

基于离子印迹复合膜的马赫-曾德尔干涉光纤传感器及其对 Cu^{2+} 的检测应用

杨晓占^{1,2*}, 陈红亮¹, 冯文林^{1,2}

¹重庆理工大学理学院物理与能源系, 重庆 400054;

²绿色能源材料技术与系统重庆市重点实验室, 重庆 400054

摘要 提出一种基于离子印迹复合膜马赫-曾德尔干涉仪结构的 Cu^{2+} 传感器。两段三芯光纤中间熔接一段单模光纤, 在两段三芯光纤两端再分别耦合单模光纤, 构成三芯-单模-三芯的传感结构。将壳聚糖 (CS) 和聚乙烯醇 (PVA) 组成的 CS/PVA 复合膜、 Cu^{2+} 印迹复合膜和优化 Cu^{2+} 印迹复合膜分别涂覆在三芯光纤表面, 利用复合膜对于 Cu^{2+} 的特定吸附引起的三芯光纤包层相对折射率的变化, 实现对于 Cu^{2+} 浓度的精确检测。实验结果表明, 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, 涂覆 CS/PVA 复合膜、 Cu^{2+} 印迹复合膜和优化 Cu^{2+} 印迹复合膜的光纤传感器透射谱监测波谷分别发生了红移、红移和蓝移。对比分析发现, 涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜的传感器对于 Cu^{2+} 的响应最优, 其响应灵敏度为 $62.258 \text{ pm} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$, 检测限约为 $0.602 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且具有优秀的选择性和良好的 pH 稳定性。该传感器具有易制备、结构简单等优点, 在水质 Cu^{2+} 的高选择监测方面有潜在的应用价值。

关键词 光纤光学; Cu^{2+} 印迹; 壳聚糖/聚乙烯醇; 三芯光纤; 马赫-曾德尔干涉仪

中图分类号 TN253

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2406004

Mach-Zehnder Interferometric Fiber-Optic Sensor Based on Ion-Imprinted Composite Film and Its Application in Copper-Ion Detection

Yang Xiaozhan^{1,2*}, Chen Hongliang¹, Feng Wenlin^{1,2}

¹Department of Physics and Energy, College of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

²Chongqing Key Laboratory of Green Energy Materials Technology and Systems, Chongqing 400054, China

Abstract This paper proposed a copper-ion sensor with a Mach-Zehnder interferometer structure based on an ion-imprinted composite film. A section of single-mode fibers (SMFs) was spliced between two sections of three-core fibers (TCFs) and another two sections of SMFs were coupled to the ends of the two sections of the TCFs to form a TCF-SMF-TCF sensing structure. A chitosan (CS)/polyvinyl alcohol (PVA) composite film, a copper-ion-imprinted composite film, and an optimized copper-ion-imprinted composite film were coated on the surface of the TCFs, respectively. The copper-ion concentration was accurately detected according to changes in the relative refractive index of the TCF cladding caused by the specific copper-ion adsorption of the composite films. The experimental results demonstrate that as the copper-ion concentration increases, the monitored troughs in the transmission spectra of the fiber-optic sensors coated with the CS/PVA composite film, copper-ion-imprinted film, and optimized copper-ion-imprinted film exhibit red shift, red shift, and blue shift, respectively. A comparative analysis shows that the sensor coated with the optimized copper-ion-imprinted film displays the optimal response to copper ions. It has a response sensitivity of $62.258 \text{ pm} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ and a detection limit of approximately

收稿日期: 2021-05-08; 修回日期: 2021-06-03; 录用日期: 2021-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(51574054)、重庆市教委重大科技项目(KJZD-M201901102)、重庆市科技创新领军人才项目(CSTCCXLJRC201905)、广州市科技计划项目(202002030053)

通信作者: *xiaozhan0107@126.com

0.602 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, with good selectivity and high pH stability. This sensor, with the advantages of easy preparation and simple structure, has application potential for high-selectivity copper-ion detection in water.

Key words fiber optics; copper-ion imprinting; chitosan/polyvinyl alcohol; three-core fiber; Mach-Zehnder interferometer

OCIS codes 060.2370; 060.2310; 060.2300

1 引言

铜是人体必要的微量元素之一,也是最常见的造成水污染的重金属元素之一。 Cu^{2+} 还参与人体多种生理反应,不仅是各种酶的重要成分,还能促进细胞中输氧血红蛋白的形成。但人体内铜含量过高会损害细胞,造成脏器功能受损^[1],严重时会导致肝硬化、肠道癌和帕金森氏综合征^[2-3]等疾病。世界卫生组织规定饮用水中^[4] Cu^{2+} 体积分数(以下简称浓度)不能超过 2×10^{-6} ,因此水中 Cu^{2+} 浓度(用 C 表示)的高灵敏度监测非常重要。

目前 Cu^{2+} 的检测方法有原子吸收光谱法^[5-7]、电感耦合等离子体发射光谱法^[8-9]、伏安法^[10-11]、荧光光谱法^[12-14]等,这些方法都存在样品预处理时间长、过程复杂、耗时费力等问题,而光纤传感器因其灵敏度高、体积小、抗电磁干扰能力强、传感结构设计性强等优点,成为近几年重金属离子检测领域的研究热点。目前最常用的重金属离子检测器件是基于倏逝波原理的光纤传感器件,主要包括光纤光栅型传感器^[15-17]、马赫-曾德尔型光纤传感器^[18-19]和迈克耳孙型光纤传感器^[20-21]等。

