

一种溶解氧敏感膜荧光发射效率光谱检测系统的研制

乜灵梅¹, 查涛¹, 夏彬标¹, 张凯¹, 管志强¹, 赵友全^{1*}, 袁达², 曹焯², 刘岩²

1. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072

2. 齐鲁工业大学(山东科学院)海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛 266061

摘要 荧光猝灭法是快速测量污水、地表水以及渔业养殖水环境中溶解氧含量的先进技术之一, 氧敏感膜是荧光猝灭法检测技术的核心, 高荧光发射效率的氧敏感膜具有灵敏度高、特异性强、信噪比高的优点, 检测结果更为准确。高效率是优选氧敏感膜的依据, 也是溶解氧检测元器件、检测电路和检测光路优化设计的关键。现有溶解氧荧光检测装置中未有对氧敏感膜进行质量评估的标准方法, 基于对已有传感器探头光路和电路的研究, 该研究分析了全波段的荧光发射效率, 选用大功率氙灯作为激发光源, 基于连续单波长逐级扫描进行单色分光, 构建了氧敏感膜的激发光-荧光光谱扫描装置, 然后通过扫描测定氧敏感膜的激发光谱和荧光光谱, 提出并建立了荧光发射效率计算方法, 提出的方法能客观地评估荧光发射能力, 准确寻找最佳激发波长。为验证该方法的可行性, 对来自国内外的多个氧敏感膜样品进行了实验测定, 测试结果表明: 单张氧敏感膜荧光发射效率随波长变化, 呈多峰分布, 同一型号的样品荧光效率曲线相似, 但荧光发射效率差异较大, 同一激发波长下荧光发射效率最大者较最小者高出 14.5%, 三张氧敏感膜的最大峰值波长均不同, 分别为: 401, 543 和 435 nm, 但发射峰值波长均为 650 nm; 不同型号的氧敏感膜相比较, 最大荧光发射效率可相差 1~2 个数量级; 实测传感器中使用的激发波长, 其所选用的激发波长并非最大发射峰值波长, 其荧光发射效率仅为最大荧光发射效率的 1/2, 表明传感器光源可以进一步优化选型。综上所述, 本文建立了一种溶解氧敏感膜荧光发射效率检测系统, 提出了以荧光发射效率评估氧敏感膜的方法, 并开展了相关实验测定。本文工作可望用于新型氧敏感膜材料、工艺的研究及传感器优化设计与制造。

关键词 氧敏感膜; 激发光谱; 发射光谱; 荧光发射效率; 质量评估

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3486-07

引言

水中溶解氧的浓度关乎水中一切生物的生存状态, 也反映了水体的污染程度。目前检测水中溶解氧浓度的方法主要有碘量法、电极法和荧光猝灭法。其中碘量法作为国标法, 测量精度较高, 但非常耗时, 且操作繁琐, 不能实时在线测量^[1]; Clack 电极法是现有仪器常用方法之一^[2], 此方法较国标法检测速度快, 但电极易受到待测溶液中金属离子、蛋白质等物质的污染, 且电极极易氧化, 需要定期激活和定期更换^[3]。相比之下, 荧光猝灭法具有高灵敏、非接触和长寿命的优点, 无需激活, 容易维护。荧光猝灭法检测溶解氧浓度包括两种方式: 基于荧光强度衰减^[4]和基于荧光寿命导致的相位变化^[5], 无论哪种方式, 氧敏感膜的选择都尤为重

要。氧敏感膜的核心是荧光指示剂, 被选择的荧光指示剂要在特异性、灵敏度、稳定性^[6]等特性上表现突出, 这些特性关乎氧敏感膜的检测精度和使用寿命, 荧光传感器在选取最佳激发波长的光源和最大荧光发射效率的氧敏感膜时特性优良。

目前, 氧敏感膜的质量评估及激发波长选择存在以下问题: 一般以传感器探头出售, 不单独出售氧敏感膜; 氧敏感膜主要来自进口, 价格昂贵, 使用期限一般定为 12 个月, 并且未提供激发光谱和发射光谱的参数; 氧敏感膜的构成比较复杂, 现有氧敏感膜大多通过物理方法固定荧光指示剂, 而这种方法生产的荧光膜受水体浸泡时使用寿命容易缩短, 高亮度的激发光刺激亦会因光漂白导致氧敏感膜的寿命降低^[7]。

