

# 基于空芯光纤的新型化学发光传感系统

盛小夏 陈国平 石艺尉

(复旦大学电磁波信息科学教育部重点实验室, 上海 200433)

**摘要** 结合溶胶-凝胶固定酶的方法和介质膜金属空芯光纤, 提出了一种新型空芯光纤结构的化学发光传感腔。研究了将溶胶-凝胶敏感膜镀制在空芯光纤内壁的工艺, 并对此种新型传感器件的发光和导光模式进行了仿真计算, 讨论了传感腔各项参数的优化。设计和搭建了基于新型空芯光纤化学发光腔的传感系统, 对隐形眼镜液中双氧水含量的实际测量表明, 系统具有较高的检测灵敏度( $10 \mu\text{M}$ )和良好的重复性。传感系统操作简单、响应快速、可小型化, 在生化研究、环境监测以及食品工业等领域有广阔的应用前景。

**关键词** 光纤光学; 传感系统; 空芯光纤; 化学发光; 溶胶-凝胶法

**中图分类号** TN253 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0923004

## Novel Chemiluminometric Sensing System Based on Hollow Fiber

Sheng Xiaoxia Chen Guoping Shi Yiwei

(Key Laboratory for Information Science of Electromagnetic Waves, Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract** A new kind of chemiluminometric sensing cell based on hollow fiber is proposed by combining sol-gel enzyme immobilization and dielectric-coated metallic hollow fiber. The fabrication techniques for coating sol-gel sensing membrane inside the hollow fiber are studied. Transmission mode and luminescence mode of the new device are simulated, and optimization of system parameters is discussed according to the calculation results. A hollow fiber based sensing system is designed and established for detecting hydrogen peroxide concentration. And it is applied to detect the hydrogen peroxide concentration in contact-lens disinfectant solution. A high sensitivity ( $10 \mu\text{M}$ ) and good repeatability are achieved. The system has potentiality in biochemical research, environmental protection and food industry, owing to its easy operation, rapid response and miniaturization.

**Key words** fiber optics; sensing system; hollow fibers; chemiluminescence; sol-gel method

**OCIS codes** 230.7370; 260.1560; 280.4788

## 1 引言

化学发光(CL)是物质在进行化学反应过程中伴随的一种光辐射现象。光纤化学发光传感器具有灵敏度高、设备简单、检测快速等优点, 在生命科学、生物医药、环境科学等领域都得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。其主要是依据化学检测体系中待测物浓度与体系的化学发光强度在一定条件下呈定量线性关系的原理, 利用仪器检测化学发光强度, 从而确定待测物含量。

活性酶作为一种化学发光催化剂, 具有选择性好、催化反应条件温和、无污染等特点, 常被用于这类传感器。但天然酶稳定性差、易失活、不能重复使用, 这使得固定化酶的概念和技术得以提出和发展。溶胶-凝胶法(SG)固定化酶可以在温和的条件下进行, 能较好地保持酶的活性, 因而成为一种常用的固定化酶方法。在已经报道的固定化酶化学发光传感器中, 通常是将活性酶固定在透明的比色皿<sup>[2]</sup>、玻璃

收稿日期: 2014-05-05; 收到修改稿日期: 2014-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(61201062, 61177021)

作者简介: 盛小夏(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事空芯光纤化学发光传感方面的研究。

E-mail: 11210720073@fudan.edu.cn

导师简介: 石艺尉(1963—), 男, 教授, 主要从事光波导方面的研究。E-mail: ywshi@fudan.edu.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

管<sup>[3]</sup>或 U 型管<sup>[4]</sup>中制成传感腔,然后将反应剂导入传感腔产生化学发光,进而用检测器探测光强。由于这类传感腔的长度和结构受限,其测量灵敏度、系统光耦合效率和传输效率等很难有大的提高空间。

空芯光纤(HF)作为一种有发展前景的特种光纤,具有结构简单、易于制造、柔韧性好等优点,在红外传能方面有着重要的应用<sup>[5-8]</sup>。同时由于中空的特点,空芯光纤在传感检测方面也有着很多应用,如气体、液体浓度传感<sup>[9-13]</sup>等。传统光纤气体传感系统中的实芯光纤只是作为光传输媒介,多为非敏感元件,需要另外连接传感腔。空芯光纤则可以同时作为传感腔和光传导介质,在降低耦合损耗和提高灵敏度方面有很好的表现。

本文结合溶胶-凝胶固定化酶方法和介质膜空芯光纤,提出了一种将溶胶-凝胶敏感膜镀制在空芯光纤内壁的新型化学发光传感腔,并研究了其制备工艺。同时对此种新型器件的传输模式进行理论建模和仿真计算,讨论了各项参数对传感腔性能的影响。实验采用鲁米诺(Luminol)-过氧化氢( $H_2O_2$ )-辣根过氧化物酶(HRP)化学发光系统进行研究,进而设计和搭建了一套基于空芯光纤的  $H_2O_2$  传感系统,其对  $H_2O_2$  浓度有良好的线性响应,实现了较高的检测灵敏度( $10 \mu M$ )和良好的重复性[相对标准偏差(RSD)为 3.9%,次数  $n=5$ ]。最后对隐形眼镜液中的  $H_2O_2$  含量进行了实测,验证了系统的稳定性和实用性。

