

## 基于金属有机骨架的水中微量乙醇光纤传感器

刘恒畅<sup>1</sup>, 张翔<sup>1</sup>, 程迪<sup>1</sup>, 陆云清<sup>1\*</sup>, 许吉<sup>1</sup>, 王瑾<sup>2\*\*</sup>, 梁忠诚<sup>1</sup><sup>1</sup>南京邮电大学电子与光学工程学院、微电子学院, 江苏 南京 210023;<sup>2</sup>南京邮电大学通信与信息工程学院, 江苏 南京 210023

**摘要** 设计并制备了一种基于金属有机骨架(MOF)的光纤传感器,该传感器包括通过无芯光纤两端熔接单模光纤所构建的单模-无芯-单模结构,以及采用原位结晶技术在无芯光纤表面生长的 ZIF-8 纳米薄膜。光信号从单模光纤耦合进无芯光纤时会激发出多种高阶模式并形成多模干涉,干涉结果对无芯光纤周围折射率的变化异常敏感。利用 ZIF-8 材料的多孔性和对乙醇分子特异性吸附能力,吸附乙醇分子后的 ZIF-8 纳米薄膜因孔隙被填充,其折射率将发生变化,改变了无芯光纤中多模干涉条件,导致其透射谱线发生偏移,从而实现水溶液中微量乙醇的检测,实验结果表明传感器最低检测乙醇体积分数可达 1%,灵敏度为  $1.3 \text{ nm} \cdot \%^{-1}$ 。该传感器结构简单,易于制备,在水中微量有机分子检测方面具有一定的应用前景。

**关键词** 传感器; 金属有机骨架; 光纤传感; 无芯光纤; 多模干涉效应

中图分类号 TN253

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2328002

## Optical Fiber Sensor for Trace Ethanol in Water Based on Metal-Organic Frameworks

Liu Hengchang<sup>1</sup>, Zhang Xiang<sup>1</sup>, Cheng Di<sup>1</sup>, Lu Yunqing<sup>1\*</sup>, Xu Ji<sup>1</sup>,  
Wang Jin<sup>2\*\*</sup>, Liang Zhongcheng<sup>1</sup><sup>1</sup>College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210023, China;<sup>2</sup>College of Telecommunications & Information Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210023, China

**Abstract** An optical fiber sensor based on metal-organic frameworks (MOFs) was designed and fabricated. It consisted of a section of no-core fibers (NCFs) spliced between two single-mode fibers (SMFs) and a ZIF-8 nanofilm coated on the surface of the NCFs with the *in-situ* crystallization. When an optical signal was coupled from SMFs into NCFs, a variety of high-order modes were excited and multimode interference took place. The interference result was exceptionally sensitive to changes in the refractive index of the environment surrounding the NCFs. The porosity of the ZIF-8 material and its specific adsorption ability for ethanol molecules were available. The adsorbed ethanol molecules filled the pores of the ZIF-8 nanofilm, which resulted in changes in the refractive index of the nanofilm and the condition for multimode interference in the NCFs. Consequently, shifts in the transmission spectrum occurred. Trace ethanol in an aqueous solution was thereby detected. The experimental results show that the sensor has a sensitivity of  $1.3 \text{ nm} \cdot \%^{-1}$  and a lower detection limit of 1% (ethanol/aqueous solution, volume fraction). The proposed optical fiber sensor, with a simple structure and being easy to prepare, can be applied to the detection of trace organic molecules in water.

**Key words** sensors; metal-organic framework; optical fiber sensing; no-core fiber; multimode interference effect

**OCIS codes** 060.2370; 280.4788; 060.2310

收稿日期: 2021-04-13; 修回日期: 2021-05-18; 录用日期: 2021-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(61575096,61775102)

通信作者: \*luyq@njupt.edu.cn; \*\*jinwang@njupt.edu.cn

## 1 引言

近年来,由于石油价格的波动和全球范围内限制温室气体排放的动力,可再生燃料的生产和应用得到了增长<sup>[1]</sup>。可再生燃料来源于储存太阳能的植物或微生物<sup>[2]</sup>,其中,乙醇作为一种可再生能源,可由蓝绿藻的光合作用产生,并通过细胞外排,以稀乙醇水溶液的形式呈现,将乙醇水溶液进一步纯化,可形成燃料级乙醇,由此可以减少二氧化碳的排放和石油的消耗<sup>[3]</sup>。自然界中稀乙醇溶液无处不在,因此,检测水溶液中少量甚至微量乙醇成为可再生燃料生产的前提。目前,溶液中乙醇体积分数的测定方法主要以气相色谱法为主,由于检测仪器成本高、操作复杂、对操作人员要求高,此方法的应用受到一定的制约<sup>[4]</sup>。2014年,Wong等<sup>[5]</sup>使用基于表面增强拉曼散射原理的纳米柱装置去检测乙醇分子;2015年,Harraz等<sup>[6]</sup>使用多孔硅电传感器去检测液体中的乙醇分子;2017年,Nagarajan等<sup>[7]</sup>使用 Borophene 纳米片分子装置吸附乙醇分子,通过电荷转移的方法监测乙醇。另外检测乙醇的方法还有化学比色法、呼出气乙醇分析、渗透压测定法等,但在稳定性、灵敏度等方面都存在不同的缺陷<sup>[8]</sup>。目前能达到的溶液中最低检测量是利用气相色谱法测量发酵酱油中体积分数为 0.5% 的乙醇<sup>[9]</sup>。