荧光指示剂材料、基质结构^[8-10]发生改变, 激发波长和

收稿日期: 2020-10-09, 修订日期: 2021-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(11074134), 国家重点研发计划项目(2016YFC1400800), 国家重点研发项目(2018YFC160370)资助

作者简介: 乜灵梅, 1995 年生, 天津大学精密仪器与光电子工程学院硕士研究生 e-mail: 2018202326@tju.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: zhaoyouquan@tju.edu.cn

荧光发射波长也随之发生变化, Akram^[11]等选择 405 nm 作为铂(II)卟啉共聚合物指示剂的激发波长; Shehata^[12]等选用 430 nm 的 LED 作为激发光源刺激氧化铈纳米粒子, 在 530 nm 监测发射荧光。这些激发波长的选择方法大多基于吸收光谱^[13-15], 然而, 氧敏感物质吸收光能量跃迁至激发态, 再由激发态返回基态时不止发射荧光, 还存在磷光, 甚至以无辐射形式回到基态^[16], 此过程短暂不可控, 无法预测各种形式的比例关系, 因此该方法存在一定缺陷。有学者选用荧光分光光度计来确定激发波长^[17], 笔者选用荧光分光光度计进行测量, 未检测到荧光信号, 原因是经分光系统发出的激发光太弱, 荧光未激发, 因此必须要增强激发光强度。

综上, 本研究基于单波长连续扫描的原理, 采用高强度氙灯光源, 构建了氧敏感膜发射光谱和荧光光谱快速检测装置, 提出了基于此装置的荧光发射效率方法, 实验测定了来自国内外的数个氧敏感膜样品, 比较分析了氧敏感膜的发射效率。本文工作为氧敏感膜的质量评测、传感器设计选型和优化、以及制造工艺材料研究提供必要的测试数据。

1 实验部分

1.1 原理

氧敏感膜的工作原理如图 1 所示, 经单波长激励光刺激后, 氧敏感膜指示剂分子吸收能量由基态跃迁到激发态, 再由激发态返回基态时会辐射波长较长的荧光。荧光遇到溶解氧分子时, 会产生猝灭效应, 表现为强度的衰减和寿命的缩短, 依据衰减程度与溶解氧含量的相关关系即可测定溶解氧浓度。基于荧光强度和荧光寿命的溶解氧浓度检测方法, 满足 Stern-Volmer 方程^[18]

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_{sv}[O_2] \quad (1)$$

式(1)中, I_0 和 τ_0 分别代表溶解氧浓度为 0 时的荧光强度和荧光寿命, I 和 τ 分别代表存在溶解氧时的荧光强度和荧光

寿命, k_{sv} 是 Stern-Volmer 常数, $[O_2]$ 是溶解氧浓度。

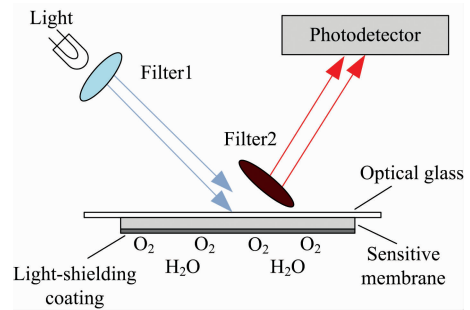


图 1 荧光产生及猝灭过程

Fig. 1 Process of fluorescence generation and quenching

有关研究表明, I_0 和 τ_0 值越大, 荧光指示剂的敏感性越强^[19]。无氧条件下, 当所有波长的激发光光强一致时, 效率最优的激发波长, 所产荧光光强值最大, 所对应荧光寿命最长。荧光发射效率为荧光膜在某波长下的产生荧光能力, 其计算满足式(2)

$$Fee = k \frac{I_{2\lambda}}{I_{1\lambda}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, Fee 为某波长下的荧光发射效率, k 为相应比例系数, $I_{1\lambda}$ 为该波长下的激发光光强, $I_{2\lambda}$ 为该波长下的荧光光强, 其中对 λ 设置一定的波长范围。在整个光信号传输过程中, 光能量存在一定的损耗, 并且双光谱仪积分时间的不同产生了比例系数 k 。

