

高灵敏复合光波导硫化氢气体传感器的研究

克迪里亚·吾麦尔¹, 姑丽各娜·买买提依明², 买买提艾沙·苏莱曼¹,
帕提曼·尼扎木¹, 阿布力孜·伊米提^{1*}

¹新疆大学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;

²喀什大学化学与环境科学学院, 新疆 喀什 844006

摘要 通过浸渍提拉法制备出 TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合光波导(OWG)元件,在其表面利用旋转甩涂法固定一层酞菁锌(ZnPc)敏感层,制备了高灵敏度的硫化氢(H₂S)复合 OWG 气体传感器。优化传感器的制备条件,当提拉机的提拉速度为 80 mm·min⁻¹、匀胶机转速为 1600 r·min⁻¹、ZnPc 的质量分数为 0.05%时,该传感器对 H₂S 气体的选择性响应最佳,可以检测到体积分数为 1×10⁻⁹ 的 H₂S 气体。此外,该传感器在一个月表现出良好的稳定性。

关键词 传感器;复合光波导;酞菁锌;TiO₂;硫化氢

中图分类号 O659.32

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.2428001

Highly-Sensitive Hydrogen-Sulfide Gas Sensor Based on Composite Optical Waveguide

Kediliya Wumaier¹, Gulgina Mamtimin², Maimaitiaisha Sulaiman¹,
Patima Nizamidin¹, Abliz Yimit^{1*}

¹ School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China;

² College of Chemistry and Environmental Science, Kashgar University, Kashgar, Xinjiang 844006, China

Abstract In this paper, a TiO₂ film/tin-diffused glass composite optical waveguide (OWG) component is prepared by the dip-coating method, and a zinc phthalocyanine (ZnPc) sensitive layer is fixed on the surface by the spin coating method to prepare a highly-sensitive hydrogen sulfide (H₂S) gas sensor based on a composite OWG. The preparation conditions of sensors is optimized. When the dip-coating speed of the dip coater is 80 mm·min⁻¹, the rotating speed of the spin coater is 1600 r·min⁻¹, and the mass fraction of the ZnPc solution is 0.05%, the sensor has the best selective response to H₂S gas and can detect the H₂S gas with a volume fraction of 1×10⁻⁹. In addition, the sensor shows good stability within one month.

Key words sensors; composite optical waveguide; zinc phthalocyanine; TiO₂; hydrogen sulfide

OCIS codes 280.4788; 230.7390; 310.2785

1 引 言

大气污染是当今社会四大环境公害之一^[1]。硫化氢(H₂S)是主要的大气污染物之一, H₂S 对人体的影响取决于其浓度;低浓度的 H₂S 可导致许多严重的健康问题,例如眼睛和喉咙损伤、记忆力衰弱、头晕以及丧失平衡感等;体积分数为 10⁻³ 及其以上的高浓度会立即导致人体死亡^[2-3]。传统的 H₂S 检

测方法主要有国标法、标准碘量法、醋酸铅试纸法、色谱法和荧光探针法等^[4-5],虽然精度高,但是设备昂贵,检测过程复杂。相比之下,传感器技术具有微型化、制备简单、灵敏和响应迅速等优点,可以实现对有毒、有害气体的快速在线监测。

在众多的 H₂S 气体传感器中,基于光学的传感器具有其他传感器无法比拟的优点^[6]。其中,基于光谱技术的光谱吸收型 H₂S 传感器是利用 H₂S 在

收稿日期: 2020-07-28; 修回日期: 2020-09-06; 录用日期: 2020-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(21765021)

* E-mail: ablizy@sina.com

中红外区的特征吸收峰来对其进行检测的。陈珂等^[7]提出了一种基于光纤放大激光光声光谱的六氟化硫(SF₆)分解组分 H₂S 气体的超高灵敏度检测方法,该方法对 H₂S 的检测极限达到 1.5×10^{-8} 。Wu 等^[8]报道了一种功率增强型石英增强光声光谱(QEPAS)传感器,可在近红外光谱区域检测痕量的 H₂S 气体。Chen 等^[9]报道了一种基于全光声光谱的高灵敏度痕量 H₂S 气体传感器,该传感器在波长 1576.29 nm 处,在 10 μs 的测量时间内达到了 3.3×10^{-8} 的检测极限。刘敏等^[10]提出了一种基于无芯-多模-无芯光纤结构的 H₂S 气体传感器,该传感器可以检测体积分数为 $0 \sim 3 \times 10^{-5}$ 的 H₂S 气体。尽管这些基于光谱技术的光谱吸收型 H₂S 传感器都显示出了对 H₂S 的超高灵敏度,但是仪器价格昂贵,操作方法专业性强。而以光波导(OWG)为代表的倏逝波型 H₂S 传感器不仅具有高的灵敏度,还具有便于集成、抗电磁干扰和体积小等优点。