金属有机骨架(MOF)材料,是一类新型的多孔材料,其拥有超高的比表面积,可调节的孔结构,高结晶度和可设计的有机配体<sup>[10]</sup>。在众多 MOF 材料子类中,沸石咪唑酸酯骨架(ZIF)是具有沸石或类似沸石拓扑结构的一种<sup>[11]</sup>。它们因具有一些非凡的特性,例如多孔性和结构稳定性,而被广泛用于传感实验。在各种 ZIF 材料中,ZIF-8 是由锌离子和咪唑基配体形成的四面体骨架,具有方钠石拓扑结构。ZIF-8 具有疏水性、高孔隙率和高吸附能力等优势<sup>[12]</sup>,也因此被用于待测物分子的检测。例如,Wang等<sup>[13]</sup>设计了一种 Janus 纳米结构,该结构最外层的 ZIF-8 在存在水等干扰物的情况下,仍可吸附甲醛分子,达到检测室内空气质量的目的。

将 MOF 与光纤的结合,可以拓展光纤传感的应用。光纤以其体积小、重量轻、抗电磁干扰能力强的优点,被广泛用于传感检测。其传感的主要机制是基于环境变化带来的光纤传输特性改变而实现的<sup>[14-18]</sup>。而 MOF 与光纤的结合,在既满足光纤传感性能的同时,又能够实现复杂环境中某一物质的特定检测。例如,Kim等<sup>[19]</sup>将 ZIF-8 生长在一段

去除包层的单模光纤上,利用 ZIF-8 薄膜在复杂的空气环境中(例如  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  和  $CO$  气体)仅对  $CO_2$  气体有高灵敏度和高选择性而吸附  $CO_2$  气体,吸附后的 ZIF-8 薄膜发生折射率的变化,进而导致光纤中光的透射率的变化,以达到识别与检测  $CO_2$  气体的目的;Hromadka等<sup>[20]</sup>将另一种 MOF 结构 HKUST-1 薄膜生长在长周期光纤光栅上,利用 HKUST-1 吸附  $CO_2$  气体后的折射率变化来比较透射谱共振带的中心波长偏移量,从而实现对  $CO_2$  气体的传感。

采用原位结晶技术,在无芯光纤表面生长 ZIF-8 纳米薄膜,制成单模-无芯-单模(SNS)传感结构,利用 ZIF-8 的疏水性、多孔性和对乙醇分子的吸附性能<sup>[21]</sup>,结合无芯光纤中的多模干涉效应,实现了水溶液中微量乙醇的实时检测。虽然水溶液中的乙醇体积分数极小,但是,由于 ZIF-8 薄膜对乙醇分子的强吸附力,仍可捕捉并吸附水溶液中的微量乙醇分子。吸附乙醇分子后的 ZIF-8 薄膜因其孔隙被填充,折射率发生相应的改变,从而改变了无芯光纤中多模干涉的条件,导致其透射谱线发生一定程度的偏移,从而实现水溶液中微量乙醇的检测。

## 2 光纤传感器件的设计与制备

### 2.1 传感器件结构及传感原理

本文设计的光纤传感器件结构如图 1 所示。将一定长度的、剥除涂覆层后的无芯光纤(NCF)两端分别与两段单模光纤(SMF)对芯熔接,构成 SNS 传感结构。无芯光纤作为一种特殊的波导,光纤本身充当纤芯,周围环境介质充当包层构成两层圆光波导结构。SMF 中的基模光束耦合进无芯光纤时会激发出多种高阶模式的光信号  $LP_{mn}$ ,这些高阶模式之间相互干涉并发生耦合,引起光场能量的重新分布<sup>[22]</sup>,这一现象就是无芯光纤中的多模干涉效应。无芯光纤中的多模干涉对于无芯光纤周围的环境比较敏感,生长于无芯光纤的表面的 ZIF-8 薄膜对某些分子具有特异性吸附能力,吸附后的 ZIF-8 薄膜的折射率发生改变,从而能够在各种环境下实现特定分子的实时监测。

由于 NCF 与 SMF 的对芯熔接及 NCF 的中心对称性,NCF 中只有  $LP_{0m}$  模式被激发<sup>[23]</sup>。假设从 SMF 输入的光场为  $E(r, 0)$ ,NCF 中的第  $m$  阶模式的光场为  $F_m(r)$ ,根据电磁场的连续性条件,在输入端 SMF 和 NCF 连接处有<sup>[23]</sup>

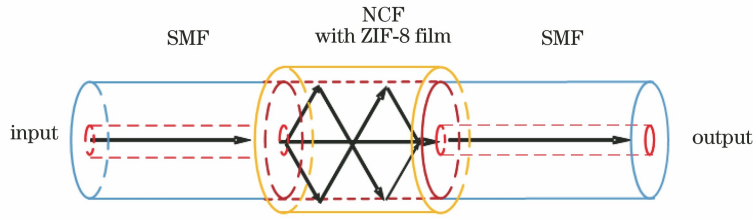


图 1 光纤传感器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the optical fiber sensor

$$E(r, 0) = \sum_{m=1}^N c_m F_m(r), \quad (1)$$

式中,  $N$  为 NCF 中存在的总模式的数目,  $c_m$  为第  $m$  阶模式的激发系数。  $c_m$  可以由(2)式得到

$$c_m = \frac{\int_0^\infty E(r, 0) F_m(r) r dr}{\int_0^\infty F_m(r) F_m(r) r dr}. \quad (2)$$

当光波在 NCF 中传播距离  $z$  后, 其光场可以表示为

$$E(r, z) = \sum_{m=1}^N c_m F_m(r) \exp(i\beta_m z), \quad (3)$$

式中,  $\beta_m$  为第  $m$  阶模式的纵向传输常数。光场从 NCF 耦合进入 SMF 后输出, 其输出端透射率可表示为

$$T = \sum_{m=1}^N c_m^2 + \sum_{i \neq j=1}^N c_i \cdot c_j \cdot \cos(\beta_i - \beta_j) \cdot L, \quad (4)$$

