

## 激光与光电子学进展

基于新型荧光材料溶解氧、pH 及二氧化碳光纤  
传感器研究进展宋强<sup>1</sup>, 王亮<sup>1</sup>, 张笑银<sup>2</sup>, 刘岩<sup>2</sup>, 张婧<sup>2</sup>, 孔祥峰<sup>2\*</sup><sup>1</sup>中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266000;<sup>2</sup>齐鲁工业大学(山东省科学院)海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛 266000

**摘要** 近年来,基于新型荧光材料制备的荧光型光纤传感器由于具有发光强、灵敏度高、能够实时监测、操作简单等优点,在海洋环境、水质监测以及血液分析等领域都有着广泛的应用。本文论述了荧光型光纤传感器在溶解氧、pH 和二氧化碳检测领域的最新研究进展,总结了不同类型荧光材料的检测机理、优缺点以及主要性能参数。最后,结合当前荧光型光纤传感器面临的问题与挑战对未来的发展方向进行了分析与展望。

**关键词** 光纤光学; 光纤传感器; 溶解氧; pH; 二氧化碳; 荧光材料

中图分类号 TB34

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP221976

Research Progress of Optical Fiber Sensors Based on Novel Fluorescent  
Materials: Dissolved Oxygen, pH, and Carbon DioxideSong Qiang<sup>1</sup>, Wang Liang<sup>1</sup>, Zhang Xiaoyin<sup>2</sup>, Liu Yan<sup>2</sup>, Zhang Jing<sup>2</sup>, Kong Xiangfeng<sup>2\*</sup><sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266000, Shandong, China;<sup>2</sup>Institute of Marine Instrumentation, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences),  
Qingdao 266000, Shandong, China

**Abstract** In recent years, fluorescent optical fiber sensors fabricated using novel fluorescent materials have been used widely in the marine environment, water quality monitoring, and blood analysis owing to their advantages of intense luminescence, high sensitivity, real-time monitoring, and simple operation. This paper discusses the most recent development of fluorescent optical fiber sensors in the fields of dissolved oxygen, pH, and carbon dioxide detection, and summarizes the detection mechanism, advantages and disadvantages, and main performance parameters of different types of fluorescent materials. Finally, future development direction for fluorescent optical fiber sensors is analyzed and prospected based on the problems and challenges encountered at present.

**Key words** fiber optics; optical fiber sensor; dissolved oxygen; pH; carbon dioxide; fluorescent material

## 1 引 言

溶解氧、pH 以及二氧化碳的分压( $p\text{CO}_2$ )是评定水质优劣和生态系统碳循环的重要参数。准确实时地监测溶解氧、pH 和二氧化碳对于保护生态环境、维护生态系统平衡以及保证人体健康都具有十分重要的意义。

传统的水质监测方法有光谱法、色谱法、化学法、电化学法等<sup>[1-2]</sup>,这些方法虽然具有准确度高、灵敏度高好等优势,但大都需要昂贵的监测设备,操作繁琐、检

测效率低,且不能满足长期自动实时监测的需要。与传统的监测技术相比,荧光型光纤传感器有着易于微型化和集成化、可实现多参数、无损监测、灵敏度高、准确性好、操作简单等特点<sup>[3-4]</sup>,更加适用于水质的分析检测。

本文系统地总结了基于新型荧光材料的荧光型光纤传感器在检测溶解氧、pH、二氧化碳方面的研究进展,并对未来荧光型光纤传感器的发展趋势进行了深入探讨。

收稿日期: 2022-07-04; 修回日期: 2022-08-30; 录用日期: 2022-09-15; 网络首发日期: 2022-09-25

基金项目: 国家自然科学基金山东联合基金(U2006216)、山东省自然科学基金(ZR2019BD044)

通信作者: kxf\_1985@163.com

## 2 荧光型光纤传感器

### 2.1 荧光型光纤传感器的测量原理

荧光是指处于激发态的电子在返回基态( $S_0$ )的过程中,其能量以光的形式释放出来,称此时发出的光为荧光。如图 1 所示,当光照射到原子时,光的能量会使原子核周围的一些电子吸收能量由原来的能级轨道跃迁到了能量更高级别的能级轨道,即从基态跃迁到第一激发单线态( $S_1$ )或第二激发单线态( $S_2$ )等。第一激发单线态或第二激发单线态是不稳定的,会以发出荧光的形式释放能量返回到基态。

荧光型光纤传感器的测量机理如图 2 所示。固定在光纤端面的荧光探针受到光源激发后会产生一定波长的荧光,产生的荧光经入射光纤送入调制器;之后进入调制区的荧光与待测参数相互作用导致荧光的光学性质(如光的强度、波长、频率、相位、偏振态等)发生变

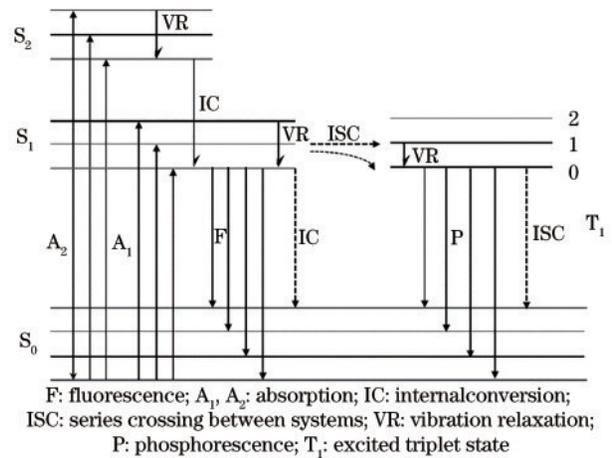


图 1 荧光激发示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fluorescence excitation

化,称此时的光为被调制的信号光;最后再利用荧光变化与待测量之间的转换关系,进而完成测量。

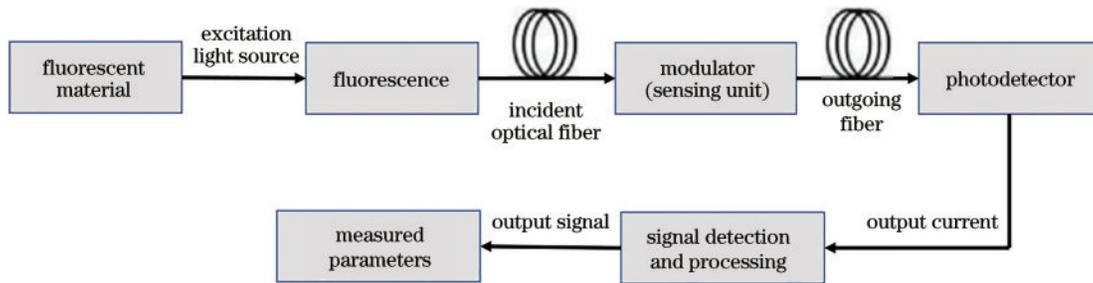


图 2 荧光型光纤传感系统基本构成及其工作原理

Fig. 2 Basic structure and working principle of fluorescent optical fiber sensing system

### 2.2 荧光型光纤传感器检测方法

荧光型光纤传感器的检测方法主要有荧光强度检测(ML)、荧光相位检测(PM),以及荧光波长检测(WM)等。

基于荧光强度的检测方法是依据外界因素会引起荧光发光强度发生变化,从而测定外界物理量及其变化量的一种方法,有着操作简单、使用方便等特点。但单一的荧光强度信号易受到干扰,且很难消除。荧光比率法是对荧光强度测量方法的一种补偿方法,主要采用两种或多种荧光材料发出的荧光发射峰强度发生变化从而实现比例检测的目的,通过荧光比率的方法可以显著增强传感器的灵敏度和量化的能力。

荧光相位检测依据在光纤中传输的光波经过相位调制区会被外界待测信号调制而发生相位变化,再通过干涉测量技术将相位变化转换为光强度变化,进而得到待测物质的相关信息。

荧光波长检测大多是借助光纤光栅器件来测量。其测量原理是利用外界物理量会引起传感探头的光频谱特性发生变化来实现的,之后通过检测光频谱特性从而实现对被测参数的测量。

### 2.3 溶解氧、pH 以及二氧化碳荧光检测机理

基于溶解氧的检测大多采用荧光猝灭原理<sup>[5]</sup>,即激发态的荧光分子与氧分子发生碰撞而产生荧光猝灭,通过分析荧光变化进而可检测出溶解氧的浓度。pH 的检测主要基于荧光法,即将具有弱酸性或者弱碱性的荧光物质放入到溶液中,所测溶液的 pH 变化会对荧光物质的光谱强度产生影响,进而可测定 pH 值。二氧化碳检测的荧光传感机制有多种形式,其中二氧化碳也可作为一种猝灭剂使用,即采用荧光猝灭法检测二氧化碳,再者二氧化碳溶于水会形成碳酸改变溶液的 pH 值,因此也可采用荧光法检测二氧化碳。此外,也可通过荧光敏感材料与二氧化碳溶液反应时会使得溶液的极性、黏度等物理参数发生变化进而实现检测。

## 3 溶解氧光纤传感器荧光材料

基于光纤溶解氧传感器的研究,最早可追溯到 1980 年, Peterson 等<sup>[6]</sup>设计出了一种能够测量血液中氧分压的光纤传感器。之后,光纤传感器凭借着其优异的特性,在溶解氧检测领域迅速发展。2001 年,李伟等<sup>[7]</sup>采用以茚丁酸为主体的荧光分子探针进一步优