倏逝波型 H₂S 传感器是基于倏逝波原理对气体进行检测^[11]。光波导通常由包层、导波层和衬底组成,其中,衬底、导波层及其上部包层的折射率分别为 n_s 、 n_f 和 n_c 。在光波导结构中, n_f 必须大于 n_c 和 n_s ,一般有 $n_f > n_s > n_c$,此时光在导波层传播过程中会产生全反射^[12]。从几何光学的角度来看,当光在两介质表面发生全反射时,光波在界面上并不是被全部反射回第一介质,而是透入第二介质很薄的一层表面(厚度约为一个波长)并发生 Goos-Hänchen 位移后再返回第一介质层,透入第二介质的光波被称为倏逝波^[13]。当玻璃光波导表面铺一层敏感试剂(敏感层)时,倏逝波也能渗透该层,敏感层与待测气体接触时会导致敏感薄膜光学特性(透射率或吸收率)以及光传输方式的改变,从而影响倏逝波的强弱,最终引起输出光强度的改变。

在玻璃 OWG 表面形成的薄膜光波导结构称为复合 OWG(图 1),复合 OWG 的概念首次在 1991 年由 Itoh 等^[14]提出。掺杂有锡离子的单层玻璃 OWG 的导波光损耗很小,但用于化学传感器时其灵敏度相对较低;复合 OWG 由涂覆在锡掺杂玻璃 OWG 上的高折射率薄膜组成,这样的设计使高折射率薄膜成为导波层,并且该导波层产生的倏逝场比锡掺杂层所产生的倏逝场强,而这种强的倏逝场是复合 OWG 化学传感器具备高灵敏度的原因所在^[15-16]。本课题组近年来一直致力于研究光波导气体传感器,例如光波导氨气^[17]、二甲苯^[18]、二氧化氮^[19]和 H₂S^[20]传感器等。其中,在已报道的光波

导 H₂S 气体传感器中,对 H₂S 的检测极限(体积分数)达到 1×10^{-12} ^[21]。

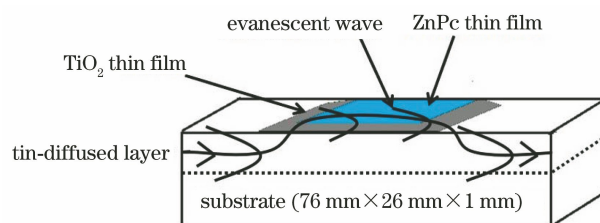


图 1 复合 OWG 结构

Fig. 1 Structure of composite OWG

TiO₂ 是一种重要的宽禁带 n 型无机半导体材料,由于具有无毒、稳定性好、折射率高(2.3~2.5)等优点,因此被广泛地应用在气体传感器领域^[22]。TiO₂ 首次在光波导领域中的应用,是 Itoh 课题组将 TiO₂ 薄膜溅射到低损耗钾离子交换玻璃光波导的表面上,开发了用于生物和化学传感器的复合光波导^[23]。接着,该课题组通过射频溅射法将 TiO₂ 薄膜沉积到钾离子交换玻璃 OWG 的表面上,再通过旋转甩涂法将溴百里酚蓝涂覆在 TiO₂ 表面,制备了高灵敏度氨气传感器^[15]。近年来,学者们也纷纷将 TiO₂ 应用于光波导气体传感器领域,例如本课题组以甲酚红和 TiO₂ 的复合薄膜为感测层,以锡掺杂的平面玻璃片为基底,制备了一种基于平面光波导的二甲基胺(DMA)传感器^[24]。杨荟奇等^[25]制备了一种基于纳米多孔 TiO₂ 与氨敏试剂溴麝香草酚蓝复合薄膜的玻璃光波导氨气传感器。

1930 年,学者们首次对酞菁类大环化合物的化学结构进行了描述,从此酞菁类大环化合物因其独特的物理和化学特性而备受关注^[26]。酞菁作为一类新型有机半导体材料,具有优异的光稳定、热稳定性和化学稳定性,是一类具有应用前景的有机气敏材料^[27]。目前,关于利用酞菁检测 H₂S 气体的研究基本是以钴和铜酞菁为气敏材料的,比如 Kumar 等^[28]报道了在室温下利用改进的柔性金(Au)-钴酞菁(CoPc)异质结薄膜对 H₂S 进行检测。Song 等^[29]利用二萘并苯并二噻吩(Ph₅T₂)对含有气体电介质的铜酞菁(CuPc)纳米线场效应晶体管进行了改性,并将其用于 H₂S 气体的检测。Wu 等^[30]制备了基于 cPcCo[四-β-羧基苯氧基酞菁钴(II)]-B(苯二酚、对氨基苯酚、对苯二胺) - aCNT(多壁碳纳米管)的硫化氢气体传感器。然而,关于以酞菁锌为气敏材料的硫化氢检测研究鲜有报道。

因此,本文利用高折射率的 TiO₂ 来制备 TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 元件,在其表面通过旋

转甩涂法固定一层酞菁锌(ZnPc)敏感材料的薄膜,制备了高灵敏度的 ZnPc 薄膜/TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器,并对其气敏性能进行了研究。