依据式(3), 比较各个波长下的荧光下的荧光发射效率, 最佳激发波长为最大荧光发射效率所对应的波长。

$$\lambda = \lambda[\max(\eta_\lambda)] \quad (3)$$

1.2 仪器

本文提出了双光谱仪和多分支光纤的方法来构建氧敏感膜的荧光发射效率。所用仪器包括: Xe Flash Lamp 氙灯, 功率为 100 W, 波长范围覆盖 200 ~ 1 100 nm; Ocean Optics

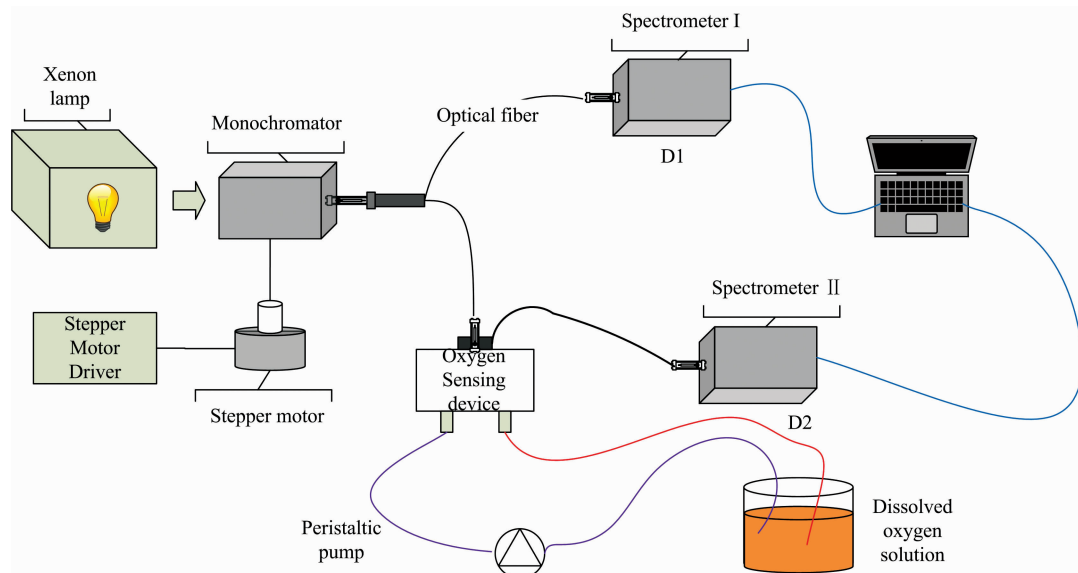


图 2 荧光发射效率检测装置

Fig. 2 Device of fluorescence efficiency detection

USB2000+光纤光谱仪(美国海洋光学公司);多分支光纤(定制);VSM D132/3_025T 步进电机驱动器(北京韦恩斯技术有限公司);氧敏感膜包括:采用 HACH 公司的 5811200, YSI 公司的 EXO 系列及国内某科技公司的 Y9002。系统结构如图 2 所示。

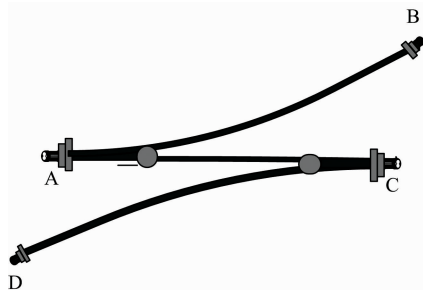


图 3 定制光纤

Fig. 3 Custom fiber

光源发出的光进入单色分光系统进行分光;单色分光系统包括:步进电机驱动器、步进电机和凹面全息光栅,光栅由步进电机在电子细分驱动器的作用下以一定角度匀速转动,控制光栅的转角进而得到设定的出射光波长,进而对氙灯发出的光进行单色分光,以得到任意波长的激发光;单波长的激发光会聚耦合后进入多分支光纤,多分支光纤的结构如图 3 所示,激发光由 A 端口进入光纤分两路 B 和 C, B 端传入光谱仪 I 用于跟踪原始激发光强度, C 端传入氧敏感膜传感系统,照射氧敏感膜后产生的荧光由反射端口 D 传输到光谱仪 II;氧敏感膜传感系统包括蠕动泵,溶解氧循环水和氧敏感膜,氧敏感膜一面连接透明窗,用于接收激发光,另一面为透气膜(仅溶解氧分子穿过),浸入水中,用于感知溶解氧分子的浓度,外接蠕动泵驱动特定浓度的溶解氧循环水(使用无水亚硫酸钠配置),使测量过程中氧浓度保持基本稳定;此过程同时得到激发光谱和荧光光谱;将得到的光谱数据保存在 PC 端并进行数据处理。