化了氧敏感膜的配方。2003年, Bailey等<sup>[8]</sup>将赤藓红 B 包覆于溶胶凝胶基质中制备了一种新型的薄膜溶解氧传感器, 研究发现该材料在 590 nm 处发出的荧光可以被溶解氧猝灭。2009年, Luo等<sup>[9]</sup>采用 7-羟基香豆素作为溶解氧的荧光检测材料, 研究表明发出的荧光对溶解氧有较好的荧光线性响应。2013年, 周冬秋等<sup>[10]</sup>采用锁相放大技术研制了一种光纤溶解氧传感器, 并组装了测试系统。近些年, 一些新型荧光材料的出现使得光纤溶解氧传感器的研究又有了新的进展。

### 3.1 金属卟啉类配合物材料

金属卟啉类配合物是指卟啉与金属离子形成的配位化合物, 它是目前使用最为广泛的溶解氧荧光材料之一, 尤其是  $Pt^{2+}$  和  $Pd^{2+}$  与卟啉的配合物常用于制备高效的溶解氧传感器。

Chu等<sup>[11]</sup>分别采用钯 5, 10, 15, 20-四(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯基)卟啉(PdTFPP)、钯四羧基苯基卟啉(PdTCPP)、铂(II)-5, 10, 15, 20-四苯基-(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯基)(PtTFPP)以及铂八乙基卟啉(PtOEP)作为荧光染料, 以硒化镉量子点(CdSe QDs)作为参比材料, 基于荧光猝灭原理研制了一种荧光比率型溶解氧光纤传感器, 并通过溶解氧的测试实验测定了该传感器的灵敏度、响应时间等性能参数。研究表明, 该传感器的灵敏度分别为 21.7、7.4、6.5、9.2(以  $I_0/I_{100}$  的形式表示, 以下溶解氧传感器的灵敏度皆以此来表示, 其中  $I_0$  表示没有溶解氧存在下材料发出的荧光强度;  $I_{100}$  表示溶解氧浓度检测上限时材料发出的荧光强度), 响应时间分别为 12、14、9、10 s, 检测范围为 0.00~40.00 mg/L。Zhang等<sup>[12]</sup>基于荧光猝灭原理研制了一种比率型溶解氧光学传感器。他们分别采用铂八乙基卟啉(PtEOP)和香豆素 6(C6)作为荧光材料和参比材

料, 并开发了 Labview 软件用于溶解氧的实时自动监测。研究表明, 该传感器具有较强的抗干扰能力, 检出限为 0.100 mg/L, 响应时间和恢复时间分别为 0.4 s 和 1.3 s。Wang等<sup>[13]</sup>以 PtTFPP 作为荧光敏感材料, 基于紧凑型的光学结构和相位测量原理, 制备了一种简单耐用的集成手持式相位光纤溶解氧传感器。该传感器使用  $1 \times 4$  的集成光纤结构用于激发光的传输和荧光的收集, 并采用温度补偿方法进行了校准, 提高了光传输效率和整个传感器系统的稳定性以及检测的准确性。研究发现, 该传感器可以实现对水中溶解氧浓度的快速、准确、重复性检测, 具有长期稳定性和低漂移的特点。

### 3.2 过渡金属多吡啶络合物材料

过渡金属多吡啶复合物也是常用的荧光材料之一, 其中具有代表性的有钌( $Ru^{2+}$ )、铼( $Re^{+}$ )、铱( $Os^{2+}$ )和铈( $Ir^{3+}$ )络合物, 其中  $Ru^{2+}$  络合物材料因有着宽的吸收带、较好的光稳定性、无毒等优点<sup>[14-15]</sup>, 在检测溶解氧领域得到了广泛的应用。

Xiong等<sup>[16]</sup>开发了一种基于倏逝波诱导荧光猝灭的溶解氧光纤传感器。如图 3 所示, 由于在全反射状态下光在不同介质中传播的速度不同, 光由光纤进入光纤表面的金属介质时会在金属介质中产生一定波长的倏逝波, 倏逝波会激发光纤表面的三(2, 20 联吡啶)钌 $[(Ru(bpy)_3)^{2+}]$  荧光团产生荧光与溶解氧发生荧光猝灭作用, 进而检测出溶解氧的浓度。研究表明, 所制备的传感器具有良好的稳定性, 灵敏度可达  $1.408(I_0/I_{100})$ 。其仪器设置和流通池设计的示意图如图 3 所示。此外, 由于该传感器的检测和传感元件都集成在光纤表面, 因此避免了复杂的光学排列, 有着成本低、能够原位测量的优点。

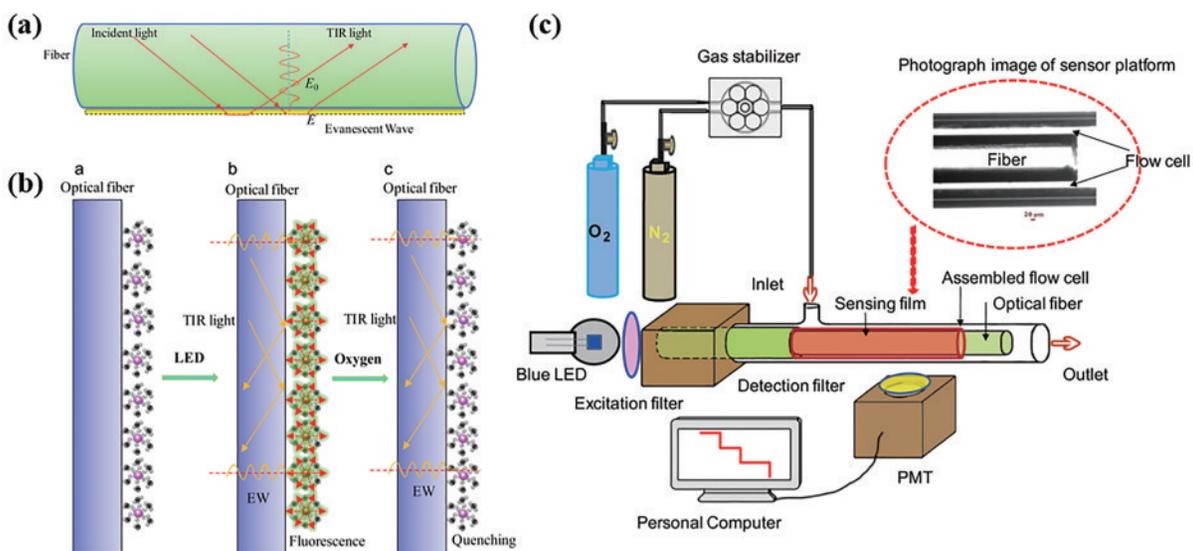


图 3 溶解氧光纤传感器检测原理<sup>[16]</sup>。(a)倏逝波产生示意图;(b)溶解氧检测过程示意图;(c)仪器设置和流通池设计的示意图  
Fig. 3 Detection principle of dissolved oxygen optical fiber sensor<sup>[16]</sup>. (a) Schematic diagram of evanescent wave generation; (b) schematic diagram of dissolved oxygen detection process; (c) schematic diagram of instrumental setup and flow cell design

目前的研究表明,金属钌基配合物在  $O_2$  浓度较低的情况下,传感器的灵敏度不够高<sup>[17]</sup>。为了解决这一问题,研究者们采用将其与多孔纳米材料复合的方法来提高传感器的灵敏度。Jiang 等<sup>[18]</sup>以纳米银颗粒 (Ag NPs) 掺杂三(4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉)二氯钌(II)配合物( $Ru(DPP)_3Cl_2$ )为荧光材料,采用静电纺丝法研制了一种溶解氧比率型光纤传感器,并探究了纳米银颗粒对溶解氧光纤传感器的影响。研究表明,纳米银颗粒的掺入可以有效地提高传感器的检测性能,该传感器的工作范围从 0.00~6.00 mg/L 提高到 0.00~15.00 mg/L,且具有良好的光稳定性。

由于锥形光纤的纤芯与包层尺寸都比较小,且与外界环境的接触面积大,因此增强了光纤入射端的损伤阈值,从而导致光纤表面的倏逝场极易受到外部环境参量的影响,使得采用锥形光纤制作的传感器灵敏度更高<sup>[19]</sup>。Wu 等<sup>[20]</sup>提出采用分层自组装的方法将(2,20-联吡啶基)二氯钌荧光染料逐层涂敷于锥形光纤表面,制备了一种基于倏逝波传感的溶解氧光纤传感器。研究表明,该传感器具有良好的稳定性和重复性,响应时间为 88 s,灵敏度提高了 1.3 倍。

近年来,水凝胶作为一种极为亲水的三维网状交联聚合物,因有着良好的生物相容性、亲水性、透明性、能够快速与分析物进行物质交换等特点<sup>[21]</sup>,受到了研究者的广泛关注。Chu 等<sup>[22]</sup>通过光敏聚合法制备了一种掺有二氯三(1,10-邻菲罗啉)钌荧光材料的 PEGDA 水凝胶光纤传感溶解氧传感器,并通过优化荧光指示剂的掺杂浓度提高了传感器的检测性能。实验结果表明,优化后的传感器的检出限可达 0.170 mg/L。

### 3.3 发光金属有机骨架材料

发光金属有机骨架(LMOFs)材料作为一类有机-无机杂化金属配合物材料,它是由金属离子或金属团簇与有机配体通过配位连接的方式组装成的一类晶态状多孔配位聚合物。这一类材料通常有着较高的荧光量子产率、长的荧光发射寿命、较大的斯托克斯位移、高的抗光漂白性、窄且尖锐的荧光峰形等特点<sup>[23]</sup>,从而广泛应用于催化、储能、气体储存、传感等领域。