2 实验部分

2.1 TiO₂ 溶胶的制备

本文采用溶胶-凝胶法来合成 TiO₂ 的前驱溶胶。溶液 A:将 10 mL 钛酸丁酯作为反应前驱体,40 mL 无水乙醇作为溶剂,再加入 2 mL 的乙酰丙酮和 2 mL 二乙醇胺,室温下搅拌 30 min;溶液 B:将 20 mL 无水乙醇、10 mL 去离子水及 1 mL 浓盐酸加入到烧杯中。在搅拌下将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中,滴加完毕后用磁力搅拌器继续搅拌 2 h,然后在室温下陈化 48 h 得到 TiO₂ 溶胶^[31]。

2.2 光波导气体传感器的制备

传感器的制备分为两步:首先,利用浸渍-提拉镀膜的方法将 TiO₂ 溶胶固定在洗净的锡掺杂玻璃光波导元件上,再在马弗炉中 400 °C 下煅烧 2 h,自然冷却,得到 TiO₂ 薄膜/锡掺杂复合 OWG 元件。之后,以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂配制 ZnPc 溶液,再往其中添加一定量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以作成膜剂,超声分散 30 min。利用旋转-甩涂镀膜的方法将 ZnPc 溶液均匀地铺在已制备好的 TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 元件表面,得到 ZnPc 薄膜/TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体

传感器,将制成的传感器在室温下真空干燥 24 h,用于随后的气体检测。

2.3 测试气体的制备

每一种挥发性有机气体(VOCs)都采用了自然挥发法来制备:用微量注射器取挥发性有机物水溶液并置于 600 mL 标准容器中,室温下使其挥发完全。

H₂S 气体是通过硫化亚铁(FeS)和盐酸之间的化学反应来制备的:称取 0.0235 g 硫化亚铁并放入 600 mL 标准容器中,再取 1 mL 盐酸放入上述标准容器中,使二者充分反应。

在单个气体的低浓度测试实验中,利用空气稀释法得到不同浓度的 H₂S 气体,并用气体检测管来确认各气体浓度。

2.4 OWG 检测系统

自组装 OWG 气体检测系统的主要结构如图 2 所示。在气体检测过程中,流速为 30 cm³/min 的干燥空气作为载气首先流入流动池,使敏感薄膜与目标气体完全接触。一定波长的激光通过棱镜耦合法被引入到导波层,滴几滴二碘甲烷(CH₂I₂,折射率 $n=1.74$)使棱镜粘附在玻璃光波导元件的表面,然后一定波长的光通过第一棱镜进入导波层,并通过第二棱镜输出;由于反射的作用,一部分光进入敏感层,即成为倏逝波,敏感层与被测气体之间的相互作用会改变倏逝波的传播方式,这导致输出光强度的变化,该变化将被光电倍增管检测、放大并转换成电信号,再传输到计算机进行记录。

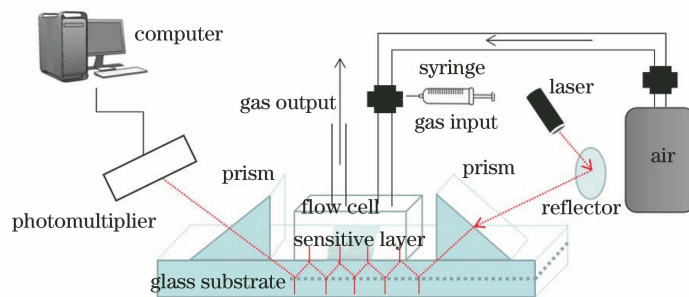


图 2 自组装光波导测试系统

Fig. 2 Self-assembled OWG testing system

2.5 检测原理

在光波导传感器中,敏感层与分析气体之间的相互作用将导致敏感薄膜的光学特性(透射率或吸收率)发生轻微变化,而这种轻微的变化都会引起输出光的显著变化^[32]:

$$I = I_0(1 - \alpha Nd_e) \quad (1)$$

式中: I 为输出光的强度; I_0 为入射光的强度; α 是敏感膜的吸光系数; N 是光波在长度为 L 的 OWG

表面上的折射次数; d_e 是光传播的真实距离。(1)式表明,当敏感层的吸光系数 α 减小时,输出光强度 I 将增大。

3 分析与讨论

3.1 TiO₂ 粉末的表征

将 TiO₂ 前驱溶胶在 80 °C 下进行干燥处理,研磨,然后在马弗炉中 400 °C 下煅烧 2 h,得到白色粉

末。利用 X-射线衍射仪对其进行了表征。表征结果中所出现的衍射峰的位置和相对强度与标准衍射卡片(No. 71-1166)的衍射数据一致,这表明已成功合成出了 TiO_2 粉末,且为锐钛矿型的 $\text{TiO}_2^{[33]}$ 。

3.2 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜的扫描电镜(SEM)表征

同一放大倍数下 ZnPc 薄膜及 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜的 SEM 图像如图 3 所示。由图 3(a)可知,利