式中,  $L$  为 NCF 的长度。

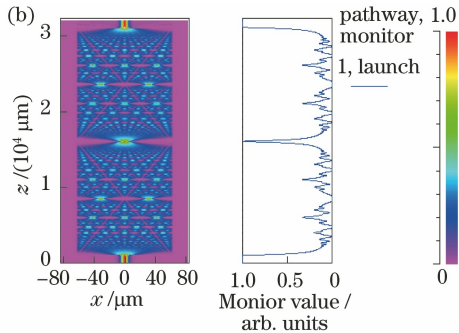
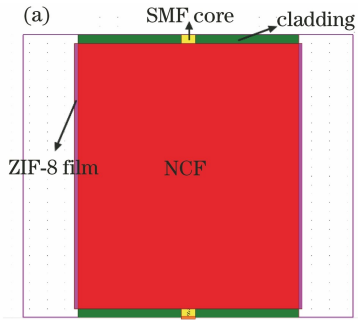


图 2 (a)生长有 ZIF-8 的 SNS 光纤结构模型; (b)无芯光纤中的光场能量分布

Fig. 2 (a) Model of the SNS fiber structure with ZIF-8 film; (b) distribution of optical field in coreless fiber

当光波信号从无芯光纤耦合进单模光纤输出时, 无芯光纤的直径和长度会影响输出功率的大小。由于无芯光纤两端需要与单模光纤对芯熔接, 而剥除涂覆层后的单模光纤直径恰好为  $125 \mu\text{m}$ , 因此, 无芯光纤的直径选择  $125 \mu\text{m}$ , 并根据直径模拟出合适的无芯光纤长度。由于多模干涉效应, 生长了 ZIF-8 薄膜的无芯光纤内的光场能量分布仍然存在

当改变传感区域的溶液体积分数时, ZIF-8 薄膜因吸附量的不同而发生不同程度地孔隙填充, 导致 ZIF-8 薄膜的折射率变化, 造成 NCF 中各阶模式的激发系数  $c$  和传播常数  $\beta$  的改变, 再由(4)式, 宽带光源发出的光每个波长下的透射率会随之改变, 最终导致输出端透射峰的移动, 利用这一现象可实现对溶液中乙醇量的检测。

### 2.2 传感器件结构参数设计

为了优化传感器件的结构参数, 借助光波导仿真软件 Rsoft 中的 BeamPROP 模块, 使用 FD-BPM 算法对所设计的光纤传感器的传输特性进行了模拟。在 Rsoft 中建立的具有 ZIF-8 薄膜的 SNS 光纤传感结构模型如图 2(a)所示, 其中, NCF 的纤芯折射率为 1.444, SMF 的纤芯折射率为 1.4642, 包层折射率为 1.4575, 外界环境的折射率为 1.34,  $x$  轴方向的栅格大小取  $0.01 \mu\text{m}$ ,  $z$  轴方向栅格大小取  $0.5 \mu\text{m}$ 。入射光波长为  $1550 \text{ nm}$  时, 无芯光纤中的光场能量分布如图 2(b)所示。

一定的周期性, 即自映像周期<sup>[24]</sup>。如果将无芯光纤的长度取为自映像距离或其整数倍, 则耦合进单模光纤的光能量会最大, 耦合效率也最高。如图 3 所示为无芯光纤直径为  $125 \mu\text{m}$ , 无芯光纤长度分别取 20、30、40 和 50 mm 时, SNS 结构内的光场能量分布。无芯光纤长度为 20、40 和 50 mm 时, 输出功率均不足 50%; 而无芯光纤为 30 mm 时, 无芯光纤中