能够发光的金属离子以镧系金属离子( $Ln^{3+}$ )居多,除了镧离子( $La^{3+}$ )和镱离子( $Lu^{3+}$ )之外的镧系离子均可以发出显著的绿色、蓝色、红色等特征荧光颜色。 $Ln^{3+}$ 的发光机理主要是由于金属离子 Laporte 禁止的  $f-f$  电子跃迁<sup>[24]</sup>即天线效应导致。如图 4 所示,配体吸收能量后,电子从基态( $S_0$ )跃迁到激发单重态( $S_1$ );随后由于配体激发态的寿命较短,电子会迅速通过系间穿越转变为最低的激发三重态( $T_1$ );之后由于配体的  $T_1$  能级高于  $Ln^{3+}$  的跃迁能级,且它们之间的能量差刚好重叠,因此可以通过非辐射跃迁的形式将配体  $T_1$  能级的能量有效地转移到  $Ln^{3+}$  的激发态能级,即  $f^*$ ;最后根据能量最低的原理,电子会释放能量从激发

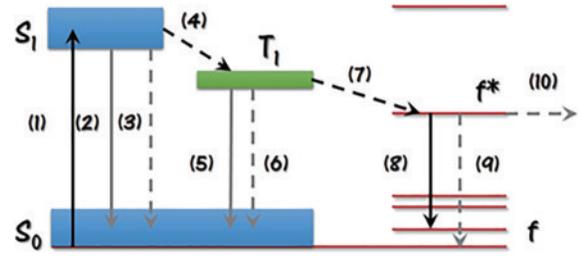


图 4 镧系金属离子发光过程原理示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of luminescence process of lanthanide metal ions<sup>[26]</sup>

态跃迁,再回到基态  $f$ 。此时的能量以光子的形式释放,从而发出  $Ln^{3+}$  的典型特征荧光<sup>[25]</sup>。

由于 LMOFs 材料的多孔结构可以使得溶解氧在其结构内快速扩散,进而可以充分利用金属有机框架(MOFs)材料每个发光位点,因此采用 LMOFs 材料制备的传感器产生的荧光产率更高。然而,LMOFs 材料大多为多孔的配位化合物,在复杂的水环境下,由于其化学稳定性普遍较差、机械强度不高、导电性能不好、缺乏活性基团、易受外界环境干扰<sup>[28-29]</sup>等原因,在溶解氧检测领域应用得并不多。目前还未发现其在溶解氧光纤传感器方面应用的报道,只出现了一些能够检测  $O_2$  和溶解氧的 MOFs 材料,如 Xia 等<sup>[27]</sup>选用有机配体 1,4-萘二甲酸(1,4- $H_2NDC$ )和  $Eu(NO_3)_3$  合成了一种镧 MOFs( $Eu-NDC$ )材料,并将其固定在聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜中,构建了第一个 MOFs 材料集成式反射型光纤氧气传感器。该传感器采用集成式光纤,解决了粉状传感探头不稳定的问题,显著提高了传感器的检测性能,且 MOFs 材料与光纤的结合,拓展了光纤传感的应用<sup>[30]</sup>,其晶体结构如图 5 所示。Fujimura 等<sup>[31]</sup>报道了一种在光照条件下具有捕获和释放溶解氧能力的 MOFs 材料: $[Zn_2(dpa)(2,6-NDC)_2] \cdot (DMF)_2$ 。该材料在紫外光照和溶解氧存在的条件下,9,10-二(4-吡啶)蒽(dpa)上的 9 和 10 号位上的碳与溶解氧发生反应形成了 9,10-二(4-吡啶基)蒽内过氧化物(dpaep)成功捕获溶解氧,之后 dpaep 在  $100^\circ C$ 、8 h 的

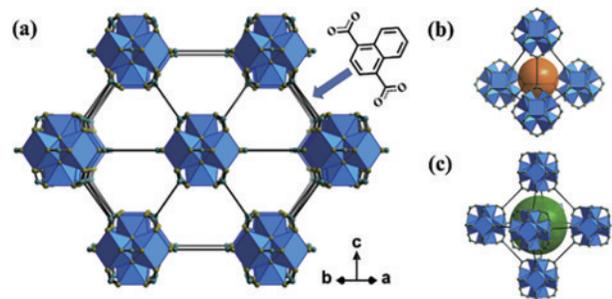


图 5 晶体结构<sup>[27]</sup>。(a)  $EuNDC$  的晶体结构;(b)四面体晶体结构;(c)八面体晶体结构

Fig. 5 Crystal structures<sup>[27]</sup>. (a) Crystal structure of  $EuNDC$ ; (b) tetrahedral crystal structure; (c) octahedral crystal structure

条件下再转为 dpa, 进而完成溶解氧的释放。

### 3.4 钙钛矿材料

钙钛矿是一种具有较高量子点产率的荧光材料, 尤其是全无机的钙钛矿, 具有 90% 以上的量子产率<sup>[32]</sup>。近年来, 全无机钙钛矿材料作为一种新兴的发光材料, 有着高量子产率、窄半峰全宽和稳定的光学性能等优势<sup>[33]</sup>。

Cai 等<sup>[34]</sup>报道了一种不同于柱面对称技术的新型光纤技术(倾斜光纤布拉格光栅), 倾斜光栅结构能够产生较强的倏逝场, 在极低检出限(LOD)下就可以对折射率变化做出快速响应。该传感器采用锡基无铅钙钛矿( $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$ )作为荧光材料, 解决了以往气敏涂层响应时间慢、检出限高的缺点, 并且倾斜布拉格光纤光栅可以完全消除温度交叉敏感和功率噪声的问题, 极大地提高监测的稳定性与准确性, 响应时间约为 10 s。

### 3.5 纳米荧光复合材料

纳米材料具有优良的物理性能、独特的尺寸, 以及良好的生物相容性等优势被用于诸多方面。近年来, 荧光材料和纳米材料的结合发展成为一个新兴的研究门类: 荧光纳米颗粒, 并且目前已用于溶解氧检测领域。

Shehata 等<sup>[35]</sup>提出了采用金-二氧化铈纳米颗粒作

为溶解氧的光学传感材料的方法。将金纳米粒子(Au NPs)原位嵌入二氧化铈纳米粒子中, 由于 Au NPs 的共振波长与二氧化铈的发射波长重叠, 进而使荧光发光增强。并且通过实验可以观察到随着溶解氧浓度的增加, 荧光强度和荧光寿命有着明显的变化。

综上所述, 对溶解氧荧光响应材料和荧光型溶解氧光纤传感器的研究进展进行了概括。在荧光材料方面, 金属卟啉配合物材料虽适用广泛, 但该类材料的制备过程复杂、价格昂贵, 不利于大规模的应用。金属钌多吡啶络合物虽具有好的光稳定性、无毒等优点, 但不足之处在于其激发光为蓝色光, 限制了在生物领域的应用。LMOFs 材料、钙钛矿材料目前在溶解氧检测领域还处于初步研究阶段, 有关其在溶解氧检测的相关报道还较少, 还需进一步开展相关的研究工作。纳米荧光材料结合了纳米材料良好的生物相容性和荧光材料高荧光产率的特点, 增强了材料结构的稳定性, 提高了荧光型传感器的检测性能, 但其在制备方法上较复杂。制备的传感器性能如表 1 所示, 从表 1 中可以看出, 金属卟啉类材料制备的传感器的灵敏度要高于金属钌多吡啶络合物, 且金属卟啉类材料的响应时间最低为 0.4 s, 金属钌多吡啶络合物的测量范围可达 0.00~44.00 mg/L。

表 1 荧光型溶解氧光纤传感研究概括

Table 1 Summary of fluorescent dissolved oxygen optical fiber sensing research

Sensor type	Fluorescent sensitive material	Linear concentration range	Sensitivity	Response time	Reference
DO	PdTFPP	0-40 mg/L	21.700 ( $I_0/I_{100}$ )	—	[11]
DO	PdTCPP	0-40 mg/L	7.400 ( $I_0/I_{100}$ )	—	[11]
DO	PtTFPP	0-40 mg/L	6.500 ( $I_0/I_{100}$ )	—	[11]
DO	PtOEP	0-40 mg/L	9.200 ( $I_0/I_{100}$ )	—	[11]
DO	PtEEP	0-40 mg/L	—	0.4 s	[12]
DO	PtTFPP	0-15 mg/L	—	10 s	[13]
DO	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	0-100%	1.408 ( $I_0/I_{100}$ )	12 s	[16]
DO	Ru (DPP) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	0-15 mg/L	—	—	[18]
DO	Tris(2,20-bipyridyl) ruthenium ( II )	5-15 mg/L	3.340 ( $I_0/I_{100}$ )	88 s	[20]
DO	Dichlorotris(1,10-phenanthroline) Ruthenium ( II )	0-44 mg/L	—	7 min	[22]
O <sub>2</sub>	EuNDC	0-1.0 p O <sub>2</sub> atm	—	10 s	[29]
O <sub>2</sub>	PEA <sub>2</sub> SnI <sub>4</sub>	50×10 <sup>-6</sup> -5%	—	10 s	[34]