## 2 实 验

### 2.1 空芯光纤传感腔的制作

传感腔的结构设计如图 1 所示,在最外面的基管(通常选用玻璃)内壁镀有一层均匀的银膜,在银膜上镀制包埋 HRP 的多孔二氧化硅敏感膜,即可形成一个多层膜结构的空芯光纤传感腔,纤芯则为反应溶液。敏感膜的制作采用溶胶-凝胶法,是一个溶胶-凝胶液经过溶液、溶胶、凝胶的反应过程而固化,进而将酶分子通过凝胶网络进行物理包埋的过程。由于基质含有足够的水,生物酶处于水溶液的微环境中,保持了它的活性和稳定性,与它在水溶液中有相似的行为。

取内径为 1 mm 的镀银空芯光纤作为基管。储备液的制备参照文献<sup>[14]</sup>的方法,将 2.2 mL 正硅酸乙酯(TEOS)、0.7 mL 水和摩尔浓度为 0.1 mol/L 的 0.5 mL 的 HCl 溶液混合搅拌 3 h 即可,在 4 ℃ 的环境下可密闭保存约 3 d。将 1 mg HRP(酶活力不小

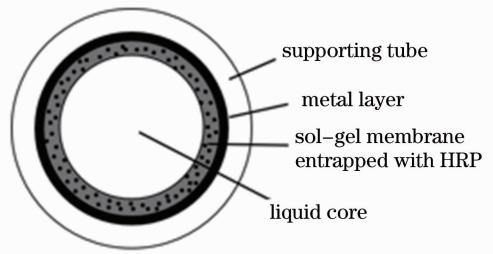


图 1 溶胶-凝胶膜空芯光纤传感腔结构示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of hollow fiber sensing cell with sol-gel membrane

于 250 U/mg, U 为酶活力国际单位,表示在特定条件下,1 min 内转化  $1 \mu mol$  底物的酶量)溶于 0.5 mL pH=6.0 的磷酸盐缓冲液(PBS)中,再与 0.5 mL 储备液充分混合后得到溶胶-凝胶液,随即进行液相镀膜。使用由下向上的浸润方式来保证光纤内壁均匀地接触溶胶-凝胶液(见图 2),液膜在室温下快速凝固成膜。使用阿贝折射仪测得溶胶-凝胶膜折射率为 1.358。蠕动泵输送速度的控制是镀膜的关键,溶液流动速度越大,膜厚越大<sup>[15]</sup>。从理论上分析,膜厚对传感腔性能有两方面影响。一方面,酶分子浓度固定的情况下,膜厚变化,则酶分子含量也变化,从化学发光反应机理上影响发光功率;另一方面,介质膜的膜厚变化,光纤传输损耗会随之变化。实验中发现,镀制完成的敏感膜如果太厚,容易开裂或整体脱落;如果太薄,则包埋的酶分子量有限且无法保护银膜。因此膜厚需要在一个合适的范围内。实验表明,采用 6.5 cm/min 的流速可以镀制出较为理想的溶胶-凝胶膜,老化后保存在水或者 PBS 缓冲液中可以保持长时间的内膜完整和 HRP

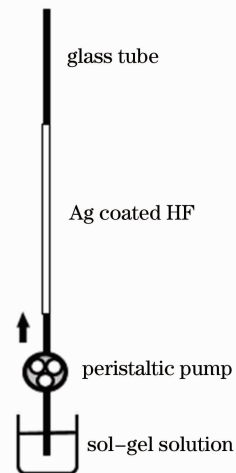


图 2 溶胶-凝胶膜空芯光纤镀膜制方法示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of the sol-gel coating method in hollow fiber

活性。

## 2.2 实验系统

搭建的基于空芯光纤的化学传感系统如图 3 所示。蠕动泵将 Luminol 和  $H_2O_2$  溶液以同速率导入传感腔，二者接触多孔溶胶-凝胶膜中的 HRP 分子，发生化学反应发出中心波长为 425 nm 的蓝光。流动的液体作为空芯光纤的内芯，同时产生并传播

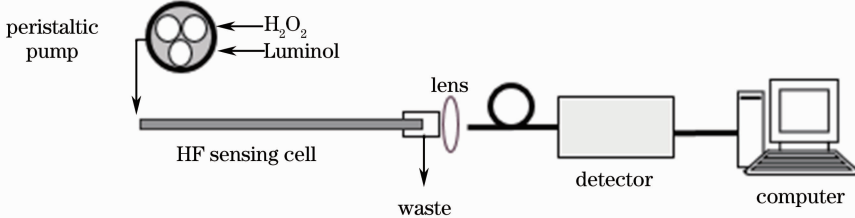


图 3 基于空芯光纤的化学传感系统

Fig. 3 Chemiluminometric sensing system based on hollow fiber

## 3 理论计算与仿真

根据目前的研究成果，射线理论可较好地应用于空芯光纤的传输特性分析<sup>[16]</sup>。在传统的模型中，空芯光纤的半径远远大于传输波长，并且光源是非相干且任意极化的，考虑到入射光的入射角较小，可认为此时入射光的损耗与以相同角度入射的子午光线的损耗相同，因此仅考虑子午光线的传输情况。然而在空芯光纤传感腔的问题上，情况发生了改变。由于溶胶-凝胶敏感膜上始终进行着化学发光反应，所以光信号不再是近似的高斯分布入射，而是位于光纤内壁上所有点的全角度辐射。因此子午线模型的模拟将不再准确，需要考虑采用非子午线，即斜光线进行建模。