1.3 方法

打开光源 10 min,使其处于稳定状态。步进电机控制单色仪的光栅旋转,观察光谱仪光谱图显示,寻找初始出现单波长光谱时的旋转步数,以此步数为基准,每 20 步进行激发光波长采样,记录 60 组波长数据后,进行单色仪复位操作。设置光谱仪的积分时间为 50 ms,整个实验过程遮光处理。进行 10 次采样平均,探究旋转步数与激发波长之间的数据关系。

为验证求得的荧光特性在任何光强下都具有代表性,本文采用高亮聚光 LED 作为分光光源,538 nm 波长下的单色光作为代表进行实验探究。对光源进行电压变化以控制光源强度,电压的控制范围:3.8~5 V,每隔 0.1 V 进行激励光和荧光光强采样,并进行 10 次采样平均,记录数据。

采用大功率氙灯和自制单色系统后, D 端光谱仪可以观察到明显的荧光信号。因 A 端接收到的光源光强远远大于 D 端接收到的荧光,本文通过设置 A 端光谱积分时间为 10 ms,而 D 端光谱积分时间拉长到 1 s,从而很方便地实现了

同时观察激发光光谱和发射荧光光谱,并在此条件下对氧敏感膜样品进行了测量。实验过程中采样间隔为 2 s,防止采样数据之间出现混叠。记录 350~560 nm 的激发光光强及相应荧光光强,将其存储在 PC 端并进行数据处理,根据式(2)求得荧光发射效率。

2 结果和讨论

2.1 步长和波长

光源的全波段光谱如图 4 所示,在 350~650 nm 信号较强且不均,利用光谱仪 I 对光源采集光谱来对光栅转动的驱动脉冲进行标定。

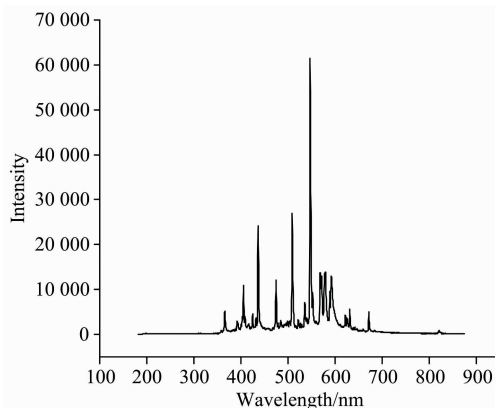


图 4 光源光谱图

Fig. 4 Light source spectrum

经实验得到单色光波长与步进电机步长的数据关系满足图 5,步进电机转动步数与出射光波长之间呈良好的线性关系,相关系数达到 0.998 5。结果表明激发单色光可以通过系统设定并进行扫描。

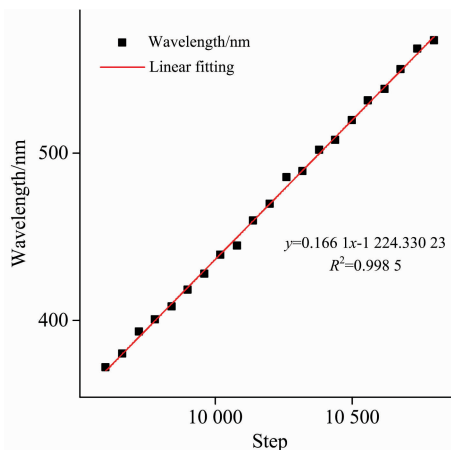


图 5 转动步数与激发波长之间的关系

Fig. 5 The relationship between the number of rotation steps and the excitation wavelength

泵入无氧水,转动光栅,扫描波长范围为 350~650 nm,发现敏感膜的荧光波长基本维持在 650 nm,而大于 560 nm 的激发波长几乎不产生荧光。因此设定扫描的波长范围为