## 4 光纤 pH 传感器荧光材料

pH 光纤传感器最早出现在 1980 年<sup>[6]</sup>, 之后随着科学技术的不断发展, 对光纤 pH 传感器的研究也在不断深入。1997 年, David 等<sup>[36]</sup>设计了一种基于 R-萘酚酞吸收的简单低成本溶胶-凝胶涂层 SiO<sub>2</sub> 光纤 pH 传感器, 该传感器在 pH 为 4.00~11.00 范围内表现出良好的响应, 且测定的精度可以达到 0.2 pH unit。2005 年, Gao 等<sup>[37]</sup>通过使用反向微乳液技术将罗丹明-β-异硫氰酸酯(RITC)封装在二氧化硅壳中, 开发了一种新型荧

光核壳纳米颗粒用于 pH 的检测, 研究表明该材料具有能够快速检测 pH 的优点。2012 年, Somers 等<sup>[38]</sup>基于 CdSe/CdZnS 纳米晶量子点(NCs)设计了一种用于 pH 比率荧光检测的传感器, 该传感器在 pH 值介于 6.00~8.00 之间时表现出良好的比率响应。近几年, 一些新型的 pH 荧光材料被报道出来, 给光纤 pH 传感器的研究又增加了新的动力。

### 4.1 有机荧光材料

有机荧光染料的检测原理主要是荧光染料中含有一些特殊的活性基团, 这些活性基团会受到周围 pH

的影响,产生例如像颜色、发光强度等荧光特性变化<sup>[39]</sup>。常见的荧光染料有:香豆素类、荧光素类、BODIPY 染料、萘酰亚胺等。

Rosenberg 等<sup>[40]</sup>开发了一种基于荧光比率测量的 pH 光纤传感器。如图 6 所示,该传感器分别采用三角染料(DAOTA)和二甲氧基喹吡啶(DMQA)作为荧光染料和参比染料,之后将它们共价吸附到具有多孔结构的有机改性硅(ORMOSIL)聚合物基体材料上制成荧光传感探针,并用于检测溶液中溶解氧的浓度。研究表明,该传感器的准确度可达 0.02 以上,响应时间小于 1 min,并且还可以在咖啡、啤酒和苏打水中稳定工作。

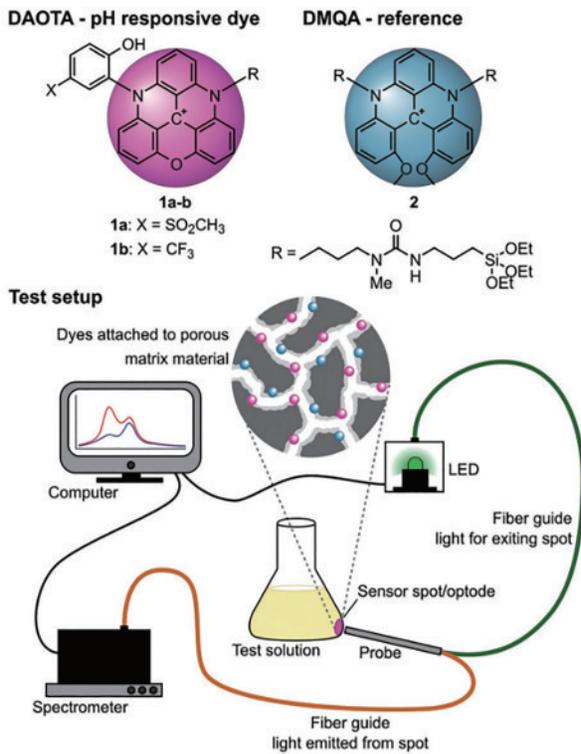


图 6 上部:质子化形式的 pH 响应性 DAOTA 染料 1a 和 1b 以及参考 DMQA 染料 2;底部:带有发光二极管(LED)的光源、光纤连接器、光电二极管/传感器点和光纤光谱仪检测器<sup>[40]</sup>

Fig. 6 Upper: pH responsive DAOTA dyes 1a and 1b in protonated form and reference DMQA dye 2; bottom: with light emitting diode (LED) light source, optical fiber connector, photodiode/sensor point and optical fiber spectrometer detector<sup>[40]</sup>

pH 响应荧光材料通常涂敷在抛光光纤的侧面或光纤端面表面的多孔基质中,但这有时会导致光-物质相互作用时间短、倏逝波的穿透深度有限以及荧光收集效率差等缺陷<sup>[41-42]</sup>。近年来,渗透性水凝胶因有着能够快速与周围环境之间进行物质交换和可调的光学特性<sup>[21]</sup>逐渐被用于 pH 检测领域。Zhao 等<sup>[43]</sup>将荧光素(DLF)标记的右旋糖酐(PEGDA)和参比染料 Pt(II)-四苯基四苯叶啉(PtTPTBP)添加到具有包层结构和

阶梯结构的柔性光纤水凝胶的核心中,基于荧光猝灭原理设计了一种高灵敏度比率型光纤 pH 传感器。研究发现,该传感器能够有效地消除外界环境干扰,检测的 pH 值在 3.79~9.55 范围内呈线性响应。

#### 4.2 LMOFs 材料

LMOFs 材料作为一种新兴的多孔发光材料,其在 pH 检测方面的应用相对于溶解氧来说更成熟。目前,已经出现了一些能够用于 pH 检测的镧系金属有机骨架材料(Ln-MOFs),如 Eu-MOFs、Tb-MOFs 等。例如 Xia 等<sup>[44]</sup>通过利用微乳液法合成了一种纳米级别的混合 Ln-MOFs 材料:Eu<sub>0.034</sub>Tb<sub>0.966</sub>-NMOFs,并通过荧光实验和光学显微镜探究了该材料的性能。研究发现该材料具有较低的细胞毒性和良好的生物相容性,pH 的荧光响应范围为 3.00~7.00。Tb-MOF 的晶体结构、Eu<sub>0.034</sub>Tb<sub>0.966</sub>-NMOF 的 X 射线粉末衍射(PXRD)图以及 Tb-MOF 材料的 X 射线单结构模拟图如图 7 所示。

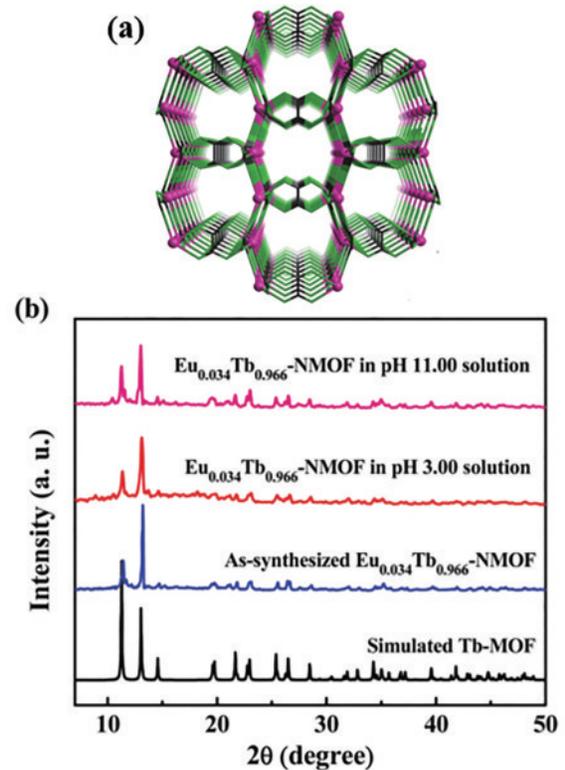


图 7 晶体结构与 PXRD 谱图<sup>[44]</sup>。(a) Tb-MOF 的晶体结构;(b) 合成的 Eu<sub>0.034</sub>Tb<sub>0.966</sub>-NMOF、浸泡在 pH 值为 3.00 和 11.00 的水中的 Eu<sub>0.034</sub>Tb<sub>0.966</sub>-NMOF 的 PXRD 图案,以及从 X 射线单结构模拟的 Tb-MOF

Fig. 7 Crystal structure and PXRD spectra<sup>[44]</sup>. (a) Crystal structure of Tb-MOF; (b) PXRD patterns of as-synthesized Eu<sub>0.034</sub>Tb<sub>0.966</sub>-NMOF and Eu<sub>0.034</sub>Tb<sub>0.966</sub>-NMOF soaked in water with pH values of 3.00 and 11.00, and simulated Tb-MOF from X-ray single structure

除 Ln<sup>3+</sup>外,镉离子(Cd<sup>2+</sup>)、锆离子(Zr<sup>4+</sup>)等过渡金属离子构建的 LMOFs 材料对 pH 也会有荧光响应。Wang 等<sup>[45]</sup>采用 Cd<sup>2+</sup>与 5,5'-(乙烷 1,2-二酰二(氧基))

二异酞酸(H<sub>4</sub>EDDA)配位,合成了一种具有良好酸碱稳定性的 LMOFs 材料: { [Cd<sub>1.5</sub>(EDDA)] · (H<sub>3</sub>O) · H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> }<sub>n</sub>,其 pH 响应机制是由于 MOFs 材料醚键上的氧原子与盐酸/氢氧化物之间形成氢键所致。研究表明,该材料在 2.00~11.50 的 pH 范围内表现出较好的荧光比率响应。