的光耦合进单模光纤的效率最大,输出功率达到 99%。因此,无芯光纤长度为 30 mm 时,能够获得

理想的输出光能量,并且便于实验中与单模光纤的熔接,长度较为合适。

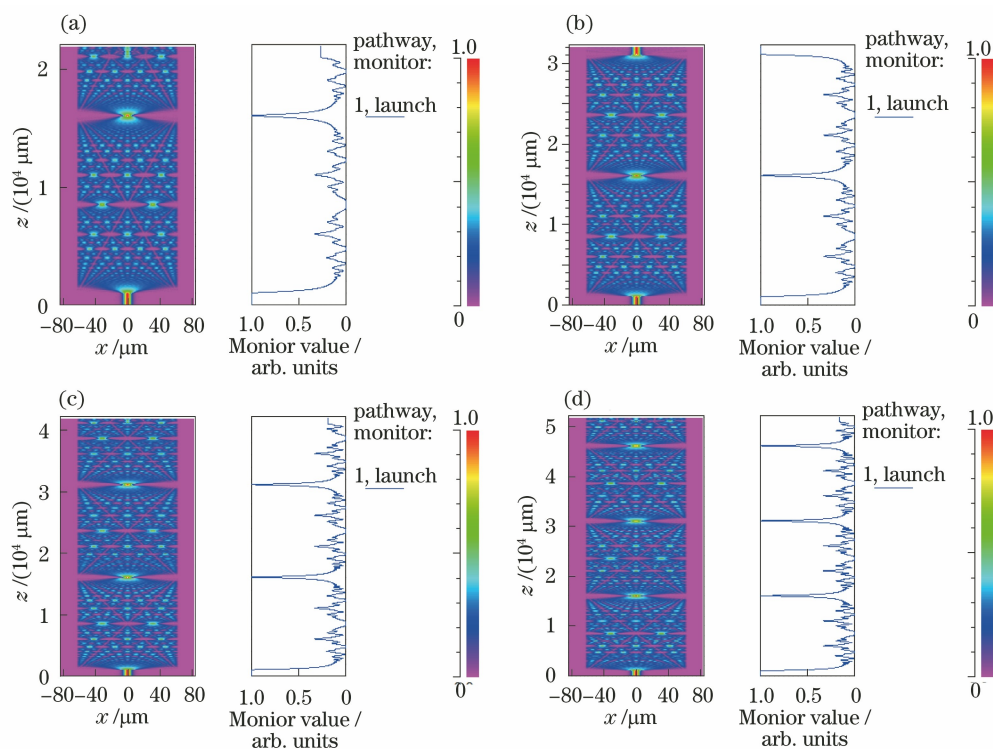


图 3 不同长度无芯光纤中的光场能量分布。(a) 20 mm; (b) 30 mm; (c) 40 mm; (d) 50 mm

Fig. 3 Energy distribution of the optical field in coreless fibers for different lengths.

(a) 20 mm; (b) 30 mm; (c) 40 mm; (d) 50 mm

传感器对水溶液中微量乙醇的检测是结合了 ZIF-8 纳米薄膜对乙醇分子的吸附性能和无芯光纤中的多模干涉效应。ZIF-8 纳米薄膜吸附乙醇分子后,因其孔隙被填充,导致折射率发生改变,从而导致传感器透射谱发生移动。因此,需要进一步分析外界环境折射率变化对 SNS 光纤结构中光场能量分布以及透射谱的影响。如图 4(a)、(b)和(c)所示为 SNS 光纤结构在外界环境折射率( $RI, n_{RI}$ )分别为 1.34、1.35 和 1.36 时无芯光纤中光场能量分布,随着外界环境折射率的增加,无芯光纤中由于多模干涉效应而产生的自映像周期逐渐增大,从而导致透射谱的透射峰发生红移,如图 4(d)所示。

### 2.3 传感器件的制备与表征

无芯光纤表面 ZIF-8 纳米薄膜采用原位结晶技术制备,制备流程如图 5 所示。首先是母液的准备,将  $12.5 \times 10^{-3}$  mol/L 的六水合硝酸锌溶于 15 mL 的甲醇溶液中,再将  $25 \times 10^{-3}$  mol/L 的 2-甲基咪唑溶于 15 mL 的甲醇溶液中,并将两溶液在培养皿中混合;其次,将剥除了涂覆层的无芯光纤固定在专门设计的模具凹槽中,以保持无芯光纤的绷紧和笔直;

再次,将混合溶液倒入模具凹槽中,使光纤浸入成膜溶液中 30 min,无芯光纤表面会逐渐生长出 ZIF-8 薄膜;最后,将光纤用甲醇洗涤并在室温下干燥。这是 ZIF-8 薄膜生长的一个完整周期。实验中使用的化学药品均为分析纯,无需进一步纯化。重复该过程可以获得相应生长周期组成的较厚的膜。5 个生长周期下得到的 ZIF-8 薄膜厚度大约 200 nm,具有较高的灵敏度<sup>[25]</sup>。

由于生长在光纤表面的 ZIF-8 薄膜厚度仅 200 nm 左右,采用了扫描电子显微镜(SEM)来评估沉积在光纤表面的膜的结构和厚度。用 HITACHI-SU8010 扫描电子显微镜以 3.0 kV 束电压扫描 ZIF-8 薄膜,以表征薄膜在光纤上的覆盖率以及膜厚度的均匀性。如图 6(a)所示为未生长 ZIF-8 薄膜时无芯光纤的截面图,图 6(b)所示为生长 ZIF-8 薄膜后的无芯光纤的截面图,通过对比,可以清晰地分辨出光纤表面生长了一层 ZIF-8 薄膜。在 500 nm 的高分辨率下进一步观察无芯光纤表面的 ZIF-8 薄膜,如图 6(c)所示,ZIF-8 薄膜的厚度大约 200 nm,且具有较好的均匀性。图 6(d)所示为