用旋转甩涂法制备的 ZnPc 薄膜表面均匀且致密, ZnPc 分子以小颗粒形式存在且颗粒平均粒径为 10 nm。由图 3(b)可知,本文制备的 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜表面出现了不规则且大小不一的空穴,这是由于制备的 TiO_2 为多孔 TiO_2 , ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜中的 TiO_2 薄膜仍是多孔结构,而这种多孔结构有利于敏感薄膜与气体分子之间发生相互作用。

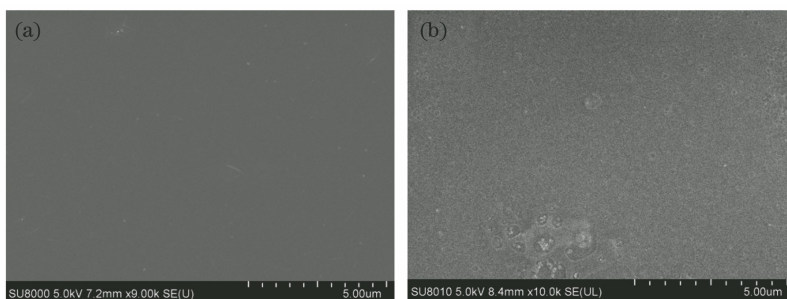


图 3 薄膜的 SEM 图像。(a) ZnPc 薄膜;(b) ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜

Fig. 3 SEM images of thin films. (a) ZnPc thin film; (b) ZnPc thin film/ TiO_2 thin film

3.3 传感器的光学气敏性能研究

3.3.1 OWG 测试系统光源的选择

在 OWG 测试系统中,选择适宜波长的激光作为检测光源可以提高检测灵敏度和选择性。因此,为了考察敏感薄膜的选择性进而确定 OWG 测试系统的光源,利用紫外-可见分光光度计检测了 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜与五种 VOCs 和 H_2S 气体接触前

后的吸光度变化,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看到,当薄膜与五种 VOCs 接触以后,薄膜吸光度的变化很小;而与 H_2S 气体接触以后,薄膜的吸光度大幅度降低且峰形发生改变,如图 4(b)所示,说明敏感薄膜对 H_2S 具有较好的选择性,而且这种趋势在 650~700 nm 范围内最为显著,因此选择了 670 nm 的半导体激光作为光波导测试系统的光源。

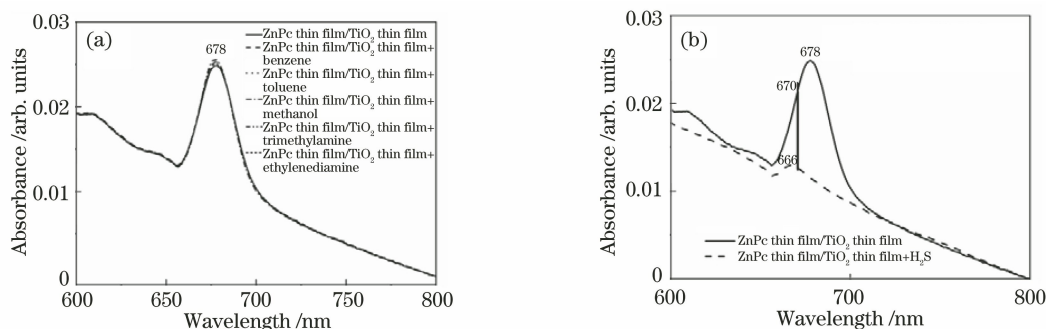


图 4 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜与多种气体接触前后的紫外-可见光谱。(a)与 VOCs 接触;(b)与 H_2S 气体接触

Fig. 4 UV-vis spectra of ZnPc thin film/ TiO_2 thin film before and after its contact with various gases.

(a) Contact with VOCs; (b) contact with H_2S gas

3.3.2 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器制备条件的优化

为了使传感器表现出最佳的气敏性能,需要对匀胶机转速、酞菁锌质量分数及提拉机的提拉速度进行筛选,具体的筛选条件如表 1 所示。筛选结果如图 5 所示,其中 ΔI 为输出光强度的变化值。在不同条件下制备的传感器都对 H_2S 具有较高的灵敏度,且当匀胶机转速为 1600 r/min、酞菁锌质量

分数为 0.05%,提拉机提拉速度为 80 mm/min 时,传感器对 H_2S 的气敏性最佳。

在最佳制备条件下制备了 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器,并对几类相同浓度(体积分数为 10^{-3})的 VOCs 和体积分数为 10^{-4} 的 H_2S 气体进行了检测,结果如图 6 所示。由图 6(a)可以看出,苯、甲苯等挥发性有机气体与传感器接触后,输出光强度的变化(响应)很小,这

表 1 传感器的制备条件

Table 1 Fabrication conditions of sensor

Dip-coating speed / (mm · min ⁻¹)	Mass fraction of ZnPc / %	Rotating speed / (r · min ⁻¹)
50	0.03	1200
80	0.05	1600
110	0.07	2000

