光在相位上延迟 Φ 角,且滞后相位 Φ 与荧光寿命 τ 存在关系

$$\tan \Phi = 2\pi f\tau, \quad (2)$$

式中 f 为正弦调制频率。因此,通过测定 Φ 即可得到不同 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)浓度下荧光的寿命 τ ,从而得出 TNT 的浓度值。由(1)式和(2)式可得

$$\tan \Phi_0 / \tan \Phi = 1 + K[Q], \quad (3)$$

式中 Φ_0 和 Φ 分别为无 TNT 和有 TNT 时的滞后相移。测定不同情况下的 Φ ,即可导出 TNT 浓度值。

2.2 敏感材料及传感头的制备

溶胶-凝胶技术由于其加工设备成本低、容易掺杂、便于化学改性^[25],正越来越多地应用于激光、光化学和生物传感领域中。实验拟采用溶胶-凝胶法制备含有荧光指示剂的敏感材料。采用正硅酸四乙酯为反应前驱物,以乙醇为溶剂,盐酸为催化剂,将荧光指示剂 MEH-PPV 溶解于溶胶-凝胶中。在制备敏感材料的过程中,当将溶于三氯甲烷的 MEH-PPV 倒入制备好的溶胶-凝胶时,由于 MEH-PPV 与乙醇不溶而发生团聚现象,无法制备分布均匀的 MEH-PPV 溶胶-凝胶溶液。最终将一定量的 MEH-PPV 溶解于三氯甲烷中待用。

实验采用塑料光纤作为传感和传光元件,把塑料光纤的护套剥去一定长度并制成 U 形、双锥形和螺旋形。其中 U 形光纤传感头的做法是:将 5 cm 长剥去护套的光纤弯成 U 形,U 形光纤的弯曲半径为 2 mm,两端用金属线固定;双锥形光纤传感头的制作方法是:将 5 cm 长剥去护套的光纤置于乙醇灯上方,当光纤开始软化时在光纤两端施加拉力拉制成双锥形,锥形区的长度为 2 cm,锥形区最小直径为 0.6 mm;螺旋形光纤传感头的制作方法是:将 5 cm 长剥去护套的光纤缠绕在一定直径的不锈钢棒上定型一段时间,然后将不锈钢棒抽出即制得螺旋形光纤传感头,螺旋形传感头的直径为 6 mm,螺距为 2 mm。采用提拉法将溶解于三氯甲烷的 MEH-PPV 敏感材料涂到传感头上,然后立即用洗耳球的尖嘴吹塑料光纤传感头,使残留的三氯甲烷迅速挥发,以免塑料光纤发生溶胀。图 1 是 3 种不同形状传感头的实物照片。

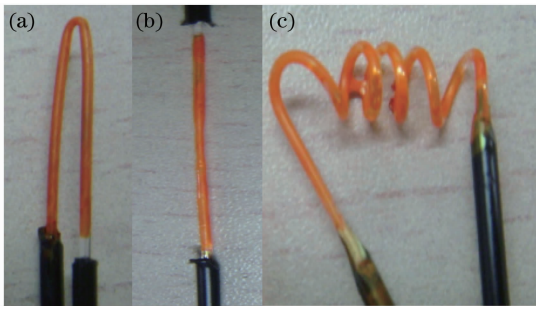


图 1 3 种不同形状传感头照片。(a)U 形；
(b)双锥形；(c)螺旋形

Fig.1 Photographs of sensor heads with three different shapes. (a) U-shaped; (b) biconical-shaped; (c) spiral-shaped

3 实验与结果

3.1 实验

实验所采用的荧光指示剂 MEH-PPV 的吸收

峰值位于 500 nm 处,吸收峰较宽;荧光峰值在 575 nm 处。图 2 是荧光指示剂的激发光和荧光光谱图。根据荧光指示剂 MEH-PPV 激发光谱较宽的特点,选用商用高亮度 470 nm 的蓝光发光二极管(LED)作为激发光源(光源经正弦信号调制)。为了消除光源发出的光对荧光探测的影响,在光源前加一 470 nm 的带通滤光片 F_1 。采用 PIN 光电二极管接收荧光,在光电二极管之前放置一个 510 nm 的高通滤光片 F_2 以滤掉激发光。用数据采集卡(DAQ)采集激发光和荧光信号并送入计算机,用 Labview 编程以求得相位差。实验装置示意图如图 3 所示。实验中不同浓度 TNT 溶液的制备方法是:首先将 7.5 mg 的 TNT 固体溶解于 7.5 mL 的乙醇中,然后将溶解有 TNT 的乙醇溶液分装成 0.5、1、1.5、2、2.5 mL 的溶液,最后将溶液用水稀释成 0.5、1、1.5、2、2.5 mg/L 质量浓度的 TNT 溶液待用。