由于 LMOFs 材料的晶体解析、氧结晶等步骤比较耗费时间,近些年,基于 MOFs 材料后合成修饰方法逐渐发展起来。所谓 MOFs 材料的后合成修饰是指在对已经合成的 MOFs 材料中空金属位点或者有机配体进行修饰,以制备功能化的 MOFs 材料<sup>[46]</sup>。Yao 等<sup>[47]</sup>采用无溶剂法制备了 CDs@UiO-66(OH)<sub>2</sub>(UiO-66: Zr-MOFs)复合材料,其制备过程如图 8 所示,并基于此材料制备了用于温度、金属离子和 pH 检测的多功能荧光传感器。研究表明,CDs@UiO-66(OH)<sub>2</sub>具有明显的非激发荧光特性,可有效地对温度、pH 和 Fe<sup>3+</sup> 进行检测。Yang 等<sup>[48]</sup>采用联吡啶基四羧酸配体构建了一种具有 ftw 拓扑结构的新型坚固多孔 Zr-MOFs。由于骨架中游离碱性吡啶基上的 N 位点的质子化效应,Zr-MOFs 在 1.10~6.70 的 pH 范围内可以观察到与配体的比率荧光响应,材料的拓扑结构以及荧光响应发射光谱图如图 9 所示。

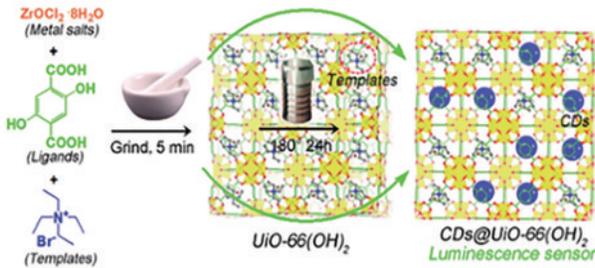


图 8 采用无溶剂法制备 CDs@UiO-66(OH)<sub>2</sub> 过程示意图<sup>[47]</sup>  
Fig. 8 Diagram of preparation process of CDs@UiO-66(OH)<sub>2</sub> using solvent-free method<sup>[47]</sup>

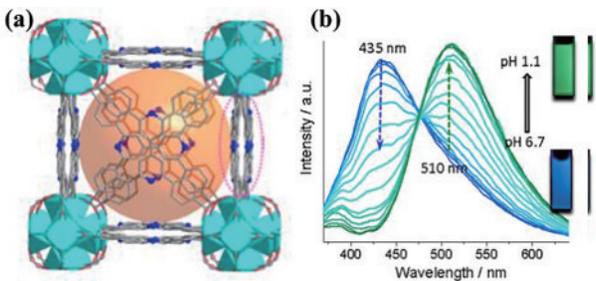


图 9 空间拓扑结构与荧光发射光谱<sup>[48]</sup>。(a) Zr-TCPBP 的空间拓扑结构;(b) pH 为 1.10~6.70 的水溶液中 Zr-TCPBP 的荧光发射光谱  
Fig. 9 Spatial topology and fluorescence emission spectra<sup>[48]</sup>. (a) Spatial topological structure of Zr-TCPBP; (b) fluorescence emission spectra of Zr-TCPBP in aqueous solution with pH of 1.10~6.70

鉴于 MOFs 材料水稳定性差、机械性能低的问题,研究者们将 MOFs 材料与纳米颗粒复合来增强其稳定性。Zhang 等<sup>[49]</sup>通过采用溶剂热法合成了一种能够用于检测 pH 的 LMOFs 材料: { [Cd<sub>1.5</sub>(TPTA)(Me<sub>2</sub>NH)] · 0.5 Methanol · 0.5 H<sub>2</sub>O }<sub>n</sub>(LMOF1),之后采用一锅法将 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁性纳米颗粒负载到 LMOF1 上,制备出了具有良好化学稳定性的复合材料: γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@LMOF1,并探究 LMOF1 的发光特性和 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@LMOF1 的稳定性和可回收性,如图 10 所示。研究表明,随着 pH 值的增大,LMOF1 在 363 nm 处的荧光发光逐渐增强,且其他离子存在时不受影响;可以利用磁体将 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@LMOF1 从悬浮液中分离出来,经循环洗涤后再进行 pH 的传感性能测试,结果表明,测试性能与原样品基本相同,γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@LMOF1 具有很好的稳定性和可回收性。

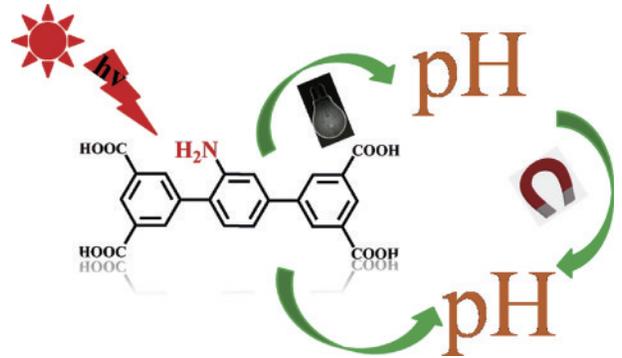


图 10 LMOF1 与 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@LMOF1 检测 pH 示意图<sup>[49]</sup>  
Fig. 10 Schematic diagram of pH detection with LMOF1 and γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@LMOF1<sup>[49]</sup>

水凝胶材料具有良好的生物相容性和机械性能,并具有吸水、保水以及柔顺的特点<sup>[21]</sup>,与 MOFs 材料相结合不仅可以进一步提高水凝胶的机械性能和比表面积,而且还可以有效地改善 MOFs 易分解的缺点,提高 MOFs 材料的稳定性、可加工性和可循环性。Yu 等<sup>[50]</sup>制备了一种新型的 pH 响应杂化水凝胶材料: CDs@UiO-66(OH)<sub>2</sub>/苯乙烯水凝胶(MOF/PC),如图 11 所示,MOF/PC 材料在紫外光照下,随着 pH 值的变化可表现出不同的荧光响应,且 MOF/PC 材料的荧光响

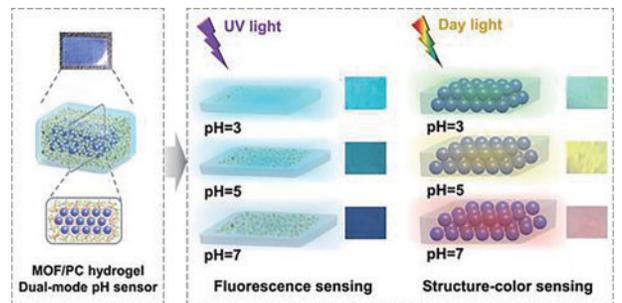


图 11 MOF/PC 材料 pH 响应示意图<sup>[50]</sup>  
Fig. 11 Schematic diagram of pH response of MOF/PC materials<sup>[50]</sup>

应在 pH 为 3.00~7.00 范围内呈良好的线性关系。

### 4.3 稀土上转换发光材料

稀土上转换发光材料是当前研究的热点材料之一。这一类材料遵守反斯托克斯定律,其最大的特点是材料所吸收的光子能量低于发射的光子能量,因此称为上转换发光材料。

Qi 等<sup>[51]</sup>采用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、Tb<sup>3+</sup>和 1,10-邻菲罗啉(Phen)等材料设计了一种具有 MOFs 结构的纳米颗粒光学 pH 传感器,该传感器测量 pH 的机理是通过溶液中 H<sup>+</sup>浓度的变化使 DMF 上电荷转移,从而激发 Tb<sup>3+</sup>发出特征荧光。选择 DMF 分子是因为它包括一个电子供体部分和一个电子受体部分,这两个部分都特别容易产生分子内电荷转移。研究表明,该 MOFs 材料制备的荧光 pH 传感器对 pH 具有较高的特异性和敏感性响应。

### 4.4 纳米荧光复合材料

纳米荧光材料具有明显的荧光特性、良好的生物相容性和低毒性等特点。目前,纳米荧光材料主要有石墨烯量子点、碳量子点,以及一些纳米级别的 MOFs

材料等,并且一些材料已用于 pH 的检测。

Liu 等<sup>[52]</sup>结合光纤传感器和即时检验(POCT)传感器的优点,开发了一种结合手持式智能手机的光纤荧光溶解氧传感器,该传感器采用倏逝波激发 CdSe/ZnS 量子点产生荧光用于检测 pH,研究表明,该传感器在 pH 为 4.00~12.00 范围内,荧光强度与溶液的 pH 值呈线性关系,且提高了灵敏度。Islam 等<sup>[53]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了一种具有腔型甲酚红(CR)固定的锐钛矿纳米颗粒(CR-ANPs)敏感涂层荧光型光纤 pH 传感器,并探究了该传感器在不同 pH 值范围内的检测性能。研究发现,pH 在 1.00~7.00 范围内,灵敏度约为 7.05 Counts/pH;然而,在 pH 值为 9.00~12.00 的碱性介质中,CR-ANPs 涂层光纤的灵敏度略低,为 5.95 Counts/pH。Cai 等<sup>[54]</sup>采用一锅水热法制备了一种氮掺杂碳点(N-CDs)材料,并通过生物相容性水凝胶将 N-CD 固定在锥形光纤尖端表面,制作成 pH 光纤传感器探针用于检测溶液中的 pH 值。研究结果表明,该传感器在 pH 值范围分别为 2.00~3.92 和 8.00~13.02 时表现出良好的响应。