将功能化复合膜与光纤结构融合是提高光纤传感器选择性和灵敏度的重要方法。壳聚糖(CS)分子上氨基氮、羟基氧具有良好的螯合作用,可与金属离子自发结合,是良好的金属离子吸附材料^[22-24]。聚乙烯醇(PVA)是一种多用途聚合物,常用作 Cu^{2+} 和铅离子吸附的核心材料。而 PVA 可溶于水,用于水中离子检测时,需与其他材料交联形成在水中稳定的复合材料。离子印迹技术因其特定的专一识别性、良好的稳定性等,在金属离子的吸附处理、分析检测和传感识别领域备受关注。Ravikumar 等^[25]设计制作了基于 CS 的离子印迹马赫-曾德尔干涉型 Ni^{2+} 离子传感器,该传感器对 Ni^{2+} 检测的灵敏度为 $0.0632\text{ nm}\cdot\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$,检测限为 $0.57\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Shrivastav 等^[26]基于表面等离子体共振和离子印迹技术制得同时测定水中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的光纤传感器,该传感器对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的检测灵敏度分别为 $8.19\times 10^4\text{ nm}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{L}$ 和 $4.07\times 10^5\text{ nm}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{L}$,检测限分别低至 $4.06\times$

$10^{-12}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8.18\times 10^{-10}\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

到目前为止,未见关于基于 CS 与 PVA 交联印迹进行 Cu^{2+} 检测的报道。本文提出一种基于聚合物交联优化 Cu^{2+} 印迹的马赫-曾德尔干涉型 Cu^{2+} 光纤传感器,并将 CS/PVA 复合膜、CS/PVA 印迹复合膜和优化印迹复合膜的传感器对 Cu^{2+} 的响应结果进行了详细的研究与讨论。

2 基本原理

实验装置如图 1 所示。其传感部分由两段三芯光纤(TCF)中间熔接一段单模光纤(SMF)构成的双马赫-曾德尔干涉结构,而两段与 TCF 熔接的标准 SMF 分别连接宽谱光源和光谱仪,从而构成光纤传感测试系统。如图 1 中插图所示,光从光源经标准 SMF1 传输进入 TCF1,一部分光在 TCF1 纤芯中传播,另一部分光进入 TCF1 的包层传输,之后又经 SMF2 会聚并继续传输,再经过 TCF2 激发 TCF2 的纤芯模式和包层模式,最后又经 SMF3 在纤芯中会聚。不同模式光的相位差不同,形成马赫-曾德尔干涉,干涉光强可表示为^[27]

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\beta, \quad (1)$$

式中: I 为总输出光强; I_1 和 I_2 分别为纤芯和包层中传输的光强; $\Delta\beta$ 为两光束相位差,可表示为^[28]

$$\Delta\beta = 2\pi(n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{high}})L/\lambda_m = 2\pi\Delta n_{\text{eff}}L/\lambda_m, \quad (2)$$

式中: L 为发生干涉的长度; λ_m 为第 m 阶入射光的波长; Δn_{eff} 为纤芯有效折射率($n_{\text{eff}}^{\text{core}}$)和包层模有效折射率($n_{\text{eff}}^{\text{high}}$)的差值。当相位差 $\Delta\beta = (2m+1)\pi$ 时,第 m 阶的波长 λ_m 可表示为

$$\lambda_m = \frac{2\Delta n_{\text{eff}}L}{2m+1}, \quad (3)$$

其第 m 阶干涉条纹中心波长漂移量 $\Delta\lambda_m$ 表示为

$$\Delta\lambda_m = \frac{2(\Delta n_{\text{eff}} + \Delta n)L}{2m+1} - \frac{2\Delta n_{\text{eff}}L}{2m+1} = \frac{2\Delta nL}{2m+1}, \quad (4)$$

式中: Δn 为纤芯和包层折射率差值的变化量。从(4)式可以看出,当干涉长度一定时,第 m 阶干涉条纹的中心波长漂移量随有效折射率的变化而变化。在通入一定浓度的 Cu^{2+} 溶液时,涂覆在光纤表面外的复合膜吸附 Cu^{2+} 以后,会引起有效折射率的变

化,从而导致第 m 阶波谷发生偏移。其中两段 TCF 长度一样,镀膜工艺也相同,能够保证镀膜后的两段 TCF 在未通入 Cu^{2+} 溶液的包层折射率相同,在测试前使 Cu^{2+} 溶液混合均匀,在测试中使两段 TCF

浸泡在 Cu^{2+} 溶液中,则能保证两段 TCF 的 Δn 相同。由(4)式可知,当干涉长度相同时,其中心干涉条纹的中心波长漂移量 $\Delta\lambda$ 与 Δn 有关,两段三芯光纤 Δn 相同时, $\Delta\lambda$ 也相同。

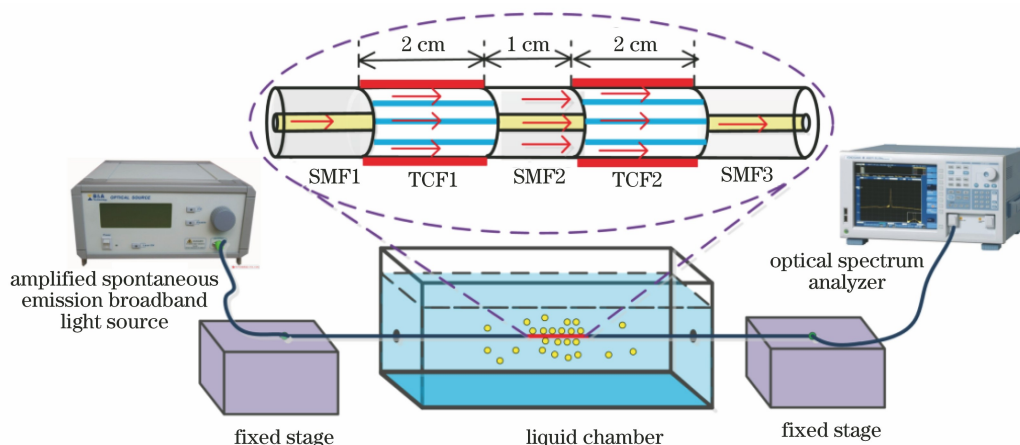


图 1 实验装置的示意图(插图是传感结构)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup (inset is sensing structure)

通过 Rsoft 计算光纤传感器的光功率传播过程,所建立的模型中,设置 SMF1 和 SMF3 的长度为 0.1 cm,TCF1 和 TCF2 的长度为 2 cm,SMF2 的长度为 1 cm,构建 SMF1-TCF1-SMF2-TCF2-SMF3 的模拟结构,图 2(a)和 2(b)为模拟光纤传感