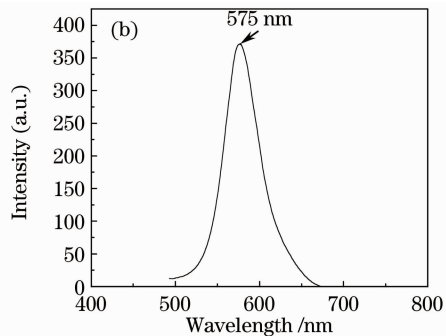
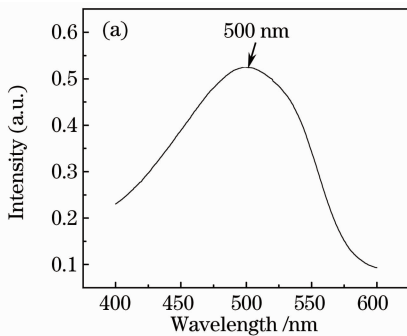


图 2 (a)激发光光谱图;(b)荧光光谱图

Fig. 2 (a) Spectrum of excitation light; (b) spectrum of fluorescence

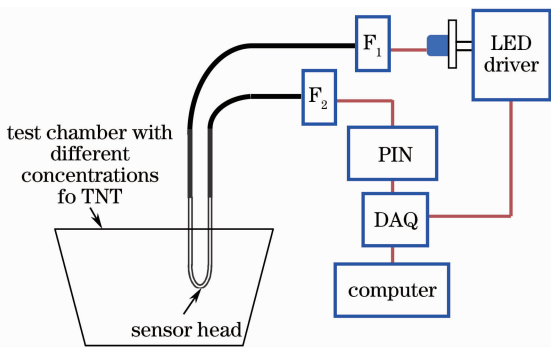


图 3 TNT 检测实验装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of experimental setup for detection of TNT

3.2 实验结果

3.2.1 不同浓度敏感材料对系统灵敏度的影响

实验首先配备了 MEH-PPV 质量浓度分别为 5、10 和 15 mg/L 的敏感材料,将不同浓度的敏感材料采用提拉法涂覆到 U 形塑料光纤传感头上,测试

不同敏感材料浓度下系统的灵敏度,实验结果如图 4 所示。当荧光指示剂质量浓度为 5 mg/L 时,整个曲线呈非线性特性。随着 TNT 浓度的增加,激发光与荧光之间的相位差逐渐减小,荧光寿命逐渐

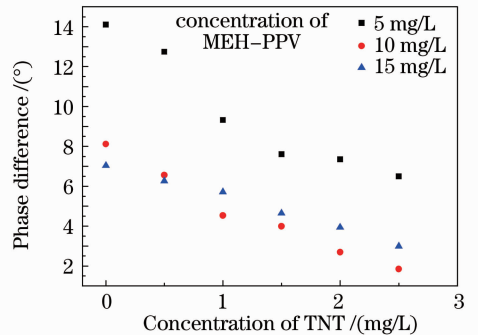


图 4 不同浓度荧光指示剂条件下相位差与 TNT 浓度曲线

Fig. 4 Phase difference versus concentration of TNT under different indicator concentrations

降低;当 TNT 质量浓度大于 1.5 mg/L 时,荧光寿命降低的速率逐渐减小,原因可能是荧光指示剂的浓度较低,TNT 浓度增加到一定值时,没有足够的 MEH-PPV 分子与其相互作用。当荧光指示剂质量浓度为 10 mg/L 时,整个曲线呈线性特性,并且曲线的斜率比 MEH-PPV 质量浓度为 15 mg/L 时要大,因为当荧光指示剂的浓度过大时,荧光指示剂分子之间会发生自猝灭,进而影响系统探测 TNT 的灵敏度。通过上述实验可以得出结论:荧光指示剂的浓度要选择一个合理的范围,过小或过大都会降低系统的灵敏度。