350~560 nm, 图 6 显示了此范围内光谱仪 II 采集的光谱数据, 可见所有荧光发射峰值波长在 650 nm, 说明荧光波长与荧光指示剂的材料特性有关, 而与激发波长选择无关。

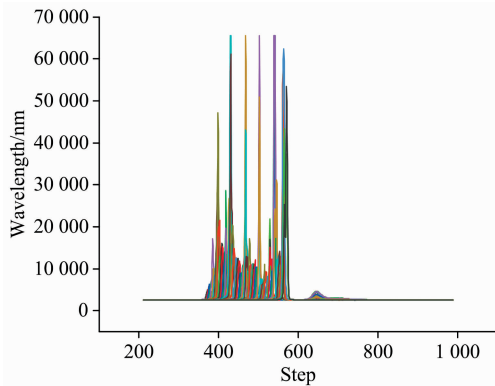


图 6 不同激发波长下的荧光光谱
Fig. 6 Fluorescence spectra at different excitation wavelengths

激发光强度随波长而变, 由氙灯光源的光谱特性决定, 任意两个波长, 激发光的强度不等, 但是得到的荧光强度相同, 说明发光较弱反而激发能力强, 即荧光发射效率 (F_{ee}) 高。氙灯光源本身的光谱分布, 导致不能以荧光强度进行敏感膜荧光发射能力评价, 为消除激发波长的能量差异, 本文归一化激发波长, 使得各波长的强度相等, 以此修正对应的荧光强度, 荧光强度和激发光强度的比率为该波长的荧光发射效率, 荧光发射效率最大所对应的激发波长为最佳激发波长。

2.2 激发光强与荧光光强

本文提出的荧光发射效率光谱检测系统是基于双光谱仪进行设计的, 目的是避免采集荧光信号时激发光强的饱和现象。图 7 显示了单光谱仪检测时积分时间为 10 ms 和积分时间为 1 s 的激发-荧光光谱, 激发光峰值波长为 405 nm, 荧光峰值波长为 650 nm。图中显示: 积分时间小, 荧光信号太弱, 以至于无法检测到; 积分时间大, 激发光强出现饱和, 单个光谱仪无法同时兼顾激发光和荧光的测量。本文提出用双光谱仪双积分时间方法可以实现二者的同时测量, 这是本文系统设计的创新之一。

由于 D1 两个光谱仪的积分时间不同, 型号不同, D1 得到的是激发光的强度, D2 得到的是反射的荧光强度, 不可以直接用于计算荧光发射效率, 依据式(2)中发射效率为二者强度比值乘以一个系数 k , 积分时间差异表现为系数 k 的值。

设定激发波长为 538 nm, 调整激发光的强度, 分别得到 D1 和 D2 的光谱, 不同光强下的荧光强度变化如图 8 所示, 由图可见, 荧光与激发光强存在明显的线性相关, 相关系数达到 0.995, 表明当激发光强改变时, 荧光强度成比例增加。由此表明, 光谱仪的积分时间不影响荧光效率的计算, 将荧光发射效率作为评估氧敏感膜的一个重要参数是可行的。