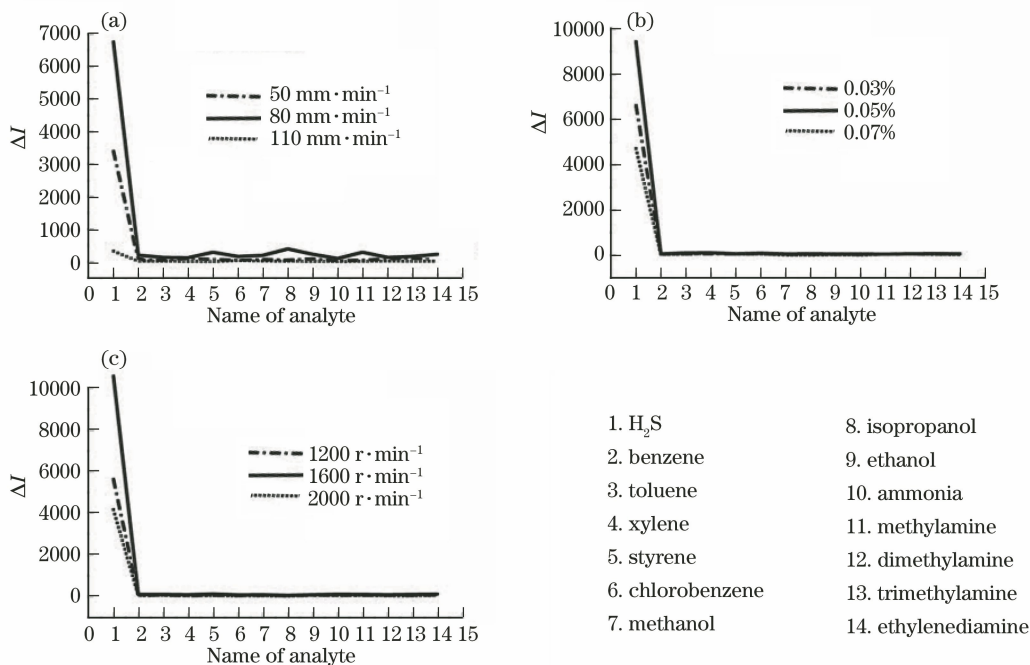


图 5 ZnPc 薄膜/TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器的制备条件的优化。

(a) 提拉机的提拉速度; (b) ZnPc 的质量分数; (c) 匀胶机转速

Fig. 5 Optimization of fabrication conditions of sensors based on ZnPc thin film/TiO₂ thin film /tin-diffused glass composite OWG. (a) Dip-coating speed of dip coater; (b) mass fraction of ZnPc; (c) rotating speed of spin coater

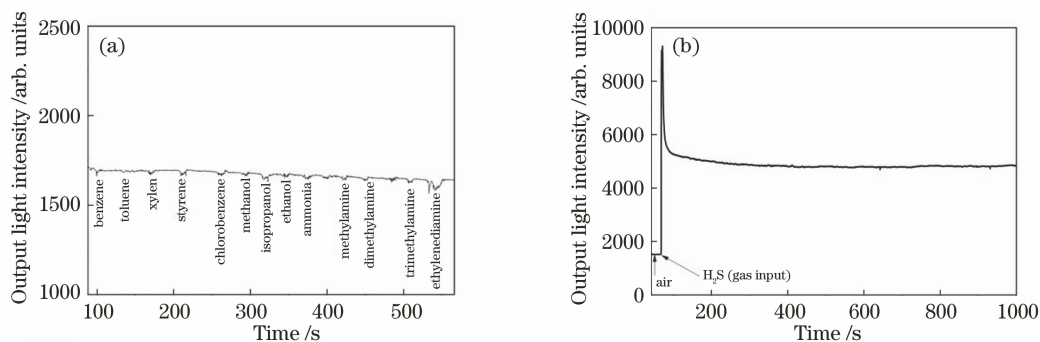


图 6 最佳条件下制备的传感器对几类气体的 OWG 响应。(a) 体积分数为 10⁻³ 的 VOCs; (b) 体积分数为 10⁻⁴ 的 H₂S

Fig. 6 OWG response of sensor fabricated under optimum conditions to various gases.

(a) VOCs with volume fraction of 10⁻³; (b) H₂S with volume fraction of 10⁻⁴

个结果与图 4 的紫外-可见分光光度计的测试结果完全一致。由图 6(b) 可以看出, 传感器与 H₂S 气体接触后, 输出光强度显著增大, 输出光强度的变化值为 7867, 且对体积分数为 10⁻⁴ 的 H₂S 气体的响应时间为 6 s, 但输出光强不能自行恢复。

3. 3. 3 ZnPc 薄膜/TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器对 H₂S 气体的低浓度测试

图 7 显示的是 ZnPc 薄膜/TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器对不同浓度的 H₂S 气体的响应图。从图 7(a)、(b) 中可以看出, 当 H₂S 气体

浓度降低时,输出光强度的变化值 ΔI 减小,且传感器最低可以检测到体积分数为 1×10^{-9} 的 H_2S 气体。除此之外,从图 7(b)中可以看到,当传感器与较大浓度(体积分数 $\geq 10^{-6}$) H_2S 气体接触时,响应值恢复较慢,因此利用质量分数为 99.5% 乙二胺水