考虑斜光线的情况，如图 4 所示。入射光线既不与中心轴平行，也不与中心轴相交。由于斜光线和中心轴不在一个平面内，因而斜光线每进行一次反射，平面方位就改变一次，其光路轨道是螺旋折线，与该射线相切的圆柱面称为焦散面，它在端面上的投影就是斜光线投影的内切圆。

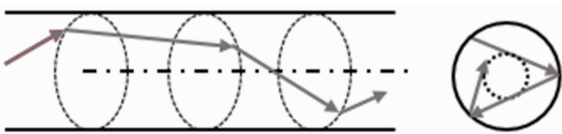


图 4 斜光线在光纤中的传输路径及端面投影

Fig. 4 Skew ray transmission path in optical fiber and projection on cross section

对于光线入射角的讨论须在三维空间中进行，如图 5 所示， $QK$  为入射的斜光线， $H$  为  $K$  在端面上

光信号。传感腔右端的接口一方面将光信号通过透明窗片传导出，经过透镜提高耦合效率后进入多模光纤(MMF)，最后导入探测器并传送到电脑进行数据处理，另一方面将液体隔绝排出，从而保持光纤中液体流动的稳定，避免耦合元件被液体污染。探测器为海洋光学公司 USB2000 型 UV-VIS 光谱仪，可测波长范围为 200~850 nm。

的投影， $T$  为  $H$  在通过  $Q$  点直径上的垂足， $OO'$  为光纤的中心轴。 $HT$  垂直于  $QT$ ， $QT$  垂直于  $KHT$  平面， $a$  为  $QO$  的长度。

$\angle QKH$  为斜光线与光纤轴夹角  $\theta$ ， $\angle KQT$  为斜光线入射角  $\varphi$ ， $\angle HQT$  为  $QH$  与  $QT$  的夹角  $\gamma$ ，称为轴倾角，它的余角为  $\beta$ 。由几何关系可得角度之间的关系：

$$\cos \varphi = \sin \theta \sin \beta, \quad (1)$$

可以计算出光线在单位长度上的光程长  $S$  和反射次数  $\eta$  为

$$S = \frac{1}{\sin \varphi}, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\tan \theta}{2a \sin \beta}. \quad (3)$$

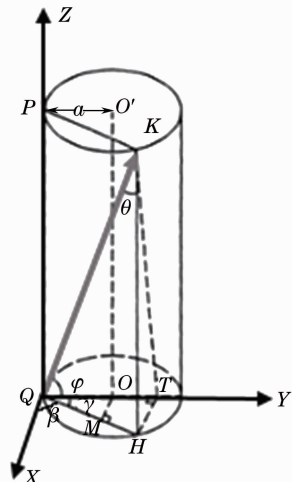


图 5 斜光线的入射角度示意图

Fig. 5 Schematic diagram of skew ray incident angle

光纤传输损耗是源于光线在光纤壁上的反射损耗,因此光经过单位长度的损耗系数 $\alpha$ 与反射次数 $\eta$ 和反射率 $R$ 有关。对于斜光线模型,这里的入射角不是 $\theta$ 而是 $\varphi$ :

$$\alpha = [1 - R(\varphi)]\eta = \frac{[1 - R(\varphi)]\tan \theta}{2a \sin \beta}, \quad (4)$$

其中平均反射率 $R$ 是一个关于入射角的函数,可以由多层膜的材料折射率计算得到<sup>[17]</sup>。由于传感腔的发光方式比较特殊,整个管壁都是光源,与一般的从一端入射的光传输不同。假设化学发光总是均匀的,以发光功率为 $P(z)$ 的单位长度的一个圆环为研究单元,如图6所示。该圆环上的敏感膜发出的化学发光经过长度 $z$ 的损耗从光纤尾端出射。

假设化学发光反应均匀,反应剂不断消耗,化学发光功率随着时间 $t$ 指数衰减,则可以得到:

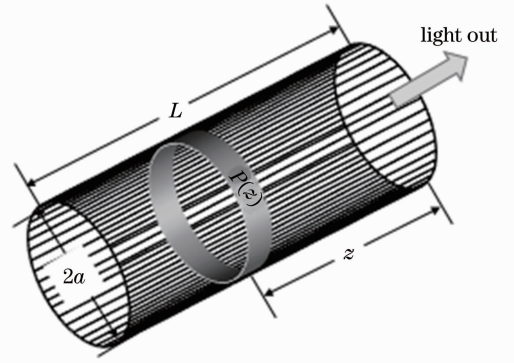


图6 传感腔传输模型示意图

Fig. 6 Transmission model of sensing cell

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{L-z}{v\tau}\right), \quad (5)$$