区的 XZ 截面和 YZ 截面的光功率分布,可得在 TCF1 和 TCF2 中光的大部分能量在包层中传输,当光经过 TCF1 和 TCF2 中间的 SMF2 时,光的大部分能量在纤芯中传输。

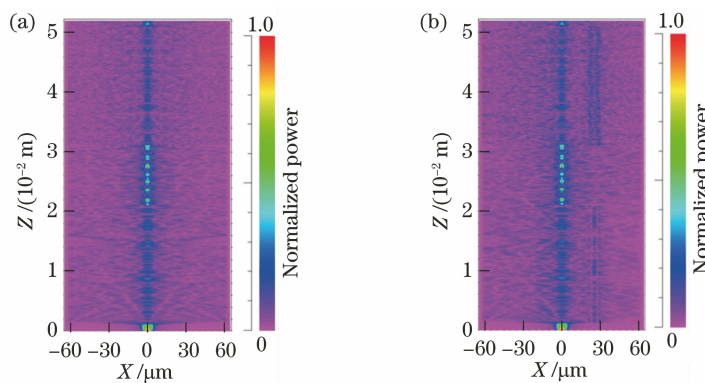


图 2 光纤传感区的 XZ 截面与 YZ 截面的光功率分布图。(a) XZ 截面;(b) YZ 截面

Fig. 2 Optical power distributions of XZ and YZ cross-sections of optical fiber sensing region. (a) XZ cross-section; (b) YZ cross-section

图 3 为光纤传感区的 XY 横截面光功率分布图。其中图 3(a)为传感器在 $Z=0.1$ cm 处横截面的光功率分布, $Z=0.1$ cm 处为 SMF1 与 TCF1 接口附近区域,可知大部分光能量在 SMF1 的纤芯中传输。图 3(b)为传感器在 $Z=0.2$ cm 处横截面光功率分布, $Z=0.2$ cm 处为光传输到距离 SMF1 与 TCF1 接口 0.1 cm 处时的横截面光功率分布图,可知光的大部分能量分布在 TCF1 的包层,少部分能

量分布在 TCF1 的三个纤芯。图 3(c)为传感器在 $Z=3.1$ cm 处横截面的光功率分布图,该处为 SMF2 与 TCF2 接口附近区域,可知大部分光能量在 SMF2 的纤芯中传输。图 3(d)为传感器在 $Z=3.165$ cm 处横截面的光功率分布,该处为光传输到距离 SMF2 与 TCF2 接口 0.065 cm 处,可知大部分光在 TCF2 的包层中传输,少部分光在 TCF2 的纤芯中传输。

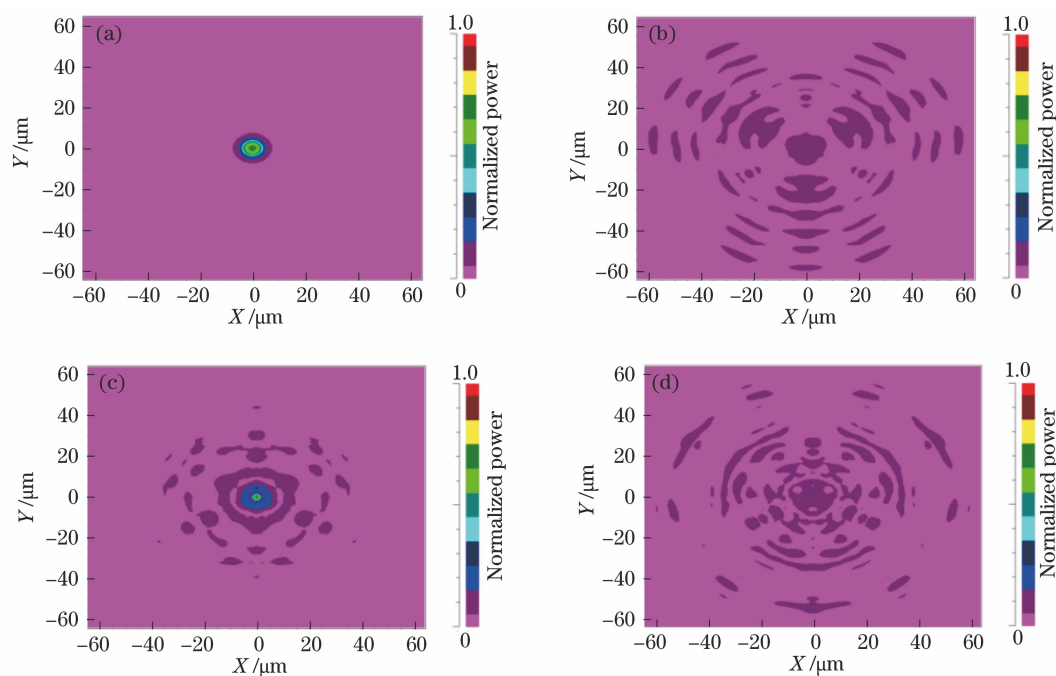


图 3 光纤传感区的 XY 横截面光功率分布图。(a) $Z=0.1$ cm 处的 XY 横截面;(b) $Z=0.2$ cm 处的 XY 横截面;
(c) $Z=3.1$ cm 处的 XY 横截面;(d) $Z=3.165$ cm 处的 XY 横截面

Fig. 3 XY cross-sectional optical power distributions of optical fiber sensing area. (a) XY cross-section at $Z=0.1$ cm;
(b) XY cross-section at $Z=0.2$ cm; (c) XY cross-section at $Z=3.1$ cm; (d) XY cross-section at $Z=3.165$ cm

3 实 验

3.1 实验材料及其设备

实验采用标准单模光纤[纤芯直径为 (10 ± 0.5) μm , 外径为 125 μm , 长飞光纤光缆], 三芯光纤(纤芯呈正三角排列, 芯径为 9 μm , 三个芯间距为 41.50 μm , 外径为 125 μm , 森辉光电)。所有试剂均为分析纯。实验采用重庆摩尔水处理设备产生的二级去离子水、多层浸渍提拉镀膜机(SYDC-100M, 上海三研科技有限公司, 中国)、宽谱光源(SC-5, 武汉安扬激光技术有限责任公司, 中国)、光谱分析仪(AQ6370D, Yokogawa, 日本), 以及全自动光纤熔接机(S178C, Furukawa, 日本)。