溶液的饱和蒸汽来加速其恢复。由图 7(c)可知,在体积分数 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5}$ 范围内,输出光强度的变化值 ΔI 与 H_2S 气体的体积分数 H 之间存在一定的线性关系: $\Delta I = 595.2H + 5316.2$, 相关系数为 0.9732。

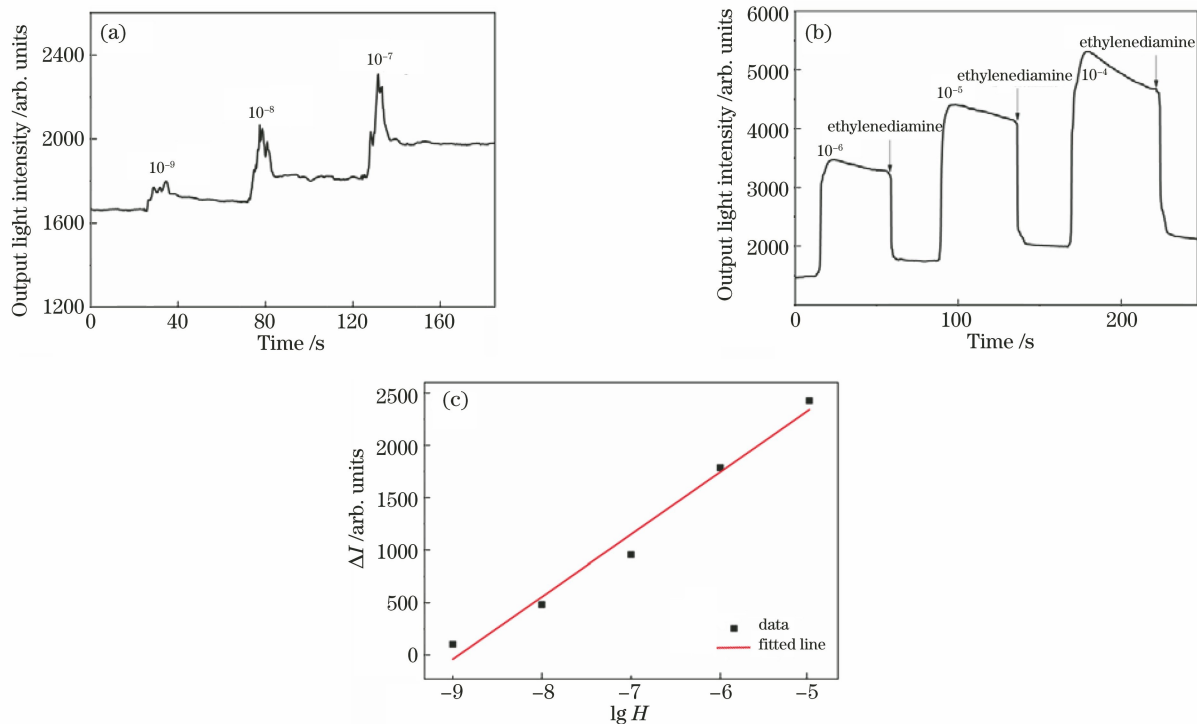


图 7 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器对不同浓度的 H_2S 气体的响应。(a) H_2S 气体体积分数为 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 时的低浓度测试图;(b) H_2S 气体体积分数为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 时的低浓度测试图;(c)线性关系

Fig. 7 OWG response of sensors based on ZnPc thin film/ TiO_2 thin film /tin-diffused glass composite OWG to H_2S gases with different concentrations. (a) Low concentration test when H_2S volume fraction is $10^{-9} \sim 10^{-7}$; (b) low concentration test when H_2S volume fraction is $10^{-6} \sim 10^{-4}$; (c) linear relationship

3.3.4 气敏机理

通过对比图 6(b)和图 7(a)、(b)可以看出,当薄膜与高浓度 H_2S 气体接触时,输出光强度不能自行恢复;而随着 H_2S 气体浓度的降低,输出光强度的恢复程度逐渐变大,当 H_2S 气体的体积分数低至 10^{-9} 时,输出光强度基本可以完全恢复。这一现象说明:1)薄膜与高浓度(体积分数 $\geq 10^{-6}$) H_2S 气体接触时,二者之间发生了不可逆的相互作用,使得输出光强度无法自行恢复,这种不可逆的相互作用可能是质子化过程;2)薄膜与低浓度(体积分数 $\leq 10^{-7}$) H_2S 气体接触时,二者之间发生的是简单的物理吸附-脱附过程,因此输出光强度均能在短时间内恢复。