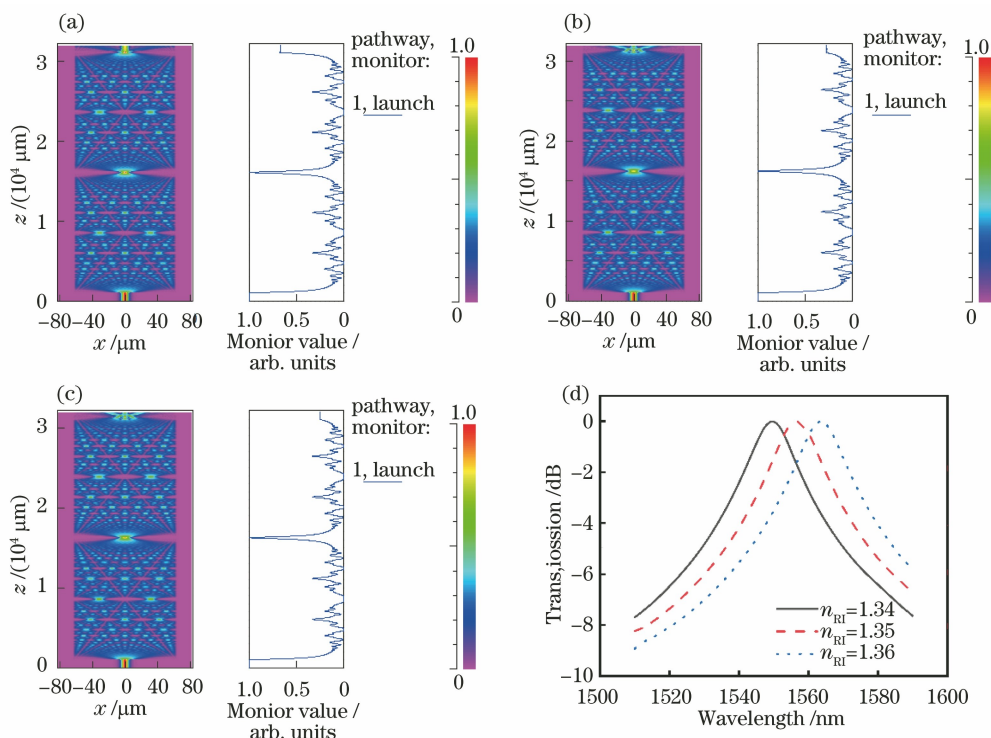


图 4 不同外界环境折射率下无芯光纤中的光场能量分布和传感器的透射谱。(a)  $n_{RI}=1.34$ ;  
(b)  $n_{RI}=1.35$ ;(c)  $n_{RI}=1.36$ ;(d)透射谱

Fig. 4 Energy distribution of the optical field in coreless fibers and transmission spectra of the sensor the for different refractive index environment. (a)  $n_{RI}=1.34$ ; (b)  $n_{RI}=1.35$ ; (c)  $n_{RI}=1.36$ ; (d) transmission spectra

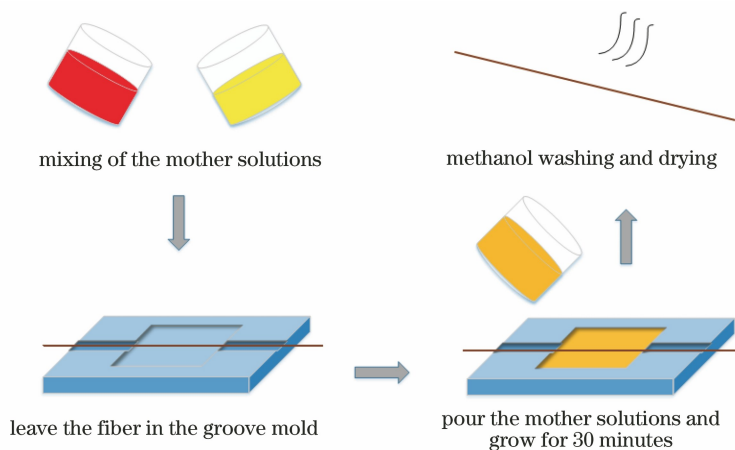


图 5 采用原位结晶技术在无芯光纤表面生长 ZIF-8 薄膜的流程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the process of growing a ZIF-8 film on the surface of a coreless fiber with *in-situ* crystallization technology

无芯光纤侧面电镜照片,可以看到无芯光纤表面生长的 ZIF-8 纳米薄膜的具有较好的致密性。因此,无芯光纤表面生长的 ZIF-8 纳米薄膜符合实验预期设计。

### 3 结果与讨论

为了测试所设计的光纤传感器的传感性能,搭

建了水中微量乙醇检测系统,如图 7 所示。将 SNS 光纤传感器浸没在待测样品中,其一端与 ASE 宽带光源(Fiberlake)相连,由光源产生的光通过传感区域后,到达另一端的光谱分析仪(横河,AQ6370D),待输出稳定后记录下透射光谱。实验均在室温 ( $25 \pm 1$ )  $^{\circ}\text{C}$  下进行,测试所用样品采用体积分数为 95% 的乙醇溶液与一定量的去离子水混合而成,在

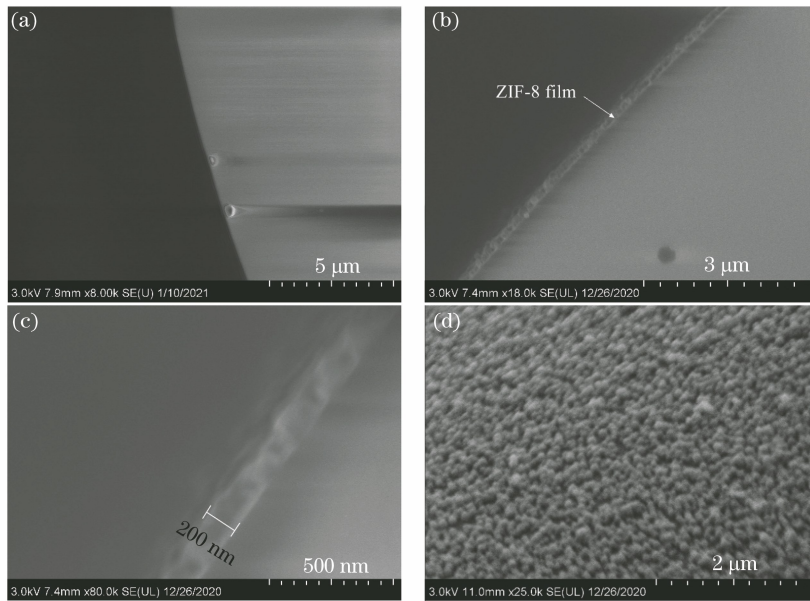


图 6 SEM 照片。(a)表面未生长 ZIF-8 薄膜时的光纤截面图;(b)表面生长 ZIF-8 薄膜后的光纤截面图;  
(c)进一步放大的光纤截面图;(d)表面生长 ZIF-8 薄膜后的光纤侧面图

Fig. 6 SEM photos. (a) Cross-sectional view of the fiber without ZIF-8 film; (b) cross-sectional view of the fiber with ZIF-8 film; (c) further enlarged cross-sectional view of the fiber; (d) side view of the fiber with ZIF-8 film