3.2 传感器的制作

3.2.1 涂覆 CS/PVA 复合膜光纤传感元件制作

将 0.8 g 的 CS 和 0.4 g 的 PVA 分别溶解在 20 mL 和 5 mL 的质量分数为 2% 的乙酸中, 将两者充分搅拌混合得到 CS 和 PVA 的质量比为 2:1 的均匀溶液。将两段 TCF 用乙醇和去离子水溶液冲洗干净, 并固定在两片用胶带固定的载玻片之间, 两片载玻片固定在提拉镀膜机上, 在提拉镀膜机的样品台上将其放入配制好的复合材料溶液。设置提拉镀膜机的提拉速度为 2000 $\mu\text{m/s}$, 下降速度为

2000 $\mu\text{m/s}$, 每次 TCF 段在溶液中的浸泡时间为 3 min, 再在空气中干燥 2 min, 重复以上操作 10 次。将涂覆好的复合材料光纤置于 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 0.5 h 以除去体系中留存的酸, 经去离子水洗涤后, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 环境中将复合材料光纤干燥后备用。

3.2.2 涂覆 Cu^{2+} 印迹复合膜光纤传感元件制作

以上述同样方法制得 CS 和 PVA 的质量比为 2:1 的均匀溶液后, 向溶液中逐渐滴加 5 mL 的五水硫酸铜(浓度为 1 g/L), 充分搅拌获得均匀的混合溶液。用浸渍提拉法将复合材料涂覆在两段 TCF 表面后, 分别用 NaOH 溶液和戊二醛溶液进行浸泡处理, 以除去体系中留存的酸并实现 CS 与 PVA 的交联, 然后将涂覆复合膜的光纤浸入 1 mol/L 的盐酸溶液中浸泡 2 h 以析出复合膜中的 Cu^{2+} , 即可得离子印迹的 CS/PVA 复合膜传感元件, 将其经去离子水洗涤后干燥备用。

3.2.3 涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜的光纤传感元件制作

将前述制备的涂覆 Cu^{2+} 印迹复合膜的光纤传感元件用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 2 h 以修复复合膜中被 HCl 破坏的键, 将其经去离子水充分清洗后干燥备用。

4 结果与讨论

4.1 SEM 和 FTIR 分析

图 4(a)和(b)分别为光纤表面复合膜的扫描电子显微镜(SEM)形貌图和光纤复合膜端面的 SEM 形貌图。由图 4(a)、(b)可知,光纤表面形成的是平整光滑且致密的薄膜,从图 4(b)中可测得复合膜厚度约为 333 nm。图 4(c)为 Cu^{2+} 印迹前后及优化 Cu^{2+} 印迹的傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)的光谱对比图,可见在 3279, 3441, 3437 cm^{-1} 附近可观察到优化 Cu^{2+} 印迹复合膜、 Cu^{2+} 印迹复合膜、CS/PVA 复合膜中—OH 和—NH 宽而强的拉伸振动峰^[29], 优化 Cu^{2+} 印迹复合膜在 1062 cm^{-1} 和

1714 cm^{-1} 处、 Cu^{2+} 印迹复合膜在 1082 cm^{-1} 和 1714 cm^{-1} 处、CS/PVA 复合膜在 1096 cm^{-1} 和 1736 cm^{-1} 处存在—C—O 键振动峰^[30-31], 优化 Cu^{2+} 印迹复合膜在 1645 cm^{-1} 附近存在一个明显的酰胺 I 谱带的振动特征峰^[32], Cu^{2+} 印迹复合膜和 CS/PVA 复合膜在 1634 cm^{-1} 和 1638 cm^{-1} 处存在 NH_2 变角振动峰(酰胺 II 吸收带)。三种复合膜—OH 谱带和—NH 频带的波数和峰宽发生变化, 且优化 Cu^{2+} 印迹复合膜和 Cu^{2+} 印迹复合膜在 1714 cm^{-1} 处的峰低于 CS/PVA 复合膜在 1736 cm^{-1} 处的峰, 表明 GA、PVA 和 CS 之间存在相互作用, 因此 Cu^{2+} 印迹复合膜中可能形成缩醛键(C—O—C)^[31]。

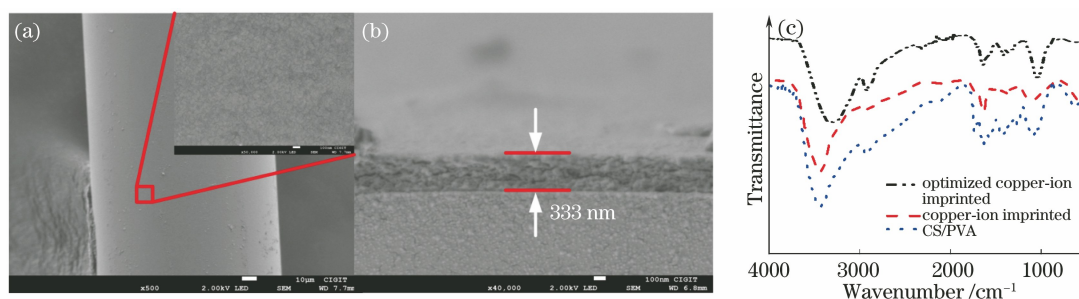


图 4 涂覆优化 Cu^{2+} 印迹膜三芯光纤的 SEM 图及复合膜的 FTIR 图。(a)三芯光纤的外表面 SEM 图(插图为三芯光纤的外表面 SEM 放大图);(b)三芯光纤的端面局部放大 SEM 图;(c)复合膜的 FTIR 图

Fig. 4 SEM images of TCF coated with optimized copper ion imprinting film and FTIR of composite film. (a) SEM image of outside surface of TCF (inset is enlarged SEM image of outside surface of TCF); (b) partially enlarged SEM image of cross section of TCF; (c) FTIR of composite film