式中 $v$ 为液体流通速度, $\tau$ 为发光平均时间。因此出射的总光功率 $P$ 应为

$$P = \int_0^L P(z) \exp(-\alpha z) dz = \frac{P_0}{\frac{1}{v\tau} - \alpha} \left[ \exp(-\alpha L) - \exp\left(-\frac{L}{v\tau}\right) \right]. \quad (6)$$

考虑在 $v$ 足够大的情况下,可以将 $P(z)$ 近似都作为 $P_0$ 。由于将其看作在立体角 $\Omega$ 上均匀发光,单位立体角上发光功率为 $P_0/4\pi$ 。由立体几何可知有如下关系:

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi. \quad (7)$$

因此可以得到输出光功率 $P$ :

$$P = \int_0^L dz \int_{\Omega} \frac{1}{4\pi} P_0 \exp(-\alpha z) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^L dz \int_0^{\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} P_0 \exp\left\{-\frac{[1 - R(\varphi)]\tan \theta}{2a \sin \beta} z\right\} \sin \theta d\theta. \quad (8)$$

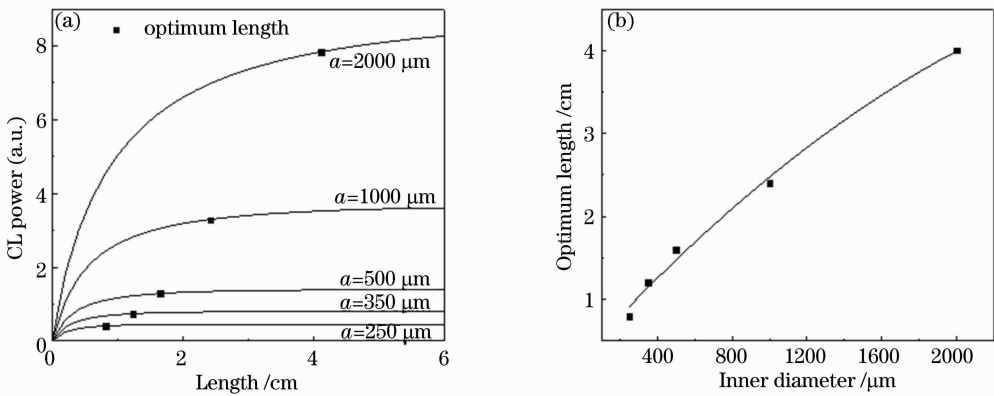


图7 (a) 不同内径下化学发光功率与光纤长度的关系; (b) 最优长度与内径的关系

Fig. 7 (a) Relationship between CL power and fiber length with different inner diameters; (b) relationship between optimum length and inner diameter

由(8)式可以计算出传感腔输出光功率与溶胶-凝胶膜折射率 $n$ 、空芯光纤长度 $L$ 和半径 $a$ 的关系,其中膜厚、酶分子浓度等参数固定。图7(a)是取折射率 $n=1.358$ 时,不同内径下光功率与长度的关

系。图8(a)是取内径 $2000 \mu\text{m}$ 时,不同折射率下光功率与长度的关系。从图7(a)和图8(a)中都可以看到,在一定长度范围内,出射光功率随着光纤长度增长而迅速增大,之后增大减缓并趋向于一个定值,

这个定值随着内径和折射率的增大而增大。这是因为长度变大时,新增的发光量一定,而增加的损耗变大,所以增加长度对输出光功率的影响将逐渐变小,直到几乎没有影响,这时前端部分的发光几乎完全损耗。另一方面,内径越大,反射次数越少,损耗也越低,因此输出光功率越大;敏感膜折射率越大,平均反射率越大,损耗也越低,所以输出光功率越大。取出射光功率达到最大值 95% 时的光纤长度为最优长度,从图 7(b) 和图 8(b) 中可以看到最优长度也

随着内径和折射率的增大而增大。最优长度的计算对于实验具有非常重要的指导意义,只要大于这个临界长度,光功率便接近于最强。实验中的传感腔采用 10 cm 长的空芯光纤,确保长度大于最优波长,也考虑了系统的易于操作特性。同时,考虑光功率随着光纤内径的增大而显著增大,以及与系统其他器件的耦合效率,综合考量下实验选择的空芯光纤内径为 2000  $\mu\text{m}$ 。