3.3.5 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器的稳定性测试

在传感器完成制备 1,7,14,21,28 d 后,通过将

其暴露于体积分数为 10^{-4} 的 H_2S 中来测量传感器的稳定性。结果如图 8 所示,在此期间,传感器的气敏性并未发生明显变化,各输出光强度值之间的相

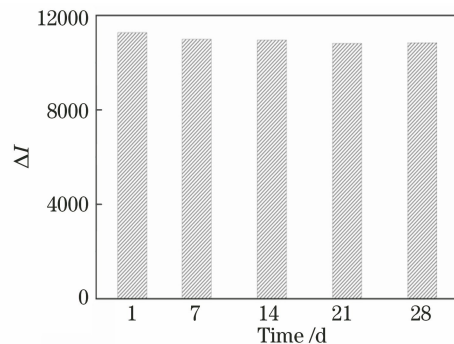


图 8 ZnPc 薄膜/ TiO_2 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器的稳定性测试

Fig. 8 Stability test of sensors based on ZnPc thin film/ TiO_2 thin film /tin-diffused glass composite OWG

对标准偏差(RSD)为 1.7%,可以推断传感器具有良好的稳定性。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法合成了 TiO₂,并利用 X-射线衍射仪对其进行了表征。制备出了 ZnPc 薄膜/TiO₂ 薄膜/锡掺杂玻璃复合 OWG 气体传感器,并在室温条件下测试了其气敏性能。实验结果表明,该传感器对 H₂S 气体具有较好的选择性响应,可以检测到体积分数为 10⁻⁹ 的 H₂S 气体。此外,传感器表现出良好的稳定性,一个月定期测试结果之间的 RSD 值为 1.7%。所制备的 ZnPc 薄膜/TiO₂ 薄膜/锡掺杂复合 OWG 气体传感器具有制备简便、可在室温下操作和灵敏度高的优点,可在室温下对痕量 H₂S 气体进行检测,为今后检测低浓度 H₂S 气体提供了一定的实验基础。

参 考 文 献

- [1] Kingsy Grace R, Manju S. A comprehensive review of wireless sensor networks based air pollution monitoring systems [J]. *Wireless Personal Communications*, 2019, 108(4): 2499-2515.
- [2] Zhang J T, Zhu Z J, Chen C M, et al. ZnO-carbon nanofibers for stable, high response, and selective H₂S sensors [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(27): 275501.
- [3] Ali F I M, Awwad F, Greish Y E, et al. Hydrogen sulfide (H₂S) gas sensor: a review [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19(7): 2394-2407.
- [4] Wu L Q, Song H J, Lü Y. Recent advances in gas sensors for hydrogen sulfide [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2018, 37(10): 1192-1198.
吴丽倩, 宋红杰, 吕弋. 硫化氢气体传感器的研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2018, 37(10): 1192-1198.
- [5] Huang B, Chen Y C, Guo Z J, et al. A new sensitive fluorescent H₂S probe based on Cu²⁺ complex [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(11): 2283-2288.
黄彬, 陈韵聪, 郭子建, 等. 一种基于铜配合物的高灵敏硫化氢荧光探针 [J]. *无机化学学报*, 2013, 29(11): 2283-2288.
- [6] Chen K, Yuan S, Gong Z F, et al. Ultra-high sensitive photoacoustic spectrometer for trace gas detection based on fiber-optic acoustic sensors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(3): 0328015.
陈珂, 袁帅, 宫振峰, 等. 基于光纤声波传感的超高灵敏度光声光谱微量气体检测 [J]. *光学学报*, 2018, 38(3): 0328015.
- [7] Chen K, Yuan S, Gong Z F, et al. High sensitive detection for SF₆ decomposition component of H₂S based on laser photoacoustic spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911012.
陈珂, 袁帅, 宫振峰, 等. 基于激光光声光谱超高灵敏度检测 SF₆ 分解组分 H₂S [J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911012.
- [8] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. Enhanced near-infrared QEPAS sensor for sub-ppm level H₂S detection by means of a fiber amplified 1582 nm DFB laser [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 221: 666-672.
- [9] Chen K, Zhang B, Liu S, et al. Parts-per-billion-level detection of hydrogen sulfide based on near-infrared all-optical photoacoustic spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 283: 1-5.
- [10] Liu M, Feng D J, Feng W L. Properties of hydrogen sulfide gas sensor based on no-core-multimode-no-core fiber structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1006007.
刘敏, 冯德玖, 冯文林. 基于无芯-多模-无芯光纤结构的硫化氢气体传感性质研究 [J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 1006007.
- [11] Wang Y Y, Dai Z Y, Tang D L. Development status of optical hydrogen sulfide gas sensor [J]. *Sensor World*, 2016, 22(9): 13-17.
王岩岩, 代志勇, 唐东林. 光学硫化氢气体传感器的研究现状及发展 [J]. *传感器世界*, 2016, 22(9): 13-17.
- [12] Liu T, Wang W Q, Liu Z Q, et al. Optical fiber sensor for mercury ion detection based on quantum dots and evanescent wave sensing [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(10): 1006008.
刘婷, 王文琪, 刘志群, 等. 基于量子点和倏逝波的汞离子检测光纤传感器 [J]. *光学学报*, 2018, 38(10): 1006008.
- [13] Shen T, Feng Y, Dai H L, et al. Measurement of magnetic field based on optical fiber evanescent wave sensor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(s1): s106003.
沈涛, 冯月, 代海龙, 等. 基于光纤倏逝波传感器的磁场检测 [J]. *光学学报*, 2015, 35(s1): s106003.
- [14] Itoh K, Madou M. Optical waveguides for surface spectroscopy: FePO₄ thin-film/K⁺-doped glass composite optical waveguide systems having tapered velocity couplers [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69(11): 7425-7429.
- [15] Yimit A, Itoh K, Murabayashi M. Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide pH sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 88(3): 239-245.