表 2 荧光型 pH 光纤传感器研究概括

Table 2 Summary of fluorescent pH optical fiber sensing research

Sensor type	Fluorescent sensitive material	Applicable pH range	Sensitivity	Response time	Reference
pH	DAOTA	3.80~6.80	0.251 signal units per pH	8 s	[40]
pH	DLF-PEGDA	3.79~9.55	0.680 signal units per pH	—	[43]
pH	Eu <sub>0.034</sub> Tb <sub>0.966</sub> -NMOFs	3.00~7.00	—	—	[44]
pH	{[Cd <sub>1.5</sub> (EDDA)]·(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> } <sub>n</sub>	2.00~11.50	—	—	[45]
pH	Zr-TCPBP	1.10~6.70	—	—	[48]
pH	LMOF1	3.00~7.00	—	—	[49]
pH	MOF/PC	3.00~7.00	—	—	[50]
pH	DMF-Tb-Phen	0.20~11.01	—	—	[51]
pH	CdSe/ZnS	4.00~12.00	0.500 pH unit	—	[52]
pH	CR-ANPs	1.00~7.00	7.950 Counts/pH	—	[53]
		9.00~12.00	5.050 Counts/pH	15 s	
pH	Nitrogen-doped carbon dots (N-CDs)	2.00~3.92	—	15 s	[54]
		8.00~13.02	—	15 s	

综上所述,对 pH 荧光响应材料和荧光型 pH 光纤传感器的研究进展进行了概括。在荧光响应材料方面,目前,有机荧光染料在荧光检测 pH 领域使用得最广泛,但有机染料存在一些缺点,如化学稳定性差和快速的光漂白、存在漂移,使其无法进行长期的荧光传感。关于 LMOFs 材料已经有了一些在细胞、血液以及一些单一水样中检测 pH 的报道,但就目前而言,LMOFs 材料面对复杂的水样环境仍有着稳定性差、强度低的缺点,限制了其在光纤 pH 传感器中的应用。纳米荧光材料具有高的荧光产率、稳定的化学结构,但量子点类材料通常由重金属组成,具有毒性和环境危害,限制了其在实际中的应用。在荧光型 pH 光纤传感器性能方面,从表 2 中可以看出,LMOFs 材料与纳米荧

光复合材料的 pH 检测范围要明显要高于有机荧光染料。纳米荧光复合材料的灵敏度也要略高于有机荧光染料,但 pH 响应时间要慢一些。此外,由添加水凝胶的有机荧光染料与不添加水凝胶的有机荧光染料对比可知,添加水凝胶的有机染料制备的传感器在灵敏度和检测范围方面都要优于不添加水凝胶的有机染料。

## 5 光纤二氧化碳传感器荧光材料

近些年,荧光型光纤传感器因具有灵敏度高、抗干扰能力强等优点,在二氧化碳检测领域也有一定的应用。2009 年,Chu 和 Lo<sup>[55]</sup>开发了一种光纤二氧化碳(CO<sub>2</sub>)传感器,该传感器采用 8-吡咯烷磺酸三钠盐 pH 敏感荧光指示剂染料、辛基三正硅酸乙酯/正硅酸乙酯

作为载体基质制备,且对 CO<sub>2</sub>有着独特的线性荧光响应。2013年, Bao 等<sup>[56]</sup>提出了一种长周期光栅光纤传感器,用于检测超临界状态下的 CO<sub>2</sub>。2015年, Karol 等<sup>[57]</sup>基于 CO<sub>2</sub>会引起溶液酸碱性变化的原理,采用甲基红、百里香酚蓝和酚红等染料制备了一种具有硅胶涂层的荧光光纤 CO<sub>2</sub>传感器。

### 5.1 多染料基有机荧光材料

多染料基小分子荧光材料是指含有某些仲胺/叔胺的小分子,这些分子在醇的作用下与 CO<sub>2</sub>气体反应生成碳酸盐/氨基甲酸盐离子液体,使其极性和黏度发生变化。

Chu 等<sup>[58]</sup>提出了一种基于 CuInS<sub>2</sub>/ZnS 量子点 (CIS/ZnS QD) 发射波长漂移的检测 CO<sub>2</sub> 的新型光纤二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 传感器。该器件的测量原理是随着 CO<sub>2</sub> 浓度的变化,  $\alpha$ -萘酚酞对 CO<sub>2</sub> 的吸收发生了变化, 进而引起 CIS/ZnS QD 发射的波长发生漂移, 根据漂移量进而可检测出 CO<sub>2</sub> 的含量。研究表明, 使用 CIS/ZnS 量子点的红色发光可以检测浓度范围为 0~100% 内的 CO<sub>2</sub>。Liu 等<sup>[59]</sup>提出了一种可以同时检测气体氨和二氧化碳的多检测参数光纤传感器。他们主要通过将百里香酚蓝和四苯基卟啉四磺酸水合物 (TPPS) 两种染料分别涂覆在 2×2 光纤耦合器两端, 进而分别检测出和氨气和二氧化碳。Kumar 等<sup>[60]</sup>开发了一种同时检测氧气和二氧化碳的荧光比率型光学双传感器, 其中采用酚红作 CO<sub>2</sub> 荧光敏感染料、CdSe/ZnS 量子点 (QD) 作参比染料用于检测 CO<sub>2</sub>。研究发现, 在 CO<sub>2</sub> 存在的情况下, QDs 的荧光强度明显增加。光学双传感器对于检测 CO<sub>2</sub> 的灵敏度采用  $I_0/I_{100}$  来表示为 144 ( $I_0/I_{100}$  为纯氮和二氧化碳环境中的稳态发光强度之比), 响应时间为 20 s。Yan 等<sup>[61]</sup>基于外部环境变化会改变胶束的内部疏水性, 进而导致嵌入到胶束内的荧光团发光发生变化这一机制, 设计了一种 CO<sub>2</sub> 荧光响应系统。其原理主要是采用疏水荧光团: (二苯并 [a, c] 吩嗪-9, 14-二基双 (4, 1-苯基)) 双 (亚甲基) 双 (2-(叔丁基羰基) 氨基)-3-(4-羟基苯基)-丙酸酯 (DPAC-Ty) 嵌入到 N, N-二甲基-1-十二胺 (C<sub>12A</sub>) 的乳液中, 加入 CO<sub>2</sub> 后, C<sub>12A</sub> 分子末端的叔胺基与 CO<sub>2</sub> 反应, 从而使得乳液的荧光发光发生变化。

### 5.2 LMOFs 材料

LMOFs 材料具有孔隙率高、密度低、比表面积大、孔径可调以及拓扑结构多样化等优势, 同样也适用于检测 CO<sub>2</sub>。Hromadka 等<sup>[62]</sup>基于 CO<sub>2</sub> 分子进入 HKUST-1 会引起敏感涂层折射率变化的机理, 设计了一种光纤长周期光栅 (LPG) 二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 传感器。他们分别通过采用原位结晶和逐层沉积的方法成功地将 HKUST-1 覆盖在光纤长周期光栅 (LPG) 表面制成敏感涂层, 并比较了两种方法制备的 HKUST-1 材料对 CO<sub>2</sub> 的响应性能。研究表明, 通过原位结晶方法制备的薄膜不能引起 CO<sub>2</sub> 的响应, 而逐

层沉积法制备的 HKUST-1 材料可以实现对 CO<sub>2</sub> 高灵敏度检测。Tang 等<sup>[63]</sup>制备了检测 CO<sub>2</sub> 荧光 MOFs 探针材料: UIO-66-ONa。它的合成过程主要是通过水杨醛与席夫碱反应合成 UIO-66-NH<sub>2</sub>, 之后经过 NaOH 处理生成 UIO-66-ONa, UIO-66-ONa 中酚醛基团能与 CO<sub>2</sub> 反应, 且有明显的颜色变化, 其合成过程如图 12 所示。

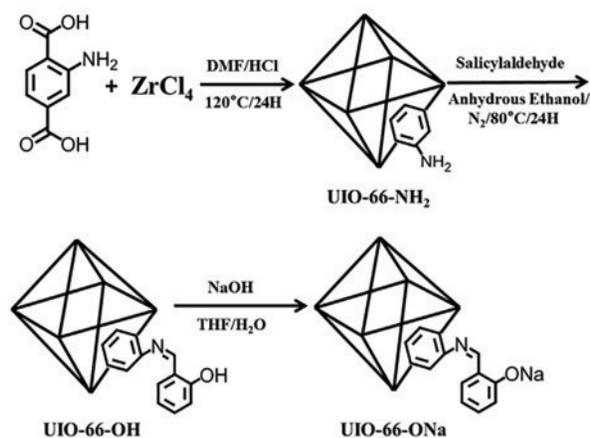


图 12 席夫碱反应合成 UIO-66-ONa 的方案<sup>[63]</sup>

Fig. 12 Scheme for synthesis of UIO-66-ONa by Schiff Base reaction<sup>[63]</sup>

### 5.3 聚合物 CO<sub>2</sub> 荧光材料

CO<sub>2</sub> 聚合物荧光材料通常是指材料在吸收和排出 CO<sub>2</sub> 后, 聚合物材料性质能够发生可逆性变化的一类材料, 如一些乳胶、凝胶等。

Hamer 等<sup>[64]</sup>报道了一种由叶绿素内酯 b 与聚丙烯胺 (PAACHl) 合成的能够检测 CO<sub>2</sub> 的荧光材料: 叶绿素-水凝胶。研究发现该材料对 CO<sub>2</sub> 具有良好的响应性, 且表现出高发射量子产率, 时间上非常稳定。Mishra 等<sup>[65]</sup>提出了一种采用氰基-取代-p-苯基-乙烯炔 (R1) 聚集体荧光探针针对 CO<sub>2</sub> 的荧光和拉曼光谱响应的系统。该系统主要是利用氰基取代的对苯乙烯聚物荧光探针, 用于检测不同中性气体样品之间的 CO<sub>2</sub> 气体。