4.2 Cu^{2+} 检测

涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜和未涂覆敏感膜的响应光谱如图 5 所示,选取的监测波长为 1650 nm 左右,从图 5 中可发现涂覆优化复合膜的监测峰的相对光强要比未涂覆敏感膜的相对光强大。根据

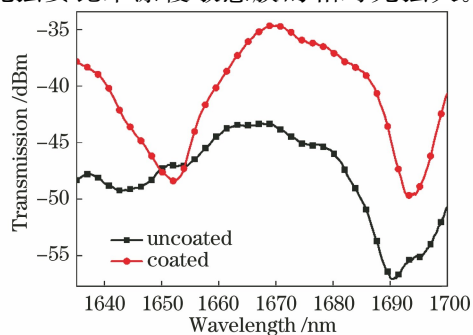


图 5 无敏感膜的传感器和涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜的传感器响应光谱

Fig. 5 Response spectra of the sensor without sensing film and with the optimized copper ion imprinted composite film

Rsoft 仿真结果,无敏感膜 TCF 中的光分布在包层,部分光散射到包层外,造成光纤内部传输光的损失;涂覆敏感膜的光纤会减少散射到光纤包层外的光,从而使监测峰的相对光强大于无敏感膜时的相对光强。

将涂覆 CS/PVA 复合膜的传感元件浸入液室中,依次通入浓度在 0~100 $\mu\text{mol/L}$ 之间的不同浓度的 Cu^{2+} 溶液。图 6(a)为涂覆 CS/PVA 复合膜的传感器的响应光谱图,随 Cu^{2+} 浓度的增加,监测波谷发生红移,移动约 2.1004 nm。图 6(b)为涂覆 CS/PVA 复合膜的传感器的相对波长移动与 Cu^{2+} 浓度对数的线性拟合曲线,拟合系数 $R^2=0.98199$ 。图 6(c)为 Cu^{2+} 印迹 CS/PVA 复合膜光纤传感器对 Cu^{2+} 的响应光谱图,结果发现在 0~100 $\mu\text{mol/L}$ Cu^{2+} 浓度范围内,监测波谷发生红移,共移动 4.0005 nm。图 6(d)为 Cu^{2+} 印迹复合膜光纤传感器与 Cu^{2+} 浓度对数的线性拟合曲线图,可以发现两者具有良好的线性关系,拟合参数 $R^2=0.95972$ 。

图 6(e)为优化 Cu^{2+} 印迹复合膜光纤传感器对于 Cu^{2+} 的响应光谱图。可见,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,监测波谷蓝移,共移动了约 6.2258 nm。相对波谷波长移动与对应浓度对数的线性拟合曲线如图 6(f)所示,可以看出两参数间满足良好的线性关系 ($R^2=0.96029$)。涂覆 CS/PVA 复合膜和 Cu^{2+} 印

迹复合膜在吸附 Cu^{2+} 以后,会使 TCF 包层外面复合膜的有效折射率减小,纤芯和包层折射率差值的变化量(Δn)增加,由(4)式可推知波谷的红移结果。涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜吸附 Cu^{2+} 以后,会使复合膜的有效折射率增加,导致折射率差值的变化量(Δn)减小,波谷发生蓝移。

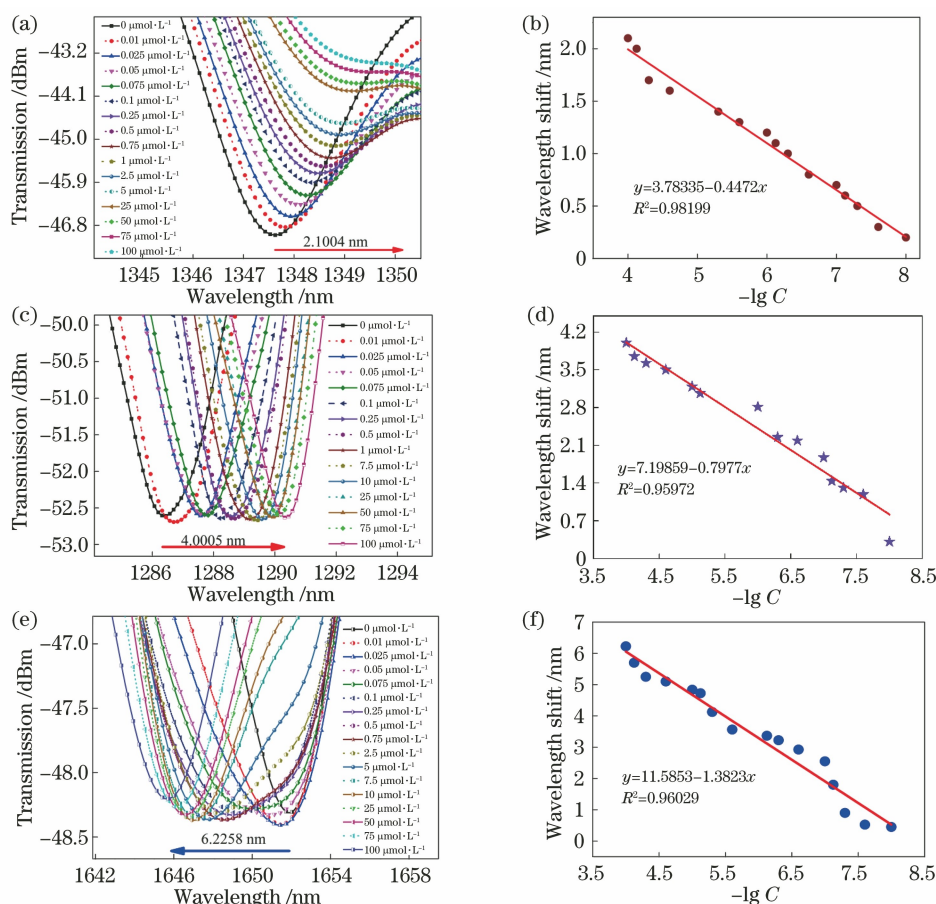


图 6 涂覆不同复合膜的传感器的响应光谱图以及波长漂移和 Cu^{2+} 浓度对数的线性拟合图。(a)涂覆 CS/PVA 复合膜的传感器的响应光谱图;(b)涂覆 CS/PVA 复合膜的传感器波长偏移与 Cu^{2+} 浓度对数的线性拟合图;(c)涂覆 Cu^{2+} 印迹复合膜的传感器的响应光谱图;(d)涂覆 Cu^{2+} 印迹复合膜的传感器波长偏移与 Cu^{2+} 浓度对数的线性拟合图;(e)涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜的传感器的响应光谱图;(f)涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜的传感器波长偏移与 Cu^{2+} 浓度对数的线性拟合图