2.3 荧光效率

实验首先选用三张进口的同一厂家、同一型号的氧敏感膜进行测试, 对应图 9 中的 1[#]—3[#] 敏感膜, 与其配套的传

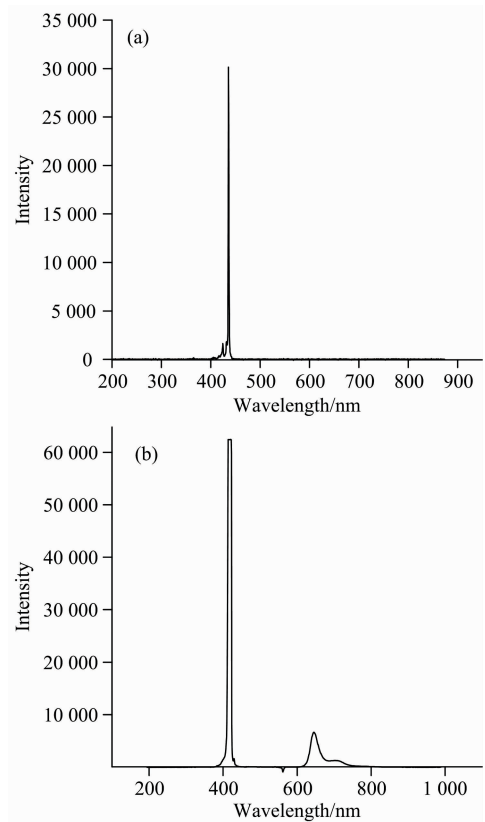


图 7 (a)10 ms 激发-荧光光谱; (b)1 s 激发-荧光光谱
Fig. 7 (a) Single wavelength excitation spectrum; (b) Single wavelength fluorescence spectrum

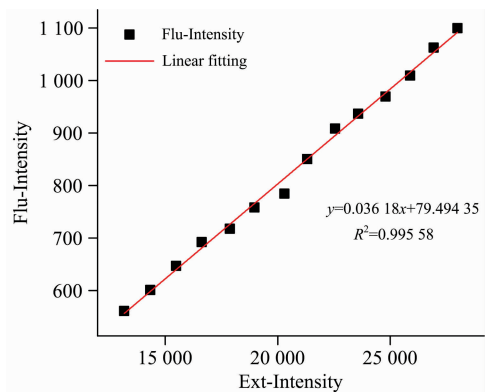


图 8 激发光强与荧光光强关系
Fig. 8 Relationship between excitation light intensity and fluorescence light intensity

感器选择的发光管实测中心波长为 470 nm。

通过本文提出的荧光系统得到全波段的激发光谱和荧光发射光谱, 按式(2)计算得到荧光发射效率, 图 10 显示的是 3[#] 氧敏感膜的荧光发射效率, 可以看到光谱图上有多个峰值, 分别位于在 400.5, 434.5, 498, 506 和 543 nm, 这 5 个峰值所对应的荧光效率极差为 1.271%, 最大效率出现在 435.5 nm。470 nm 处出现了峰值, 但效率值约为最大效率的 1/2。说明: 该传感器未选取最佳激发波长, 可以优选效率更

高的 400 nm 或者 436 nm。作者推测其选取 470 nm 波长的原因是该波长的 LED 光源易得并且其发光强度相对较高。

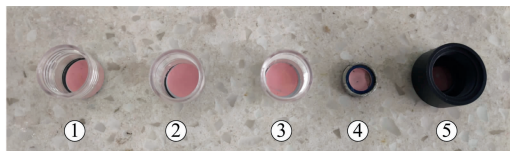


图 9 溶解氧荧光膜

Fig. 9 Dissolved oxygen fluorescent film

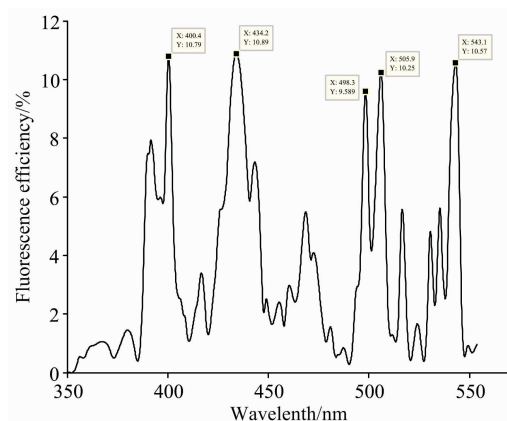


图 10 氧敏感膜荧光效率光谱

Fig. 10 Oxygen sensitive film fluorescence efficiency spectrum

同型号氧敏感膜的荧光效率比较如图 11 所示。由荧光效率峰值比较可以看出三者存在一定的相似性，荧光效率的波峰和波谷基本一致。不同之处在于峰值位置和峰值大小，很容易发现全波段内 3# 氧敏感膜的荧光效率高于 1# 和 2#，推断出 3# 氧敏感膜的质量优于其他氧敏感膜。