### 5.4 纳米复合材料

纳米材料作为现在研究的热门方向, 其在检测 CO<sub>2</sub> 方面的应用已经有了一些报道。Li 等<sup>[66]</sup>通过水热法合成一种新型的 HPTS/NiFe-LDH 纳米复合材料用于检测 CO<sub>2</sub>。其工作原理是依据 CO<sub>2</sub> 溶于水时生成的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 会进入到 NiFe-LDH 的夹层中与阴离子染料 8-羟基苝-1, 3, 6-三磺酸钠 (HPTS) 反应进而发出荧光。Chocarro-Ruiz 等<sup>[67]</sup>通过自组装的方法制备了具有咪唑框架-8 (ZIF-8) 纳米颗粒敏感涂层的双峰波导 (BiMW) 传感器, 咪唑框架-8 因具有高热稳定性与高化学稳定性等优点, 广泛应用于气体的储存与分离、化学传感、光催化等领域<sup>[68]</sup>。其工作原理是当 CO<sub>2</sub> 分子与 nanoZIF-8 层相互作用时, 会使光纤传感器表面的折射率发生变化, 进而检测出 CO<sub>2</sub> 的含量。实验结果

表明,该传感器在检测的浓度范围内对 CO<sub>2</sub>有着良好的线性响应和选择性,在室温下的检测限为 3130×10<sup>-6</sup>。

综上所述,对二氧化碳荧光响应材料和荧光型二氧化碳光纤传感器研究进展进行了概括。荧光材料方面,二氧化碳荧光响应材料主要是以有机荧光染料

为主,有机荧光染料的共性即具有化学稳定性差、存在漂移等缺点。而其他材料,如 MOFs 材料、聚集物材料以及纳米复合材料目前还处于研究阶段。在传感器检测性能方面,如表 3 所示,采用有机荧光染料制备的传感器均呈现高灵敏度,但响应时间比其他材料要慢。

表 3 荧光型二氧化碳光纤传感研究概括

Table 3 Summary of fluorescent carbon dioxide optical fiber sensing research

Sensor type	Fluorescent sensitive material	Linear concentration range	Sensitivity	Response time	Reference
CO <sub>2</sub>	$\alpha$ -naphtholphthalein in polyIBM	0-100%	100 ( $I_{100}/I_0$ )	23 s	[58]
CO <sub>2</sub>	TPPS	20%-100%	—	83 s	[59]
CO <sub>2</sub>	Phenol red	0-100%	144 ( $I_{100}/I_0$ )	20 s	[60]
CO <sub>2</sub>	UIO-66-ONa	—	—	—	[63]
CO <sub>2</sub>	PAACHl	—	625×10 <sup>-6</sup>	—	[64]
CO <sub>2</sub>	nanoZIF-8	0.2%-100%	—	A few seconds	[67]

## 6 结束语

本文主要针对近几年来在溶解氧、pH 以及二氧化碳荧光检测领域涉及光纤传感器的研究进展进行了报道。目前,荧光型光纤传感器虽然在检测技术、新材料的探索、材料制备方法等方面取得了一定的进步,但仍然存在问题尚未解决,比如材料的荧光强度低、稳定性差、传感器易受外界环境干扰等。因此未来对荧光型光纤传感器的研究重点应放在以下几点:1)在光学检测方法方面,开发无损伤、多参量、灵敏度高的检测方法仍是目前研究的重点。尤其是开发便携式原位检测方法,即不破坏待测物自身结构、状态而进行的无损检测,这对于荧光型光纤传感器来说至关重要。在光学信号处理方面,应大力开发灵敏度高、动态范围大、复杂环境适应性强、便于多参量一体化,且可大规模阵列集成的光纤传感技术,以达到对光学信号的准确、快速处理。此外,由于光纤传感器要长期暴露在液体环境中以保证监测的顺利进行,因此关于传感器的特殊封装技术开发以及使用寿命的延长也需要开展进一步的研究;2)在新型荧光材料的开发方面,针对现存荧光材料,尤其是有机金属骨架材料,所面临的稳定性差、水环境易分解的问题,应积极开展提高材料稳定性的研究。针对大部分粉末状介孔材料荧光活性欠缺的共性问题,在保证稳定性的前提下引入荧光活性基团以提高其整体的荧光强度。虽然目前已开展的改性工艺,譬如:纳米颗粒包覆、交联水凝胶、制成荧光敏感薄膜等,已取得了可观的成效,但其工艺化的制备流程仍需要进一步研究探索。此外,对于实际应用来说,荧光材料的可回收性和毒性也是考量材料整体性能的重要因素,因此如何在保证活性的前提下,降低材料毒性,提高材料的回收率也是该领域亟待解决的问题。

## 参 考 文 献

- [1] 周振,姚吉伦,庞治邦,等. 离子色谱分析法在水质分析中的应用[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(4): 140-142.  
Zhou Z, Yao J L, Pang Z B, et al. Application of ion chromatography analysis method to water quality analysis [J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2016, 37(4): 140-142.
- [2] 张艳华. 气相色谱的联用技术[J]. 光谱实验室, 2013, 30(6): 2836-2840.  
Zhang Y H. Hyphenated technology of gas chromatography [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(6): 2836-2840.
- [3] Orellana G, Haigh D. New trends in fiber-optic chemical and biological sensors[J]. Current Analytical Chemistry, 2008, 4(4): 273-295.
- [4] Caucheteur C, Guo T, Albert J. Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(14): 3883-3897.
- [5] Li S J. Principle and application of polymer photpchemistry[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2003.
- [6] Peterson J I, Goldstein S R, Fitzgerald R V, et al. Fiber optic pH probe for physiological use[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(6): 864-869.
- [7] 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.  
Li W, Chen X, Zhuang Z X, et al. On-line monitoring of dissolved oxygen in water by a fiber-optic chemical sensor based on fluorescence quenching[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis, 2001, 37(2): 226-230.
- [8] Bailey R T, Cruickshank F R, Deans G, et al. Characterization of a fluorescent Sol-gel encapsulated erythrosin B dissolved oxygen sensor[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 487(1): 101-108.

- [9] Luo W, Abbas M E, Zhu L H, et al. A simple fluorescent probe for the determination of dissolved oxygen based on the catalytic activation of oxygen by iron (II) chelates[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 640(1/2): 63-67.
- [10] 周冬秋, 肖韶荣, 肖林. 基于荧光猝灭原理的光纤溶解氧传感器研制[J]. *光学与光电技术*, 2013, 11(4): 64-66, 85.  
Zhou D Q, Xiao S R, Xiao L. Development of fiber optic dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2013, 11(4): 64-66, 85.
- [11] Chu C S, Chuang C Y. Ratiometric optical fiber dissolved oxygen sensor based on metalloporphyrin and CdSe quantum dots embedded in Sol-gel matrix[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 167: 114-119.
- [12] Zhang H L, Zhang Z G. Ratiometric sensor based on PtOEP-C6/poly (St-TFEMA) film for automatic dissolved oxygen content detection[J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2020, 20(21): 6175.
- [13] Wang H L, Chen D, Chen Y, et al. Development of novel handheld optical fiber dissolved oxygen sensor and its applications[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1200: 339587.
- [14] Chuang H, Arnold M A. Linear calibration function for optical oxygen sensors based on quenching of ruthenium fluorescence[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 368(1/2): 83-89.
- [15] Chu F H, Yang J J, Cai H W, et al. Characterization of a dissolved oxygen sensor made of plastic optical fiber coated with ruthenium-incorporated solgel[J]. *Applied Optics*, 2009, 48(2): 338.
- [16] Xiong Y, Tan J, Wang C J, et al. A miniaturized oxygen sensor integrated on fiber surface based on evanescent-wave induced fluorescence quenching[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 179: 581-587.
- [17] Wu X D, Song L T, Li B, et al. Synthesis, characterization, and oxygen sensing properties of Ru(II) complex covalently grafted to mesoporous MCM-41[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(3): 374-379.
- [18] Jiang Z K, Yu X S, Zhai S K, et al. Ratiometric dissolved oxygen sensors based on ruthenium complex doped with silver nanoparticles[J]. *Sensors*, 2017, 17(3): 548.
- [19] 胡思琪. 基于荧光纳米材料的新型光纤传感器设计与应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.  
Hu S Q. Research on novel optical fiber sensors based on fluorescent nanomaterials[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [20] Wu Z H, Wang Q, Duan J X, et al. Sensitivity improved tapered optical fiber sensor for dissolved oxygen detection[J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2021, 49(1): 32-44.
- [21] Santander P, Butter B, Oyarce E, et al. Lignin-based adsorbent materials for metal ion removal from wastewater: a review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 167: 113510.
- [22] Chu F H, Feng S, Bian Z L, et al. Study of dissolved oxygen sensing characteristics of hydrogel optical fiber based on fluorescence quenching method[J]. *Optik*, 2021, 247: 168014.
- [23] 初红涛, 姚冬, 陈嘉琪, 等. 金属有机骨架材料作为荧光探针的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(13): 13114-13120.  
Chu H T, Yao D, Chen J Q, et al. Research progress of metal-organic framework materials as fluorescent probes[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(13): 13114-13120.
- [24] 肖建楠. 荧光 MOFs 材料的设计、合成及其化学传感性能[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2021.  
Xiao J N. Design and synthesis of luminescent metal-organic frameworks and its chemical sense properties[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2021.
- [25] 梁宇. 基于铈(III)配位聚合物的天线效应在药物分析中的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2021.  
Liang Y. Research on the application of antenna effect based on europium(III) coordination polymer particles in pharmaceutical analysis[D]. Chongqing: Southwest University, 2021.
- [26] Utochnikova V V. The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and the structure of lanthanide coordination compounds[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 398: 113006.
- [27] Xia T F, Jiang L C, Zhang J, et al. A fluorometric metal-organic framework oxygen sensor: from sensitive powder to portable optical fiber device[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 305: 110396.
- [28] 孟志超, 张璐, 黄艳凤. 金属有机骨架复合材料在样品预处理中的研究进展[J]. *色谱*, 2018, 36(3): 216-221.  
Meng Z C, Zhang L, Huang Y F. Development of metal-organic framework composites in sample pretreatment[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(3): 216-221.
- [29] 李建惠, 兰天昊, 陈杨, 等. MOF 复合材料在气体吸附分离中的研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(1): 167-179.  
Li J H, Lan T H, Chen Y, et al. Research progress of MOF-based composites for gas adsorption and separation[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(1): 167-179.
- [30] 刘恒畅, 张翔, 程迪, 等. 基于金属有机骨架的水中微量乙醇光纤传感器[J]. *光学学报*, 2021, 41(23): 2328002.  
Liu H C, Zhang X, Cheng D, et al. Optical fiber sensor for trace ethanol in water based on metal-organic frameworks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(23): 2328002.
- [31] Fujimura M, Kusaka S, Masuda A, et al. Trapping and releasing of oxygen in liquid by metal-organic framework with light and heat[J]. *Small*, 2021, 17(22): 2004351.
- [32] 刘王宇, 陈斐, 孔淑祺, 等. 全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(2): 117-133.  
Liu W Y, Chen F, Kong S Q, et al. Synthesis, properties and application of all-inorganic perovskite quantum dots[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 117-133.