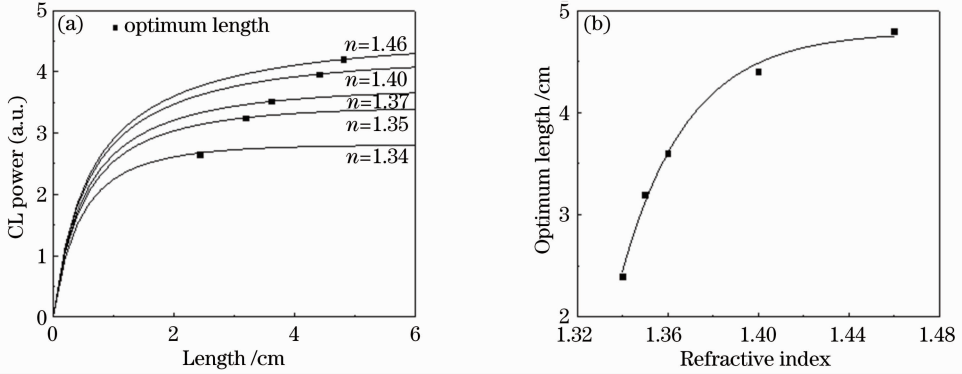


图 8 (a) 不同折射率下化学发光功率与光纤长度的关系; (b) 最优长度与折射率的关系

Fig. 8 (a) Relationship between CL power and fiber length with different refractive indexes; (b) relationship between optimum length and refractive index

由于溶胶-凝胶膜是多孔二氧化硅结构,其折射率在水和二氧化硅折射率之间(1.33~1.46),因此这个参数可以通过控制镀膜工艺来改变。取  $L=0.1$  m 时,不同内径下光功率与折射率的关系如图 9(a) 所示。可以看到随着折射率的增大,出射光功率在增大。图 9(b) 中显示,最优折射率随着内径的增大而减小。这个结果说明,多孔二氧化硅的折射率越大,即孔隙体积越小越有利。但是包埋法要求孔隙略大于酶分子的尺寸以牢固地锁住酶分子,并且

孔隙越大越有利于反应剂与酶的接触,可以提高反应效率,因此折射率也不宜过高。在  $L=0.1$  m、 $a=1000$   $\mu\text{m}$  的条件下,折射率为 1.358 时的光功率达到了最强值的 85%,同时在实验中成功地实现了 HRP 分子的包埋,因此是一个比较理想的取值。

## 4 实验结果与讨论

### 4.1 参数选择

为了在理论上进一步优化传感腔的性能,

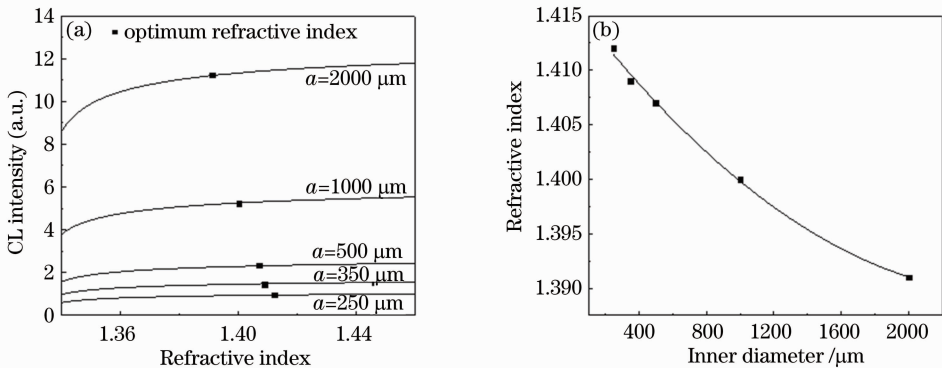


图 9 (a) 不同内径下光功率与溶胶-凝胶膜折射率的关系; (b) 最优折射率与内径的关系

Fig. 9 (a) Relationship between CL power and refractive index of sol-gel membrane with different refractive indexes; (b) relationship between optimum refractive index and inner diameter



研究了流通速度、体系 pH 值、Luminol 浓度这三项参数对输出光功率的影响。固定反应剂浓度,调节蠕动泵速率,得到一组光功率关于流速的数据如图 10 所示。光功率一开始随着速率提高而快速增大,随后增幅逐渐变小,最后趋于平缓。用(6)式对曲线进行拟合,得到拟合式为

$$P = \frac{3.46[\exp(-30.8) - \exp(-0.495v^{-1})]}{0.045v - 2.8}, \quad (9)$$

拟合曲线的相关系数为 0.99,很好地符合了理论推导。通过系数可以推导得到参数  $L = 11 \text{ cm}$ ,  $\alpha = 2.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau = 22.2 \text{ s}$ ,取值均在合理范围之内。实验选择  $2.5 \text{ cm/s}$  作为实验流通速度,以保证传感腔发光的持续性。