- [16] Yimit A, Rossberg A G, Amemiya T, et al. Thin film composite optical waveguides for sensor applications: a review [J]. *Talanta*, 2005, 65 (5): 1102-1109.
- [17] Tuerdi G, Nizamidin P, Kari N, et al. Optochemical properties of gas-phase protonated tetraphenylporphyrin investigated using an optical waveguide NH₃ sensor [J]. *RSC Advances*, 2018, 8 (10): 5614-5621.
- [18] Patima N, Abliz Y, Kiminori I. Synthesis and optical-electrochemical gas sensing applications of Ni-doped LiFePO₄ nano-particles [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(1): 295-301.
- [19] Abudukeremu H, Kari N, Zhang Y, et al. Highly sensitive free-base-porphyrin-based thin-film optical waveguide sensor for detection of low concentration NO₂ gas at ambient temperature [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(15): 10822-10834.
- [20] Abdukader A, Shawket A, Abliz Y. High sensitive optical waveguide sensor for detection of H₂S gas [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2007, 20 (9): 1937-1939.
阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 肖开提·阿布力孜, 阿布力孜·伊米提. 高灵敏光波导传感器检测 H₂S 气体 [J]. *传感技术学报*, 2007, 20(9): 1937-1939.
- [21] Maimaiti A, Abdurahman R, Kari N, et al. Highly sensitive optical waveguide sensor for SO₂ and H₂S detection in the parts-per-trillion regime using tetraaminophenyl porphyrin [J]. *Journal of Modern Optics*, 2020, 67(6): 507-514.
- [22] Noman M T, Ashraf M A, Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(4): 3262-3291.
- [23] Chen X M, Qing D K, Itoh K, et al. A TiO₂ film/K⁺ ion-exchanged glass composite optical waveguide and its application to a refractive index sensor [J]. *Optical Review*, 1996, 3(5): 351-355.
- [24] Kari N, Wang L, Nizamidin P, et al. Planar optical waveguide-based dimethylamine sensor with cresol red/TiO₂ composite thin film [J]. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 2020, 37(3): 601-607.
- [25] Yang H Q, Qi Z M. Optical waveguide ammonia sensor [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2011, 9(4): 16-19.
杨荟奇, 祁志美. 光波导氨敏传感器的研究 [J]. *光学与光电技术*, 2011, 9(4): 16-19.
- [26] Kluson P, Drobek M, Kalaji A, et al. Preparation, chemical modification and absorption properties of various phthalocyanines [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2009, 35(1): 103-116.
- [27] Zuo X, Wei Y D, Wu Y Q. High sensitive and selective gas sensing materials: metallophthalocyanines [J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(1): 68-76.
左霞, 韦永德, 吴谊群. 高灵敏度高选择性气敏材料: 金属酞菁配合物 [J]. *化学进展*, 2004, 16(1): 68-76.
- [28] Kumar A, Joshi N, Samanta S, et al. Room temperature detection of H₂S by flexible gold-cobalt phthalocyanine heterojunction thin films [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206: 653-662.
- [29] Song Z Q, Liu G M, Tang Q X, et al. Controllable gas selectivity at room temperature based on Ph5T2-modified CuPc nanowire field-effect transistors [J]. *Organic Electronics*, 2017, 48: 68-76.
- [30] Wu H, Chen Z M, Zhang J L, et al. Stably dispersed carbon nanotubes covalently bonded to phthalocyanine cobalt (II) for ppb-level H₂S sensing at room temperature [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2016, 4(3): 1096-1104.
- [31] Yang C X, Huang H, Huang T, et al. Preparation and superhydrophilic mechanism of porous TiO₂/SiO₂ composite thin film [J]. *Applied Chemical Industry*, 2013, 42(7): 1174-1179.
杨春晓, 黄洪, 黄涛, 等. 多孔 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜的制备及其超亲水性机理 [J]. *应用化工*, 2013, 42 (7): 1174-1179.
- [32] Sayyara K, Tajigul E, Mariya M, et al. Preparation of nitrogen dioxide optical waveguide gas sensitive element and its gas sensing properties [J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2018(11): 23-27.
赛亚尔·库西马克, 塔吉古丽·依马木买买提, 玛丽亚·马木提, 等. NO₂ 光波导气敏元件的制备及气敏性 [J]. *仪表技术与传感器*, 2018(11): 23-27.
- [33] Yang L R, Liu Z G, Zhang L, et al. Preparation and photocatalytic activity of monodisperse mesoporous TiO₂ microspheres by sol-gel method [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 44(1): 75-80.
杨立荣, 刘志刚, 张丽, 等. 单分散介孔 TiO₂ 微球的溶胶-凝胶法制备及其光催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(1): 75-80.