- [33] 施丽霞, 许春华, 范莹, 等. 基于钙钛矿纳米材料的碱性荧光比色法检测食品中的碱性黄[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(9): 3658-3664.  
Shi L X, Xu C H, Fan Y, et al. Determination of basic yellow in food by fluorescence colorimetry based on perovskite nanomaterials[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(9): 3658-3664.
- [34] Cai S S, Ju Y Y, Wang Y M, et al. Fast-response oxygen optical fiber sensor based on  $\text{PEA}_2\text{SnI}_4$  perovskite with extremely low limit of detection[J]. Advanced Science, 2022, 9(8): e2104708.
- [35] Shehata N, Kandas I, Samir E. *In-situ* gold-ceria nanoparticles: superior optical fluorescence quenching sensor for dissolved oxygen[J]. Nanomaterials, 2020, 10(2): 314.
- [36] Ben-David O, Shafir E, Gilath I, et al. Simple absorption optical fiber pH sensor based on doped Sol-Gel cladding material[J]. Chemistry of Materials, 1997, 9(11): 2255-2257.
- [37] Gao F, Wang L, Tang L J, et al. A novel nano-sensor based on rhodamine- $\beta$ -isothiocyanate-doped silica nanoparticle for pH measurement[J]. Microchimica Acta, 2005, 152(1): 131-135.
- [38] Somers R C, Lanning R M, Snee P T, et al. A nanocrystal-based ratiometric pH sensor for natural pH ranges[J]. Chemical Science, 2012, 3(10): 2980-2985.
- [39] 吴庐陵, 黄楚森, 贾能勤. 生物体系中有有机小分子构建的 pH 值检测荧光探针研究进展[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2016, 45(6): 742-747.  
Wu L L, Huang C S, Jia N Q. Progress of fluorescent probes based on small organic molecules for pH value detection in biological systems[J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2016, 45(6): 742-747.
- [40] Rosenberg M, Laursen B W, Frankær C G, et al. A fluorescence intensity ratiometric fiber optics-based chemical sensor for monitoring pH[J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3(12): 1800205.
- [41] Ahmad M, Hench L L. Effect of taper geometries and launch angle on evanescent wave penetration depth in optical fibers[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 20(7): 1312-1319.
- [42] Flora K, Brennan J D. Comparison of formats for the development of fiber-optic biosensors utilizing Sol-gel derived materials entrapping fluorescently-labelled protein [J]. Analyst, 1999, 124(10): 1455-1462.
- [43] Zhao L S, Li G Q, Gan J L, et al. Hydrogel optical fiber based ratiometric fluorescence sensor for highly sensitive pH detection[J]. Journal of Lightwave Technology, 2021, 39(20): 6653-6659.
- [44] Xia T F, Zhu F L, Jiang K, et al. A luminescent ratiometric pH sensor based on a nanoscale and biocompatible Eu/Tb-mixed MOF[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(23): 7549-7555.
- [45] Wang J, Li Y, Jiang M, et al. A highly chemically stable metal-organic framework as a luminescent probe for the regenerable ratiometric sensing of pH[J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(37): 13023-13027.
- [46] Mohideen M I H, Xiao B, Wheatley P S, et al. Protecting group and switchable pore-discriminating adsorption properties of a hydrophilic-hydrophobic metal-organic framework[J]. Nature Chemistry, 2011, 3(4): 304-310.
- [47] Yao C X, Xu Y, Xia Z G. A carbon dot-encapsulated UiO-type metal organic framework as a multifunctional fluorescent sensor for temperature, metal ion and pH detection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(16): 4396-4399.
- [48] Yang S L, Li G, Guo M Y, et al. Positive cooperative protonation of a metal-organic framework: pH-responsive fluorescence and proton conduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(23): 8838-8848.
- [49] Zhang J, Gao L L, Zhang Z K, et al. A highly selective luminescent logic gates probe based on Cd-LMOF for pH detection[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 305: 110368.
- [50] Yu T, Wang B, Yu L P. Dual-mode color-changing pH sensor based on fluorescent MOF embedded photonic crystal hydrogel[J]. Journal-Chinese Chemical Society Taipei, 2022, 69(5): 831-839.
- [51] Qi Z W, Chen Y. Charge-transfer-based terbium MOF nanoparticles as fluorescent pH sensor for extreme acidity [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 87: 236-241.
- [52] Liu T, Wang W Q, Ding H, et al. Smartphone-based hand-held optical fiber fluorescence sensor for on-site pH detection[J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19(20): 9441-9446.
- [53] Islam S, Alshoaibi A. Thermally and optically functionalized Anatase nano-cavities based fiber optic pH sensor[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 133: 111017.
- [54] Cai Y, Wang M H, Liu M X, et al. A portable optical fiber sensing platform based on fluorescent carbon dots for real-time pH detection[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(4): 2101633.
- [55] Chu C S, Lo Y L. Highly sensitive and linear optical fiber carbon dioxide sensor based on Sol-gel matrix doped with silica particles and HPTS[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 143(1): 205-210.
- [56] Bao B, Melo L, Davies B, et al. Detecting supercritical  $\text{CO}_2$  in brine at sequestration pressure with an optical fiber sensor[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(1): 306-313.
- [57] Wysokiński K, Napierała M, Stańczyk T, et al. Study on the sensing coating of the optical fibre  $\text{CO}_2$  sensor[J]. Sensors, 2015, 15(12): 31888-31903.
- [58] Chu C S, Hsieh M W. Optical fiber carbon dioxide sensor based on colorimetric change of  $\alpha$ -naphtholphthalein and CIS/ZnS quantum dots incorporated with a polymer matrix[J]. Optical Materials Express, 2019, 9(7): 2937-2945.
- [59] Liu L L, Morgan S P, Correia R, et al. Multi-parameter optical fiber sensing of gaseous ammonia and carbon dioxide[J]. Journal of Lightwave Technology, 2020, 38(7): 2037-2045.
- [60] Kumar D, Chu C S. A ratiometric optical dual sensor for

- the simultaneous detection of oxygen and carbon dioxide [J]. *Sensors*, 2021, 21(12): 4057.
- [61] Yan Y Y, Li Y F, Wang J, et al. A carbon dioxide responsive fluorescent system based on micellar transformation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128457.
- [62] Hromadka J, Tokay B, Correia R, et al. Carbon dioxide measurements using long period grating optical fibre sensor coated with metal organic framework HKUST-1 [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 2483-2494.
- [63] Tang Y L, Chen J M, Wu H F, et al. A highly fluorescent post-modified metal organic framework probe for selective, reversible and rapid carbon dioxide detection [J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 172: 107798.
- [64] Hamer M, Lázaro-Martínez J M, Rezzano I N. Fluorescent responsive chlorophyllide-hydrogel for carbon dioxide detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237: 905-911.
- [65] Mishra R K, Vijayakumar S, Mal A, et al. Bimodal detection of carbon dioxide using fluorescent molecular aggregates[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(43): 6046-6049.
- [66] Li H J, Su X Y, Bai C H, et al. Detection of carbon dioxide with a novel HPTS/NiFe-LDH nanocomposite [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 225: 109-114.
- [67] Chocarro-Ruiz B, Pérez-Carvajal J, Avci C, et al. A CO<sub>2</sub> optical sensor based on self-assembled metal-organic framework nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(27): 13171-13177.
- [68] 褚宏伟, 赵圣之, 杨克建, 等. 沸石咪唑酯骨架材料制备与非线性光学特性研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(12): 1203001.
- Chu H W, Zhao S Z, Yang K J, et al. Advancement in preparation and nonlinear optical properties of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(12): 1203001.