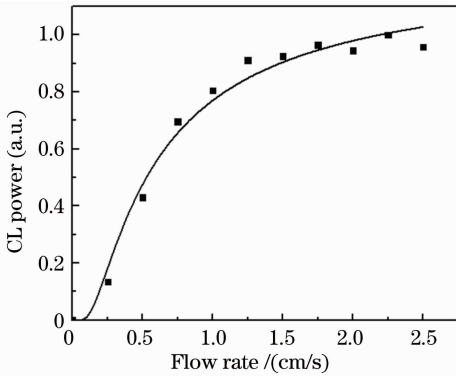


图 10 光功率与流速的关系

Fig. 10 Relationship between CL power and flow rate

系统环境的 pH 值对化学发光反应有着重要的影响,进而直接决定着系统检测的灵敏度。HRP 的活性在 pH 为 6.5~7 的条件下最好,但是  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化 Luminol 的化学发光反应却在 pH 为 10~11 的碱性介质中有最大的量子产率<sup>[4]</sup>。在保持其他试剂浓度固定的情况下,通过用 PBS 缓冲液来调节实验中混合液的 pH 值,检测了 pH 为 7~10 范围内的系统光功率输出,如图 11 所示。结果表明最佳 pH 为 8.5,在 HRP 活性和化学发光反应的最佳值之间,兼顾了二者的效率。

在 pH=8.5 的条件下,固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔浓度为  $1 \text{ mmol/L}$ ,配置从  $0.5 \sim 5 \text{ mmol/L}$  的不同浓度 Luminol 溶液,实验记录发光信号如图 12 所示。从图中可以看出,最佳的 Luminol 摩尔浓度为  $2 \sim 3 \text{ mmol/L}$ ,实验中取用  $2.5 \text{ mmol/L}$ 。

#### 4.2 过氧化氢标定

为了检验溶胶-凝胶膜空芯光纤传感腔的性能,首先使用同样尺寸的普通镀银空芯光纤和  $1 \text{ mg/mL}$

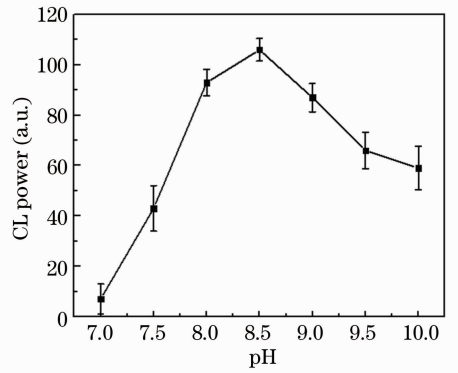


图 11 光功率与 pH 值的关系

Fig. 11 Relationship between CL power and pH

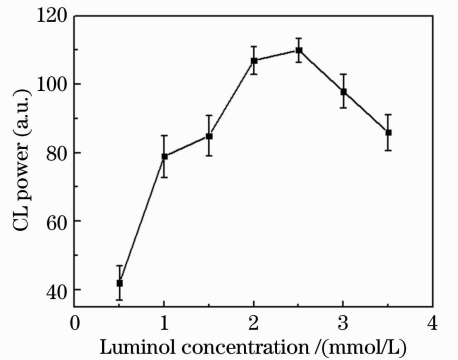


图 12 光功率与 Luminol 浓度的关系

Fig. 12 Relationship between CL power and Luminol concentration

浓度的 HRP 溶液进行传感实验。改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浓度得到一系列谱图如图 13(a)所示。用峰面积法计算不同浓度双氧水作用下的不同光功率值,将数据线性拟合后可以得到图 13(b)。拟合公式为:  $P = 0.063c - 0.056$ ,线性范围为  $1 \sim 8 \text{ mmol/L}$ 。其中  $c$  为  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度,相关系数为 0.990。对摩尔浓度为  $1 \text{ mmol/L}$  的过氧化氢溶液样品重复测量 5 次,RSD 为 6.7%。

对溶胶-凝胶膜空芯光纤传感腔进行标定实验。如图 14 所示,在  $0.01 \sim 1 \text{ mmol/L}$  的范围内,光功率和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度有着很好的线性关系。将这一段数据进行线性拟合,直线方程为:  $P = 7.985 \times 10^4 c - 0.655$ ,相关系数为 0.996。说明系统对  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的响应较好,光信号可以作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的表征量,对  $0.01 \sim 1 \text{ mmol/L}$  浓度范围内的  $\text{H}_2\text{O}_2$  能够进行检测。对摩尔浓度为  $1 \text{ mmol/L}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液(即双氧水)样品重复测量 5 次,RSD 为 3.9%,重复性较为良好。

对比两组数据的 RSD,溶胶-凝胶膜空芯光纤

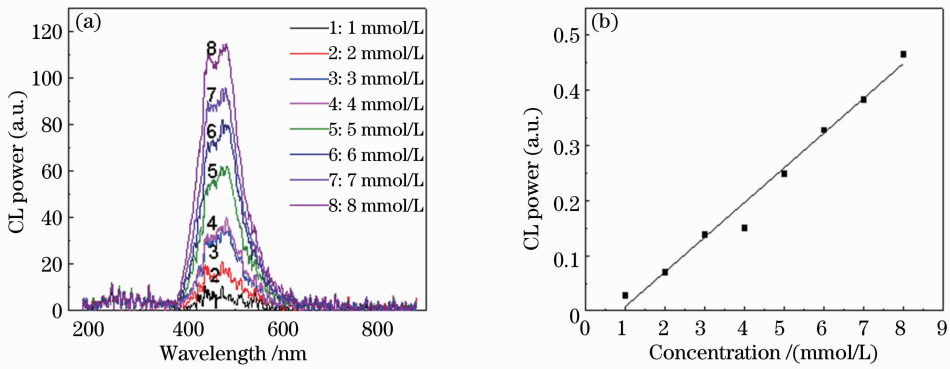


图 13 以镀银空芯光纤作为传感腔时。(a) 不同过氧化氢摩尔浓度下的化学发光光谱图；  
(b) 光功率与过氧化氢摩尔浓度的关系

Fig. 13 Using Ag coated hollow fiber as sensing cell. (a) CL spectra with various hydrogen peroxide concentrations;  
(b) relationship between CL power and hydrogen peroxide concentration