实验进行之前,需将生长有 ZIF-8 薄膜的 SNS 光纤充分干燥,实验后取出光纤传感器,需要将其在室温下静置 0.5 h,使其充分干燥,以便再次利用。

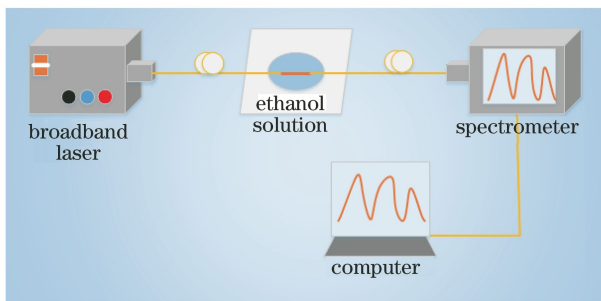


图 7 水中微量乙醇检测实验装置图

Fig. 7 Diagram of experimental device for detecting

如图 8 所示,分别为无芯光纤表面未生长 ZIF-8 薄膜的 SNS 光纤传感器与生长 ZIF-8 薄膜的传感器在去离子水溶液中和体积分数为 95% 的乙醇溶液中的透射谱,去离子水和乙醇溶液的折射率分别为 1.34、1.3611。无芯光纤中多模干涉效应对其周围介质的折射率变化比较敏感,由于去离子水和乙醇溶液折射率不同,无 ZIF-8 薄膜的传感结构的透射峰向长波长方向产生了约 7.5 nm 红移,如图 8 (a)所示。当生长了 ZIF-8 薄膜的 SNS 光纤传感器浸没在乙醇溶液中时,无芯光纤表面的 ZIF-8 薄膜能够吸附溶液中的乙醇分子,由于 ZIF-8 薄膜的孔隙被乙醇分子填充,导致其折射率的改变,使得其透

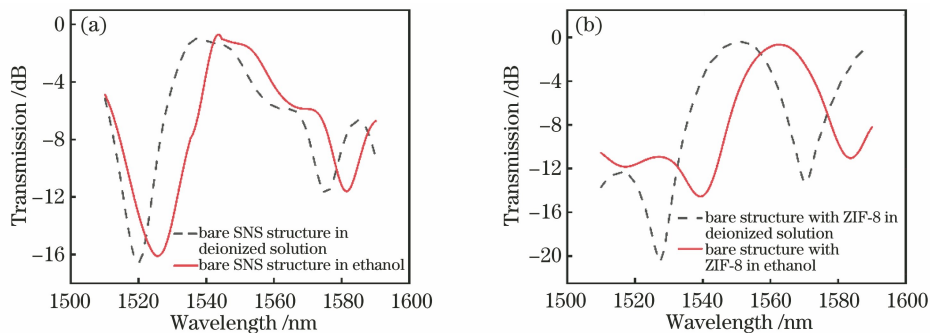


图 8 无芯光纤表面生长 ZIF 薄膜前后传感器在去离子水和乙醇溶液中的透射谱。(a)无芯光纤表面未生长 ZIF-8 薄膜时的透射谱;(b)无芯光纤表面生长 ZIF-8 薄膜后的透射谱

Fig. 8 Transmission spectra of the sensor in deionized water and ethanol solution without or with ZIF-8 film on coreless fiber surface. (a) Transmission spectra of the sensor without ZIF-8 film; (b) transmission spectra of the sensor with ZIF-8 film

射峰产生了更大的红移,大约 13 nm,如图 8(b)所示。由此可见,生长了 ZIF-8 薄膜的 SNS 光纤传感器结构具有更高的灵敏度。

为了进一步确定传感器的灵敏度,对生长有 ZIF-8 薄膜的 SNS 传感器在不同体积分数乙醇溶液中的传输情况进行了仿真和实验测试,实验和仿真结果比较吻合。由于 Rsoft 软件中缺少 ZIF-8 薄膜的折射率参数,采用原位结晶技术在硅片基底上生长了相同厚度的 ZIF-8 薄膜,采用棱镜耦合仪(SAIRON, SPA-4000)测得 ZIF-8 薄膜的折射率为 1.4734,将 ZIF-8 薄膜浸没在乙醇溶液中 10 min,测得吸附了乙醇分子后的 ZIF-8 薄膜折射率为 1.4921,仿真中模型的折射率参数使用测得的 ZIF-8 薄膜吸附乙醇前后的折射率。使用 Rsoft 中的 MOST 模块对生长有 ZIF-8 薄膜的 SNS 传感器在不同体积分数乙醇溶液中的传输情况进行了仿真,结果如图 9(a)所示,由于无芯光纤中的多模干涉效应,透射谱在 1550 nm 附近出现了透射峰,随着乙醇体积分数的增加,该透射峰不断红移。随后,配制

了体积分数为 0.8%、1%、3%、5%、10% 的乙醇水溶液样品,采用搭建的检测系统,测试了光纤传感器浸没在不同体积分数乙醇溶液中的透射谱,结果如图 9(b)所示,传感器在体积分数为 0.8% 的乙醇溶液中的透射谱与在去离子水中的透射谱基本一致,表明极微量的乙醇溶液不能引起 ZIF-8 薄膜折射率的明显变化。体积分数为 1% 与 0.8% 的乙醇溶液测试结果相比,透射谱在 1550 nm 附近的透射峰向长波长方向发生了偏移,偏移量约为 1.5 nm。继续增加乙醇溶液体积分数,透射峰产生了更大的红移,体积分数为 5% 的乙醇溶液对应的偏移量达到约 7.8 nm。体积分数 10% 乙醇溶液的测试结果与 95% 乙醇溶液的结果基本一致,表明 10% 的乙醇体积分数是传感器的最大检测限,这是由于 ZIF-8 薄膜在乙醇分子吸附过程中存在饱和值,达到饱和后 ZIF-8 薄膜的折射率将趋于一个定值。如图 9(c)所示为光纤传感器在不同体积分数乙醇样品中时光谱偏移量的仿真和实验结果对比,实验结果与仿真结果基本一致。