Fig. 6 Response spectra of sensors coated with different composite films and linear fitting curves of wavelength shift and logarithm of copper ion concentration. (a) Response spectra of sensor coated with CS/PVA composite film; (b) linear fitting curve of wavelength shift of sensor with CS/PVA composite film and logarithm of copper-ion concentration; (c) response spectra of sensor coated with copper-ion imprinted composite film; (d) linear fitting curve of wavelength shift and logarithm of copper-ion concentration for sensor with copper-ion imprinted composite film; (e) response spectra of sensor coated with optimized copper ion imprinting composite film; (f) linear fitting curve of wavelength shift and logarithm of copper-ion concentration of sensor with optimized copper-ion imprinting composite film

对传感器数据的分析计算结果如表 1 所示,当 Cu^{2+} 浓度范围为 $0\sim 100 \mu\text{mol/L}$ 时,涂覆 CS/PVA 复合膜、 Cu^{2+} 印迹复合膜和优化 Cu^{2+} 印迹复合膜

传感器的灵敏度分别为 $21.004 \text{ pm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ 、 $40.005 \text{ pm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ 和 $62.258 \text{ pm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$,涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜传感器表现出最佳的灵敏

度,涂覆 Cu²⁺ 印迹复合膜的传感器比涂覆 CS/PVA 复合膜的传感器灵敏度高,这是因为未经离子印迹的 CS/PVA 复合膜对 Cu²⁺ 的吸附位点少于印迹复合膜的 Cu²⁺ 吸附位点。同时,由于 NaOH 溶液可有效修复 HCl 溶液浸泡过程破坏的与 Cu²⁺ 相连的化学键,NaOH 溶液浸泡优化可明显提升复合膜对 Cu²⁺ 的响应性能。通过对比发现,涂覆优化 Cu²⁺ 印迹复合膜传感器的检测限相对于涂覆 CS/PVA

复合膜和 Cu²⁺ 印迹复合膜传感器的检测限要低,检测限值为 0.602 μmol⁻¹·L,此结果小于世界卫生组织规定饮用水中 Cu²⁺ 的检测限。表 2 为不同光纤 Cu²⁺ 传感器性能的对比分析,从对比结果发现,本工作所制作的传感器具有最优的灵敏度(62.258 pm·μmol⁻¹·L)和良好的检测限(0.602 μmol⁻¹·L),综合性能优良。

表 1 涂覆不同复合膜的传感器性能比较

Table 1 Performance comparison of sensors with different composite films

Sensor coated with composite film	Concentration range / (μmol ⁻¹ ·L)	Sensitivity / (pm·μmol ⁻¹ ·L)	Detection limit / (μmol ⁻¹ ·L)
CS/PVA	0-100	21.004	4.761
Copper-ion imprinting	0-100	40.005	1.562
Optimized copper-ion	0-100	62.258	0.602

表 2 不同光纤 Cu²⁺ 传感器性能比较

Table 2 Performance comparison of various optical fiber copper ion sensors

Method	Concentration range / (μmol ⁻¹ ·L)	Sensitivity / (pm·μmol ⁻¹ ·L)	Detection limit / (μmol ⁻¹ ·L)	Reference
Thin-core fiber modal interferometer	0.01-100000	0.000036	0.0096	[33]
SPR	50-500	11.7	0.1054	[23]
Cone Mach-Zehnder interferometer	0-1000	9.1	2.2	[34]
Long period fiber grating	20-100	26.1265	20	[35]
Double Mach-Zehnder interferometer	0-100	62.258	0.602	This work

优化 Cu²⁺ 印迹复合膜的传感器对 Cu²⁺ 的响应时间测试曲线如图 7(a)所示,可知该传感器的响应时间为 20 s。为评价 Cu²⁺ 印迹优化复合膜对 Cu²⁺ 检测的选择性,分别将 100 μmol⁻¹·L 的 AlCl₃、BaCl₂、CaCl₂、FeCl₂、MgCl₂、NaCl 溶液置于液室中,测得相对波长移动量,其选择性结果如图 7(b)所示,可以看出优化 Cu²⁺ 印迹复合膜具有优秀的选择

性。图 7(c)显示了 pH 值分别为 2,3,4,5,7,8,9,10 时对传感器稳定性的影响情况,结果发现 pH 在 2~10 之间的相对波长移动范围为 0.0253~0.2234 nm,远小于优化 Cu²⁺ 印迹复合膜涂覆传感器时的波长偏移量(6 nm),其对传感器检测性能的影响可忽略不计。

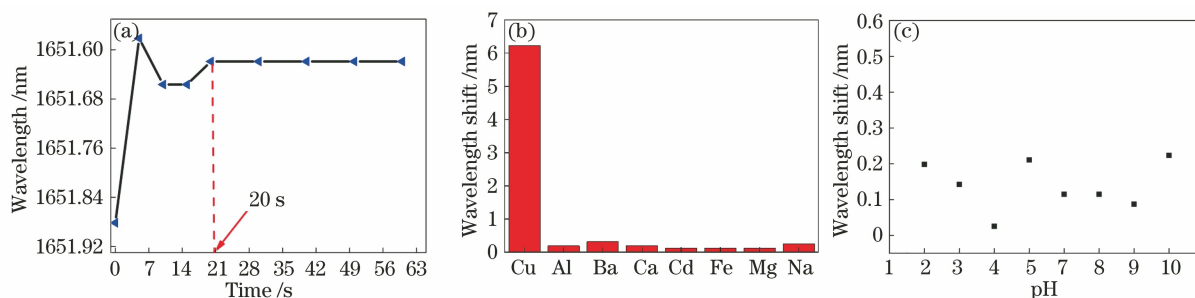


图 7 涂覆优化 Cu²⁺ 印迹复合膜传感器的响应时间、选择性与 pH 值稳定性。
Fig. 7 Response time, selectivity, and pH stability of sensor coated with optimized copper ion imprinting composite film.