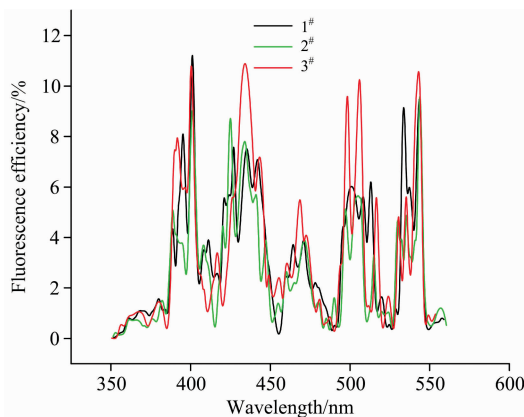


图 11 1#—3# 氧敏感膜荧光效率比较

Fig. 11 Comparison of fluorescence efficiency of No. 1—3 oxygen sensitive film

表 1 对于给定峰值波长的发光效率进行比较，可以看出 1#—3# 氧敏感膜存在较大的差异，在 500 和 505 nm 处，1# 和 2# 接近，3# 要远高于前者，最大发射峰值波长分别为：1# 为 401 nm，2# 为 543 nm，3# 为 435 nm。同型号氧敏感膜

的质量存在差异的原因如下：(1)同型号不同批次，(2)荧光剂分布不均，(3)材料的光敏特性差异。

表 1 同型号氧敏感膜在不同激发波长下荧光发射效率

Table 1 Fluorescence efficiency of similar oxygen-sensitive membranes under different excitation wavelengths

氧敏感膜	401 nm	435 nm	470 nm	500 nm	505 nm	543 nm
1	11.2%	7.50%	3.60%	5.96%	4.86%	9.11%
2	9.01%	7.80%	3.61%	3.13%	5.65%	9.57%
3	10.79%	10.89%	4.67%	9.59%	10.27	10.56%

对不同型号氧敏感膜的荧光发射效率进行了相应比较。结果见图 12，显示了图 9 中 3#—5# 三种不同厂家的氧敏感膜的荧光发射效率，明显发现三张氧敏感膜在质量上的优劣，3# 氧敏感膜 > 4# 氧敏感膜 > 5# 氧敏感膜。结合表 2，3# 敏感膜与 4# 敏感膜效率相差将近 1 个数量级，与 5# 敏感膜效率相差将近两个数量级。在激发波长选择上，3#，4# 和 5# 敏感膜最优波长分别为 435，500 和 435 nm。鉴于 5# 敏感膜的各波长荧光发射效率均太低，判断其已经不可使用，5# 敏感膜为从传感器上的拆机件，应当立即更换。

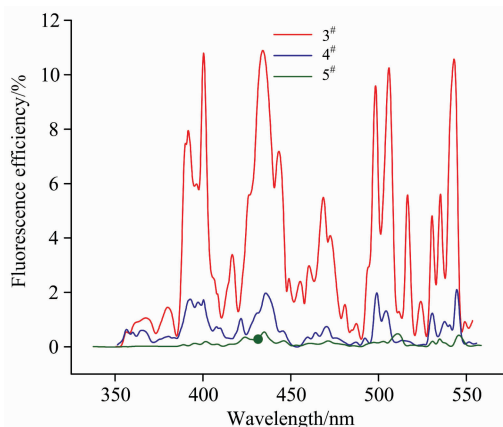


图 12 3#—5# 氧敏感膜荧光效率比较

Fig. 12 Comparison of efficiency of No. 3—5 oxygen sensitive membrane

表 2 不同型号氧敏感膜在不同激发波长下的荧光发射效率

Table 2 Fluorescence efficiency of different oxygen-sensitive membranes under different excitation wavelengths

氧敏感膜	400 nm	435 nm	500 nm	543 nm
3	10.79%	10.89%	9.59%	10.57%
4	1.72%	1.98%	1.98%	2.10%
5	0.2%	0.545%	0.16%	0.4%

3 结 论

针对溶解氧敏感膜荧光发射效率的测量难题，提出了一种双光谱仪和多分支光纤的测试系统方法，通过提高光源功率，增大了激发敏感膜的发射光强度。文中采用步进电机和凹面全息光栅构建了激发波长扫描系统，实现了激发荧光波