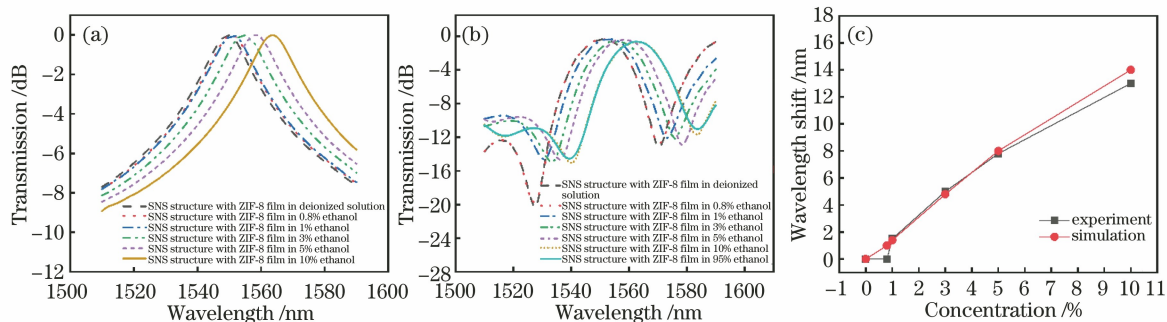


图 9 传感器在不同体积分数乙醇溶液中的传输特性。(a) 透射谱(仿真结果);  
(b)透射谱(实验结果);(c)仿真和实验结果中透射峰偏移量对比

Fig. 9 Transmission characteristics of the sensor in different volume fractions of ethanol solution. (a) Transmission spectra (simulation result); (b) transmission spectra (experimental result); (c) comparison of transmission peak offset between simulation and experimental results

传感器的响应恢复特性是衡量传感器灵敏度的另一重要指标,为了确定该光纤传感器的响应恢复特性,分别测试了体积分数为 1%、3%、5% 和 10% 的乙醇溶液中传感器的响应时间和恢复时间,测试结果如图 10 所示,传感器检测体积分数为 1% 的微量乙醇溶液的响应时间约为 1 min,恢复时间约 3 min,随着被测乙醇体积分数的增加,传感器的响应时间和恢复时间相应延长,对于检测上限,体积分数为 10% 的乙醇溶液所需响应时间约为 6 min,恢复时间约 7 min。因此,基于 ZIF-8 纳米薄膜的 SNS 光纤传感器具有较好的响应恢复特性。

实际应用中,传感器的测试结果可能会受到环境温度的影响,为了确定该光纤传感器对温度的敏感特性,选取体积分数为 10% 的乙醇溶液为测试对象,将测试样品置于温度炉内控制环境温度,分别测试了环境温度为 25 °C、30 °C、40 °C、50 °C 和 60 °C 时传感器的透射谱,测试结果如图 11 所示。随着环境温度的不断升高,透射谱的透射峰会逐渐往长波长方向偏移,这是由于 ZIF-8 纳米薄膜对乙醇分子的吸附量会随着温度的增加而增加<sup>[26]</sup>,从而引起 ZIF-8 纳米薄膜产生更大的折射率变化,传感器对温度的响应特性为 0.11 nm/°C。因此,在该光纤传

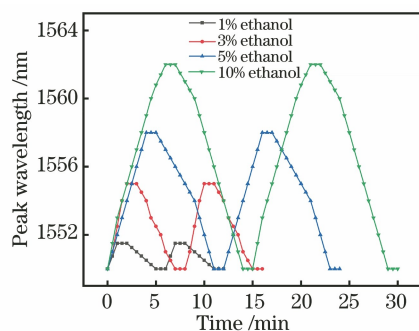


图 10 传感器在不同体积分数乙醇溶液中的响应恢复时间

Fig. 10 Response and recovery time of the sensor for different volume fractions of ethanol solution

传感器的使用过程中需要对温度进行控制,同时,也为该传感器实现乙醇体积分数和温度双参量传感提供了思路。

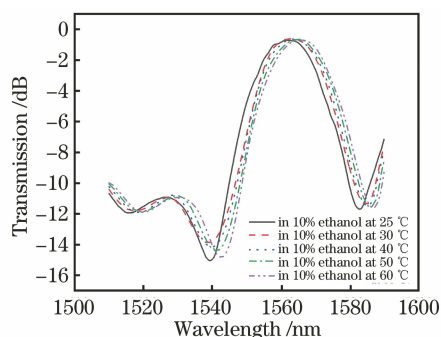


图 11 不同温度下传感器在体积分数为 10% 的乙醇溶液中的透射谱

Fig. 11 Transmission spectra of the sensor immersed in a 10% (volume fraction) ethanol solution for different temperatures

## 4 结 论

本研究设计并制备了一种基于金属有机骨架 ZIF-8 纳米薄膜的单模-无芯-单模光纤传感器,利用 ZIF-8 材料的多孔性和对乙醇分子特异性吸附能力,吸附乙醇分子后的 ZIF-8 纳米薄膜因孔隙被填充,其折射率将发生显著变化,从而改变了无芯光纤中多模干涉条件,导致其透射谱线发生偏移,实现了水溶液中微量乙醇的检测。实验和模拟结果表明随着乙醇体积分数的增加,透射谱线发生红移,该传感器对水溶液中微量乙醇的最低体积分数检测限可达 1%,灵敏度可达  $1.3 \text{ nm} \cdot \%^{-1}$ ,并拥有良好的响应恢复特性。该传感器与其他微量乙醇检测方法相比更加简单、便捷,在水中微量有机分子检测方面具有一定的应用前景。

## 参 考 文 献

[1] Turner J A. A realizable renewable energy future[J].