(a) Response time; (b) selectivity; (c) pH stability

该传感器对 Cu²⁺ 的传感机理如图 8 所示。CS 和 PVA 均存在丰富的 Cu²⁺ 特异吸附位点,图 8 中优化 Cu²⁺ 印迹由 CS 和 PVA 两种材料交联印迹得

到,将涂覆好 CS/PVA 复合膜的 TCF 放在戊二醛溶液中,会使 CS 中的一个氨基和 PVA 中的两个羟基与戊二醛形成新的键^[31],从而实现 CS 和 PVA

的交联。在制作过程中, Cu^{2+} 会被 CS 的一个氨基和一个羟基及 PVA 的两个羟基吸附, 将其浸泡在 HCl 溶液中, 以去除吸附在这 4 个基团上的 Cu^{2+} , 在敏感膜上形成与 Cu^{2+} 大小、形状匹配的吸附位

点。同时, 考虑到 HCl 会破坏部分复合膜上的键, NaOH 溶液浸泡处理可修复复合膜中被 HCl 破坏的键, 从而在复合膜上形成吸附 Cu^{2+} 的特定吸附位点, 实现对 Cu^{2+} 的特异性吸附。

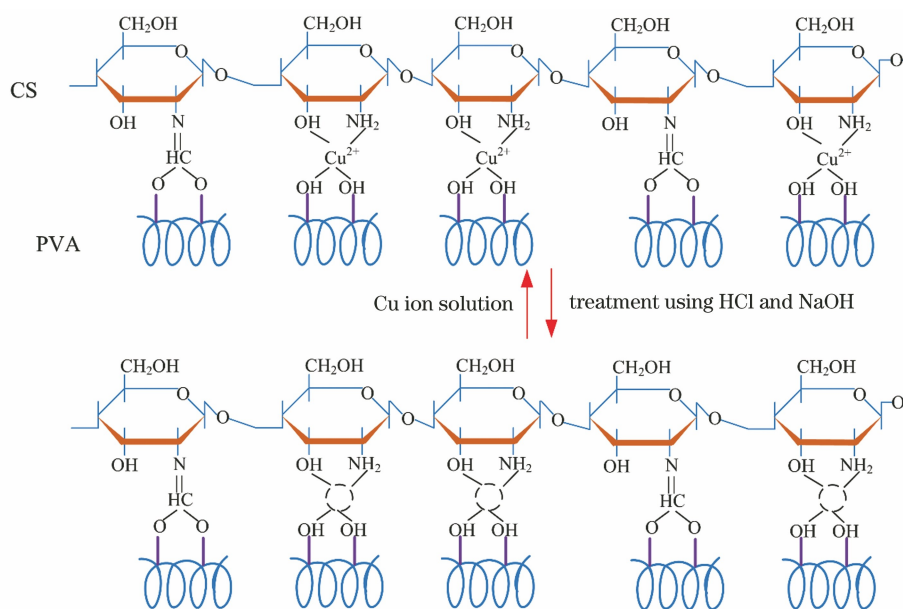


图 8 传感机理图

Fig. 8 Sensing mechanism diagram

5 结 论

提出一种基于 Cu^{2+} 离子印迹复合膜的马赫-曾德尔结构的光纤传感器。通过对比 CS/PVA 复合膜、 Cu^{2+} 印迹复合膜、优化 Cu^{2+} 印迹复合膜的光纤传感器对 Cu^{2+} 浓度的光谱响应, 发现涂覆优化 Cu^{2+} 印迹复合膜的光纤传感器的传感性能最优。增加 Cu^{2+} 浓度, 监测波谷蓝移, 该传感器的灵敏度为 $62.258 \text{ pm} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$, 检测限约为 $0.602 \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$, 响应时间为 20 s, 同时具有优秀的选择性和良好的 pH 稳定性。基于此, 该传感器有望应用于监测饮用水中的 Cu^{2+} 浓度。

参 考 文 献

- [1] Gaetke L M, Chow C K. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients [J]. *Toxicology*, 2003, 189(1/2): 147-163.
- [2] Brewer G J. Copper toxicity in the general population [J]. *Clinical Neurophysiology*, 2010, 121(4): 459-460.
- [3] Montes S, Rivera-Mancia S, Diaz-Ruiz A, et al. Copper and copper proteins in Parkinson's disease [J]. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2014, 2014: 147251.
- [4] Li M, Chen H, Liu X, et al. A selective and sensitive sequential ratio "turn-off" dual mode fluorescent chemosensor for detection of copper ions in aqueous solution and serum [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2020, 511: 119825.
- [5] Sivrikaya S, Imamoglu M. Online solid-phase extraction of Cd(II), Cu(II), and Co(II) using covalently attached bis(salicylaldehyde) to silica gel for determination in food and water by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Analytical Letters*, 2018, 51(5): 773-791.
- [6] González-Álvarez R J, Bellido-Milla D, Pinto J J, et al. A handling-free methodology for rapid determination of Cu species in seawater based on direct solid micro-samplers analysis by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120249.
- [7] Alotman Z A, Habila M A, Yilmaz E, et al. Supramolecular solvent-based microextraction of copper at trace levels before determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2016, 37(4): 158-163.
- [8] Zhao L L, Zhong S X, Fang K M, et al. Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and

- inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239/240: 206-212.
- [9] Shoaee H, Roshdi M, Khanlarzadeh N, et al. Simultaneous preconcentration of copper and mercury in water samples by cloud point extraction and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 98: 70-75.
- [10] Al-Rashdi A A, Gahlan A A, Farghaly O A. Selective preconcentration of ultra trace copper (II) ion using square wave cathodic adsorptive stripping voltammetry at modified carbon past electrode [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020: 977-989.
- [11] Deshmukh M A, Patil H K, Bodkhe G A, et al. EDTA-modified PANI/SWNTs nanocomposite for differential pulse voltammetry based determination of Cu(II) ions [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 260: 331-338.
- [12] Cho S W, Rao A S, Bhunia S, et al. Ratiometric fluorescence detection of Cu(II) with a keto-dipicolylamine ligand: a mechanistic implication [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 279: 204-212.
- [13] Fu Y, Pang X X, Wang Z Q, et al. A highly sensitive and selective fluorescent probe for determination of Cu(II) and application in live cell imaging [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 208: 198-205.
- [14] Zeng H H, Zhou Z Y, Liu F, et al. Design and synthesis of a vanadate-based ratiometric fluorescent probe for sequential recognition of Cu²⁺ ions and biothiols [J]. *Analyst*, 2019, 144(24): 7368-7377.
- [15] Qi Y F, Jia C, Liu L, et al. Biosensing properties of nanofilm-modified long-period fiber gratings [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(10): 1006005.
齐跃峰, 贾翠, 刘磊, 等. 纳米膜修饰长周期光纤光栅生物传感特性研究 [J]. *光学学报*, 2018, 38(10): 1006005.
- [16] Geng J, Zhu X J, Zhang G A, et al. Bandwidth tunable microfiber-assisted Mach-Zehnder interferometer based on tapered-drawing fiber Bragg grating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0306004.
耿健, 朱晓军, 章国安, 等. 基于光纤布拉格光栅拉锥的带宽可调微光纤马赫-曾德尔干涉仪 [J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0306004.
- [17] Tan S Y, Lee S C, Okazaki T, et al. Detection of mercury (II) ions in water by polyelectrolyte-gold nanoparticles coated long period fiber grating sensor [J]. *Optics Communications*, 2018, 419: 18-24.
- [18] Zhang P, Liu B, Liu Z D, et al. Temperature and humidity sensor based on a graphene oxide-coated side-polished fiber Mach-Zehnder interferometer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(3): 0306003.
张平, 刘彬, 刘正达, 等. 基于氧化石墨烯涂层的侧抛光纤马赫-曾德尔干涉仪温湿度传感器 [J]. *光学学报*, 2021, 41(3): 0306003.
- [19] Benounis M, Jaffrezic-Renault N, Halouani H, et al. Detection of heavy metals by an optical fiber sensor with a sensitive cladding including a new chromogenic calix arene molecule [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2006, 26(2/3): 364-368.
- [20] Shao M, Sun H N, Zhang R, et al. Michelson interferometric humidity sensor based on photonic crystal fiber [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(24): 2406002.
邵敏, 孙浩男, 张蓉, 等. 基于光子晶体光纤的迈克耳孙干涉仪型湿度传感器 [J]. *光学学报*, 2020, 40(24): 2406002.
- [21] Zhang Y N, Zhang L B, Han B, et al. Reflective mercury ion and temperature sensor based on a functionalized no-core fiber combined with a fiber Bragg grating [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 272: 331-339.
- [22] Zhang M Z, Zhu G X, Li T S, et al. A dual-channel optical fiber sensor based on surface plasmon resonance for heavy metal ions detection in contaminated water [J]. *Optics Communications*, 2020, 462: 124750.
- [23] Ding Z W, Ravikumar R, Zhao C L, et al. Chitosan/poly (acrylic acid) based fiber-optic surface plasmon resonance sensor for Cu²⁺ ions detection [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2019, 37(10): 2246-2252.
- [24] Chen L H, Chan C C, Menon R, et al. Fabry-Perot fiber-optic immunosensor based on suspended layer-by-layer (chitosan/polystyrene sulfonate) membrane [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 185-192.
- [25] Ravikumar R, Chen L H, Xin H M M, et al. Ion-imprinted chitosan-based interferometric sensor for selective detection of heavy metal ions [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2019, 37(11): 2778-2783.
- [26] Shrivastav A M, Gupta B D. Ion-imprinted nanoparticles for the concurrent estimation of Pb(II) and Cu(II) ions over a two channel surface plasmon resonance-based fiber optic platform [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2018, 23(1): 017001.
- [27] Liu S D, Yang X Z, Feng W L. Hydrogen sulfide gas

- sensor based on copper/graphene oxide coated multi-node thin-core fiber interferometer [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(9): 2152-2157.
- [28] Wang Q, Kong L X, Dang Y L, et al. High sensitivity refractive index sensor based on splicing points tapered SMF-PCF-SMF structure Mach-Zehnder mode interferometer [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 225: 213-220.
- [29] Naveen Kumar H M P, Prabhakar M N, Venkata Prasad C, et al. Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30 °C [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82 (2): 251-255.
- [30] Koosha M, Mirzadeh H. Electrospinning, mechanical properties, and cell behavior study of chitosan/PVA nanofibers [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2015, 103 (9): 3081-3093.
- [31] Cheng P I, Hong P D, Lee K R, et al. High permselectivity of networked PVA/GA/CS-Ag⁺-membrane for dehydration of isopropanol [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 926-934.
- [32] Yao R H, Meng F P, Zhang L J, et al. Defluoridation of water using neodymium-modified chitosan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 454-460.
- [33] Gu B B, Yin M J, Zhang A P, et al. Fiber-optic metal ion sensor based on thin-core fiber modal interferometer with nanocoating self-assembled via hydrogen bonding [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(1): 1174-1179.
- [34] Yan Y Y, Fan M D, Zhou S, et al. Tapered Mach-Zehnder interferometer based on PbS quantum dots modified by polymers for copper ion sensing [J]. *Applied Optics*, 2021, 60(16): 4807-4813.
- [35] Tang Y M, Zhang Q Q, Dong X Y, et al. Optical fiber copper (II) ion sensor based on long period fiber grating [C] // 2020 IEEE 5th Optoelectronics Global Conference (OGC), September 7-11, 2020, Shenzhen, China. New York: IEEE Press, 2020: 147-150.