3.2.2 不同形状传感头对系统灵敏度的影响

将上述制备的 U 形、双锥形、螺旋形塑料光纤传感头置于不同浓度的 TNT 溶液中,测量不同传感头形状下相位差与 TNT 浓度的关系曲线,实验结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,双锥形光纤传感头的灵敏度最高,螺旋形的次之,U 形光纤传感头的灵敏度最低。这是因为与其他两种传感头相比,双锥形传感头会有更多的倏逝波渗透到敏感材料中,使更多的荧光指示剂分子得到激发,增加 TNT 分子对荧光指示剂分子的猝灭几率,从而增加传感时的灵敏度。与 U 形光纤传感头相比,螺旋形光纤传感头在整个 5 cm 长的传感区内都是弯曲状的,传感头的有效长度要比 U 形传感头的长,因此其灵敏度高于 U 形传感头。

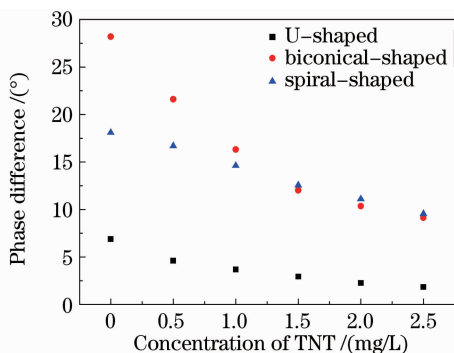


图 5 不同传感头形状下相位差与 TNT 浓度的关系曲线

Fig. 5 Phase difference versus concentration of TNT with different sensor heads

3.2.3 荧光指示剂的稳定性分析

将涂有敏感材料的传感头放置于室内,实验研究了敏感材料 MEH-PPV 的稳定性,实验结果如图 6 所示。在实验测试的 2 h 内,当传感头处在有光照的条件下时,荧光强度衰减较快;而在无光时荧光强度衰减较慢,并且当放置时间超过 80 min 以后,荧光指示剂的强度下降较快。上述实验现象说

明,光照会加速荧光指示剂 MEH-PPV 的光漂白速度,所以在实验过程中要避免 MEH-PPV 受到外界光照,并且在传感头制备好以后不要放置过长时间。

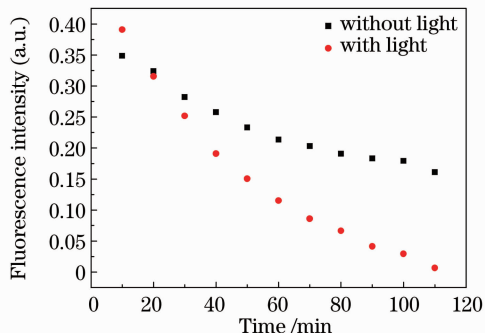


图 6 荧光指示剂稳定性曲线

Fig. 6 Stability of fluorescence indicator

4 结 论

对基于荧光猝灭原理的硝基芳烃类爆炸物检测系统的传感特性进行了研究。采用具有高量子产率、易溶于有机溶剂的共轭聚合物 MEH-PPV 为荧光指示剂,利用塑料光纤作为传感和传光元件进行硝基芳烃类爆炸物检测。利用检测荧光指示剂荧光寿命的方法进行爆炸物检测。研究了荧光指示剂浓度和传感头形状对爆炸物检测系统灵敏度的影响,实验发现荧光指示剂 MEH-PPV 的质量浓度为 10 mg/L、采用双锥形传感头时系统的灵敏度最高。测试了荧光指示剂 MEH-PPV 的稳定性,结果表明光照会加速 MEH-PPV 的漂白速度。

参 考 文 献

- 1 Chu Fenghong. Research progress of sensors used in trace explosives detection [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(2): 020401
- 2 初凤红. 微痕量爆炸物检测技术研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(2): 020401
- 3 Yigang Yang, Yuanjing Li, Haidong Wang *et al.*. Explosives detection using photoneutrons produced by X-rays[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2007, **579**(1): 400~403
- 4 J. C. Overley, M. S. Chmelik, R. J. Rasmussen *et al.*. Explosives detection via fast neutron transmission spectroscopy [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2006, **251**(2): 470~478
- 5 Cheng Xiaochen, Zhu Jiazheng. Explosives detection using nuclear quadrupole resonance [J]. *Physics*, 1998, **27**(7): 423~426
- 6 程晓晨, 朱佳政. 利用核电四极矩共振检测行李包裹中的炸药 [J]. *物理*, 1998, **27**(7): 423~426
- 7 Ying Hu, Ping Huang, Lantao Guo *et al.*. Terahertz spectroscopic investigations of explosives[J]. *Phys. Lett. A*, 2006, **359**(7): 728~732
- 8 Zhengwei Zhang, Yan Zhang, Guozhong Zhao *et al.*. Terahertz