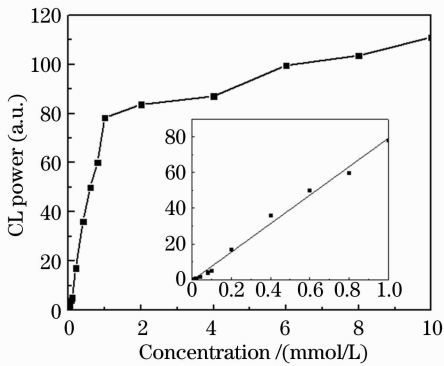


图 14 以溶胶-凝胶膜空芯光纤作为传感腔时光功率与过氧化氢摩尔浓度的关系

Fig. 14 Relationship between CL power and hydrogen peroxide concentration using hollow fiber with sol-gel membrane as sensing cell

传感腔的稳定性更好。可以推测,因为 HRP 自由态的时候与 Luminol 和  $H_2O_2$  的接触依赖于液体混合的程度,所以在流动状态下稳定性不够。而当 HRP 被固定在多孔二氧化硅膜里的时候,它每次与反应剂的接触会更稳定,因此得到的数据稳定性更高,更为精确,同时可以节约催化酶的用量。另外,  $H_2O_2$  对银膜有氧化作用,而溶胶-凝胶膜正好起到了防止腐蚀的作用,更加提高了系统的寿命。

### 4.3 隐形眼镜护理液中过氧化氢浓度的测定

双氧水作为一种强氧化剂有着很好地消毒杀菌

作用,常被用作医用消毒剂和隐形眼镜护理液。使用这种护理液时,需要将隐形眼镜片和中和环一起浸入,待  $H_2O_2$  被完全中和后方可佩戴眼镜。

使用传感系统对某市售护理液的中和过程进行检测,在 3~9 h 的时间里每隔半小时采样一次,测量到的  $H_2O_2$  浓度与中和反应时间的关系如图 15 所示。6 h 以后,  $H_2O_2$  浓度降低至一个较低的值,说明中和反应完成,消毒结束。

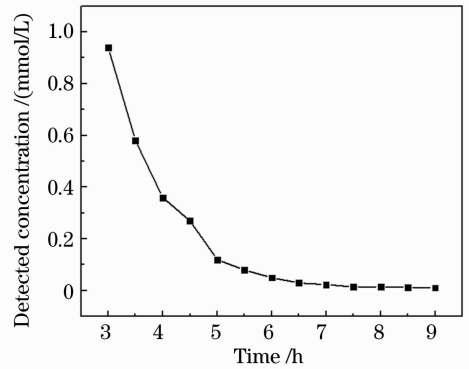


图 15  $H_2O_2$  浓度与中和反应时间关系

Fig. 15 Relationship between detected  $H_2O_2$  concentration and neutralization reaction time

为了验证测量结果的精确度,选取几组数据测量 3 次并且进行了回收实验,结果如表 1 所示。

表 1 隐形眼镜护理液中  $H_2O_2$  浓度分析

Table 1 Analysis of  $H_2O_2$  concentration in contact-lens disinfectant

Sample	Detected / (mmol/L)	RSD / %	Added / (mmol/L)	Found / (mmol/L)	Recovery / %	RSD / %
3h	0.942	±2.1	1.000	1.041	104.1	±2.1
5h	0.127	±3.2	0.100	0.954	95.4	3.2
7h	0.023	±5.5	0.020	0.018	90.0	5.5

## 5 结 论

基于空芯光纤提出了一个新型的溶胶-凝胶化学传感腔,使用液相镀膜法完成了制备,其性能在3个月内保持良好。同时建立了光学模型,并对传感腔内的光传播进行了分析,理论上推导出输出光功率公式,并通过理论和实验对传感系统的各项参数进行优化。对最优参数下的器件进行了系统响应研究,得到了一条在0.01~1 mmol/L范围内关于 $H_2O_2$ 浓度的标定曲线,将双氧水隐形眼镜护理液作为实测样品,测定了其中和反应过程的浓度变化,同时对结果做了回收验证。结果证明,本系统具有响应快速、检测精确度高和可重复性好等优点,可以方便测出未知 $H_2O_2$ 样品的浓度。由于传统的固定化酶传感腔多为透明材质,不利于化学发光的收集与传导,本文提出的新型传感腔利用空芯光纤的中空特性将流通池和传导光纤合二为一,提高了化学发光收集效率,并且进一步集成了系统,利于设备小型化,开拓了空芯光纤新的传感应用方向。