Science, 1999, 285(5428): 687-689.

- [2] Luo D X, Hu Z S, Choi D G, et al. Life cycle energy and greenhouse gas emissions for an ethanol production process based on blue-green algae [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (22): 8670-8677.
- [3] Zhang K, Lively R P, Dose M E, et al. Diffusion of water and ethanol in silicalite crystals synthesized in fluoride media [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 170: 259-265.
- [4] Wang L. Studies on methods for determination of ethanol and trace element content in the blood [D]. Changsha: Central South University, 2013. 汪李. 血液中乙醇及微量元素含量测定方法的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [5] Wong C L, Dinis U S, Schmidt M S, et al. Non-labeling multiplex surface enhanced Raman scattering (SERS) detection of volatile organic compounds (VOCs) [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 844: 54-60.
- [6] Harraz F A, Ismail A A, Bouzid H, et al. Electrical porous silicon sensor for detection of various organic molecules in liquid phase [J]. Physica Status Solidi (a), 2015, 212(8): 1851-1857.
- [7] Nagarajan V, Chandiramouli R. Borophene nanosheet molecular device for detection of ethanol-a first-principles study [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2017, 1105: 52-60.
- [8] Hu Y L, Wang H Y, Zhang L, et al. An improved method for determination of a small quantity of alcohol in serum with the alcohol dehydrogenase [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(1): 47-48, 106. 胡云良, 王慧燕, 张立, 等. 改良乙醇脱氢酶法测定血清中微量乙醇 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18 (1): 47-48, 106.
- [9] Mo Y H, Xue J C, Zeng X B. Application of rapid detection technology in determination of trace ethanol in soy sauce fermentation [J]. China Condiment, 2018, 43(4): 187-190, 194. 莫允焕, 薛健长, 曾小波. 快速检测技术在酱油发酵中微量乙醇含量测定的应用改进 [J]. 中国调味品, 2018, 43(4): 187-190, 194.
- [10] Li J R, Sculley J, Zhou H C, et al. Metal-organic frameworks for separations [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 869-932.
- [11] Park K S, Ni Z, Côté A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(27): 10186-10191.



- [12] Wu H, Zhou W, Yildirim T. Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(17): 5314-5315.
- [13] Wang D W, Li Z W, Zhou J, et al. Simultaneous detection and removal of formaldehyde at room temperature: Janus Au@ZnO@ZIF-8 nanoparticles [J]. *Nano-Micro Letters*, 2017, 10(1): 1-11.
- [14] Gao Q L. Research and application on single-multi-single mode fiber structure [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2009.  
高麒麟. 单模—多模—单模光纤结构的研究与应用 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009.
- [15] Han L, Shao M, Sun H N, et al. Sensing characteristics of in-fiber Michelson interferometer based on multimode interference [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170628.  
韩亮, 邵敏, 孙浩男, 等. 基于多模干涉的在线型光纤迈克耳孙干涉仪的传感特性 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170628.
- [16] Guo C Y, Wang D D, Mu C L. Progress on optical fiber sensors based on graphene/graphene oxide [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(15): 150003.  
郭晨瑜, 王豆豆, 穆长龙. 基于石墨烯/氧化石墨烯的光纤传感器研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(15): 150003.
- [17] Zhang H R, Zhou C M, Fan D, et al. Fiber cavity ring-down refractive index sensing method based on frequency-shifted interferometry [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170627.  
张浩然, 周次明, 范典, 等. 光纤频移干涉腔衰荡折射率传感方法研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170627.
- [18] Zhang Z L, Gao L, Sun Y Y, et al. Strain transfer law of distributed optical fiber sensor [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(4): 0410001.  
章征林, 高磊, 孙阳阳, 等. 分布式光纤传感器应变传递规律研究 [J]. *中国激光*, 2019, 46(4): 0410001.
- [19] Kim K J, Lu P, Culp J T, et al. Metal-organic framework thin film coated optical fiber sensors: a novel waveguide-based chemical sensing platform [J]. *ACS Sensors*, 2018, 3(2): 386-394.
- [20] 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.
- [21] Lu G, Hupp J T. Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based Fabry-Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23): 7832-7833.
- [22] Yuan H Y. Research on multi-physical monitoring technology based on no-core fiber sensing [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.  
袁慧影. 基于无芯光纤传感的多物理量监测技术研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
- [23] Chen Y F, Han Q, He Y, et al. Study of single mode-multimode-single mode refractive index sensor based on no core fiber [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(9): 0905001.  
陈耀飞, 韩群, 何洋, 等. 基于无芯光纤的单模-多模-单模折射率传感器的研究 [J]. *中国激光*, 2013, 40(9): 0905001.
- [24] Zhao Y, Jin Y X, Jin S Z. Numerical simulation of spectral transmission characteristics of single-mode-multimode-single-mode fiber structure [J]. *Journal of China University of Metrology*, 2011, 22(4): 349-355.  
赵宇, 金永兴, 金尚忠. SMS 光纤结构特性的数值模拟分析 [J]. *中国计量学院学报*, 2011, 22(4): 349-355.
- [25] Hromadka J, Tokay B, James S, et al. Optical fibre long period grating gas sensor modified with metal organic framework thin films [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 221: 891-899.
- [26] Guo F F. Research on the adsorption of ZIF-8 [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.  
郭方方. ZIF-8 吸附性能的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.