- time-domain spectroscopy for explosive imaging[J]. *Optik*, 2007, **118**(6-7): 325~329
- 7 David S. Moore, R. Jason Scharff. Portable Raman explosives detection [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **11**(6-7): 1571~1578
- 8 Irina B. Bakaltcheva, Frances S. Ligler, Charles H. Patterson *et al.*. Multi-analyte explosive detection using a fiber optic biosensor [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1999, **399**(1-2): 13~20
- 9 Eva Ehrentreich-Förster, Dagmar Orgel, Andrea Krause-Griep. Biosensor-based on-site explosives detection using aptamers as recognition elements[J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **391**(5): 1793~1800
- 10 Mark Fisher, John Sikes. Minefield edge detection using a novel chemical vapor sensing technique [C]. *SPIE*, 2003, **5089**: 1078~1087
- 11 S. Yang, T. M. Swager. Porous shape persistent fluorescent polymer films: an approach to TNT sensory materials[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**(21): 5321~5322
- 12 Chang-Ping Chang, Chun-Yu Chao. Fluorescent conjugated polymer films as TNT chemosensors[J]. *Synthetic Metals*, 2004, **144**(3): 297~301
- 13 E. R. Goldman, T. J. Cohill, C. H. Patterson *et al.*. Detection of 2, 4, 6 trinitrotoluene in environmental samples using a homogeneous fluoroimmunoassay[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(20): 4733~4736
- 14 R. Schulte Ladbeck, P. Kolla, U. Karst. Trace analysis of peroxide based explosive [J]. *Anal. Chem.*, 2003, **75**(4): 731~735
- 15 Chang-Ping Chang, Chun-Yu Chao. Fluorescent conjugated polymer films as TNT chemosensors[J]. *Synthetic Metals*, 2004, **144**(3): 297~301
- 16 Melissa S. Meaney, Victoria L. McGuffin. Investigation of common fluorophores for the detection of nitrated explosives by fluorescence quenching[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2008, **610**(1): 57~67
- 17 Guo Hua Shi, Zhuo Bin Shang, Yu Wang. Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by nitroaromatic explosives and their relative compounds[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, **70**(2): 247~252
- 18 Tammene Naddo, Xiaomei Yang, Jeffrey S. Moore. Highly responsive fluorescent sensing of explosives taggant with an organic nanofibril film [J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, **134**(1): 287~291
- 19 T. M. Swager. The molecular wire approach to sensory signal amplification[J]. *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**(5): 201~207
- 20 Lü Fengting, Zhang Shujuan, He Gang *et al.*. Fabrication and characterization of fluorescence film using to detect nitro aromatic explosives[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53**(4): 394~399
吕凤婷, 张淑娟, 何刚等. 硝基芳烃类隐藏炸药检测用荧光薄膜的制备及性能[J]. *科学通报*, 2008, **53**(4): 394~399
- 21 Zhao Ying, Yu Dongdong, Liu Yan. Fabrication and characterization of 2, 3, 5, 6-dual-(9, 10-anthracene)-amount p-benzoquinone[J]. *Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology*, 2006, **26**(4): 91~93
赵颖, 于东冬, 刘岩. 微波辅助合成 2,3,5,6-双-(9,10-蒽)-对苯醌及其荧光性质研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2006, **26**(4): 91~93
- 22 Wang Yutian, Hu Qiaoli, Shi Junyan. Optical fiber thermometer based on fluorescence mechanism[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 655~659
王玉田, 胡俏丽, 石军彦. 基于荧光机理的光纤温度测量仪[J]. *光学学报*, 2010, **30**(3): 655~659
- 23 Fenghong Chu, Junjie Yang, Haiwen Cai *et al.*. Characterization of a dissolved oxygen sensor made of plastic optical fiber coated with ruthenium-incorporated sol-gel [J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**(2): 338~342
- 24 Chu Fenghong, Cai Haiwen, Qu Ronghui *et al.*. Oxygen sensor based on U-shaped plastic optical fiber[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8): 1220~1223
初凤红, 蔡海文, 瞿荣辉等. 基于 U 形塑料光纤的氧气传感器[J]. *中国激光*, 2008, **35**(8): 1220~1223
- 25 Haiyuan Li, Huai Xiong, Yongxing Tang. Study on the laser-induced damage threshold of sol-gel ZrO₂-PVP coatings [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(2): 241~243