## 参 考 文 献

- 1 D J Monk, D R Walt. Optical fiber-based biosensors [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 379(7-8): 931-945.
- 2 A N Diaz, M C R Peinado, M C T Minguez. Sol-gel horseradish peroxidase biosensor for hydrogen peroxide detection by chemiluminescence [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 363(2-3): 221-227.
- 3 W Qin, Z J Zhang, B X Li, *et al.*. Chemiluminescence flow-sensing system for hydrogen peroxide with immobilized reagents [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 372(3): 357-363.
- 4 B X Li, Z J Zhang, Y Jin. Chemiluminescence flow biosensor for hydrogen peroxide with immobilized reagents [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 72(2): 115-119.
- 5 Zhu Xiaosong, Zhou Zhiyun, Shi Yiwei. Flexible infrared hollow fiber used in endoscopic laser light delivery [J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(12): 2123-2127.  
朱晓松, 周志云, 石艺尉. 内窥镜的红外激光传输用柔性空芯光纤的研制[J]. 光学学报, 2007, 27(12): 2123-2127.
- 6 Shi Yiwei, Zhu Xiaosong, Yuji Matsuura, *et al.*. Flexible bundled hollow fiber used in the transmission of thermal infrared image [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2008, 27(1): 12-15.  
石艺尉, 朱晓松, 松浦祐司, 等. 用于红外图像传输的柔性空芯

- 光纤束[J]. 红外与毫米波学报, 2008, 27(1): 12-15.
- 7 Zeng Xuan, Liu Binghong, Shi Yiwei, *et al.*. Fabrication of low-loss AgI/Ag hollow fibers for laser light delivery in the near infrared region [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(3): 0306001.  
曾旋, 刘炳红, 石艺尉, 等. 近红外低损耗 AgI/Ag 空芯光纤的制作[J]. 光学学报, 2013, 33(3): 0306001.
  - 8 Yu Zhuzheng, Tang Xiaoli, Wang Xinran, *et al.*. Transmission characteristics of elliptical terahertz hollow fiber with dielectric and metallic inner coatings [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(9): 0906009.  
余主正, 汤晓黎, 王欣然, 等. 介质金属膜椭圆太赫兹空芯光纤的传输特性研究[J]. 光学学报, 2013, 33(9): 0906009.
  - 9 Zhao Huaxin, Jiang Yongxiang, Luo Tianqiong, *et al.*. Hollow optical fiber sensor based on surface plasmon resonance [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(6): 0628001.  
赵华新, 蒋永翔, 罗天穷, 等. 基于表面等离子体共振原理的空芯光纤传感器[J]. 光学学报, 2012, 32(6): 0628001.
  - 10 Jiang Yongxiang, Liu Binghong, Zhu Xiaosong, *et al.*. Study of silver coated hollow-core fiber surface plasmon resonance sensor [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(2): 0223004.  
蒋永翔, 刘炳红, 朱晓松, 等. 镀银空芯光纤表面等离子体共振传感器的研究[J]. 光学学报, 2014, 34(2): 0223004.
  - 11 Tan Wei, He Yujing, Yang Conghui, *et al.*. Remote measuring system for infrared spectral features using hollow fiber probe [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2012, 31(2): 148-152.  
谭伟, 何宇婧, 杨从辉, 等. 采用中红外空芯光纤探头的特征谱遥测系统[J]. 红外与毫米波学报, 2012, 31(2): 148-152.
  - 12 Zhou Jiaqi, Lu Weijia, Sun Bangshan, *et al.*. Optimization of hollow fiber as absorption cell for gas sensing [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(2): 0222008.  
周佳琦, 陆维嘉, 孙帮山, 等. 空芯光纤气体传感气室的优化设计[J]. 光学学报, 2012, 32(2): 0222008.
  - 13 Wei Zhonghan, Sheng Xiaoxia, Liu Binghong, *et al.*. Spectroscopic sensing system for colored solutions based on metallic hollow fiber [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(7): 0706001.  
魏中晗, 盛小夏, 刘炳红, 等. 基于金属膜空芯光纤的有色溶液浓度传感系统[J]. 光学学报, 2013, 33(7): 0706001.
  - 14 J Li, K M Wang, X H Yang, *et al.*. Sol-gel horseradish peroxidase biosensor for the chemiluminescent flow determination of hydrogen peroxide [J]. Analytical Communications, 1999, 36(5): 195-197.
  - 15 C B Jing, X J Zhao, H Z Tao, *et al.*. A new method of fabricating internally sol-gel coated capillary tubes [J]. Surface and Coating Technology, 2003, 162(2-3): 228-233.
  - 16 Y Matsuura, M Saito, M Miyagi, *et al.*. Loss characteristics of circular hollow waveguides for incoherent infrared light [J]. J Opt Soc Am A, 1989, 6(3): 423-427.
  - 17 E D Palik. Handbook of Optical Constants of Solids [M]. Amsterdam: Elsevier, 1985.

栏目编辑: 王晓斌