长的全波段扫描;采用双光谱仪系统同时检测得到了激发光和荧光的光谱,提出了敏感膜荧光发射效率测量的方法,成功地建立了溶解氧敏感膜的荧光效率测试系统。

基于溶解氧传感器拆机件和国内外产品的实验测试,发现敏感膜的荧光波长位于 650 nm, 荧光发射效率随激发波长而变, 高发射效率的激发波长主要分布在 400, 430 和 510

nm 等几个区, 现有传感器内部光源的波长并非最大激发波长。本文所述荧光发射效率的测量很好地分辨了不同荧光敏感膜的样品, 定量地给出了产品敏感效率, 客观评价了样品发射荧光的能力, 为优选激发波长、优选传感器元件和敏感膜本身材料、工艺的研究奠定了科学基础。

References

- [1] Shriwastav A, Sudarsan G, Bose P, et al. *Measurement*, 2017, 106: 190.
- [2] Stine J M, Beardslee L A, Sathyam R M, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320: 128381.
- [3] Li F, Wei Y, Chen Y, et al. *Sensors*, 2015, 15(12): 30913.
- [4] Liao H, Qiu Z, Feng G, et al. *The Research of Dissolved Oxygen Detection System Based on Fluorescence Quenching Principle*; IEEE, 2011. 3575.
- [5] Jia C, Chang J, Wang F, et al. *Photonic Sensors*, 2016, 6(2): 169.
- [6] Zhang H, Liu T, Xu M, et al. *Materials Letters*, 2019, 251: 165.
- [7] HU Xiao-ying, LI Jian-xiong, LIU An-hua(胡小英, 李健雄, 刘安华). *Imaging Science and Photochemistry(影像科学与光化学)*, 2015, 33(6): 513.
- [8] WANG Ting-ting, CHANG Jian-hua, ZHU Cheng-gang, et al(王婷婷, 常建华, 朱成刚, 等). *Transducer and Microsystem Technologies(传感器与微系统)*, 2016, 35(5): 39.
- [9] de Acha N, Elosúa C, Martínez D, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 239: 1124.
- [10] Wang Q, Zhang J, Li S. *Instrumentation Science & Technology*, 2019, 47(1): 19.
- [11] Akram M, Mei Z, Shi J, et al. *Talanta*, 2018, 188: 124.
- [12] Shehata N, Kandas I, Samir E. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 314.
- [13] Lam H, Rao G, Loureiro J, et al. *Talanta*, 2011, 84(1): 65.
- [14] Banerjee S, Kuznetsova R T, Papkovsky D B. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2015, 212: 229.
- [15] Song D H, Kim H D, Kim K C. *Journal of Visualization*, 2011, 14(3): 295.
- [16] Alexandrovskaya A Y, Melnikov P V, Safonov A V, et al. *Materials Today Communications*, 2020, 23: 100916.
- [17] ZHOU Kun-peng, LIU Shuang-shuo, CUI Jian, et al(周昆鹏, 刘双硕, 崔健, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(4): 1143.
- [18] Chen G, Li B. *Dissolved Oxygen Detection Based on Light-to-Frequency Conversion*; IEEE, 2018. 1302.
- [19] Sun L, Dai W, Bao J, et al. *Design and Research on the Optical Sensor of Dissolved Oxygen in Water Based on Fluorescence Quenching*; SPIE, 2007. 67233N.

Development of a Spectral Measurement System for the Determination of the Fluorescence Efficiency of Dissolved Oxygen Membrane

NIE Ling-mei¹, ZHA Tao¹, XIA Bin-biao¹, ZHANG Kai¹, GUAN Zhi-qiang¹, ZHAO You-quan^{1*}, YUAN Da², CAO Xuan², LIU Yan²

1. School of Precision Instruments and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Institute of Oceanographic Instrumentation, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Qingdao 266061, China

Abstract Fluorescence quenching technology is one of the advanced technologies for rapid measurement of oxygen content in sewage, surface water and aquaculture water. Oxygen sensitive membrane is the core of fluorescence quenching detection technology. Oxygen sensitive membrane with high fluorescence emission efficiency owns high sensitivity, strong specificity and high signal-to-noise ratio, which makes the detection results more accurate. High efficiency is not the basis of selecting oxygen sensitive film and the key to the optimization design of dissolved oxygen detection components, detection circuit and detection optical path. There is no standard method for evaluating the quality of oxygen-sensitive membranes in existing dissolved oxygen fluorescence detection devices. Based on the research on the optical path and circuit of existing sensor probes, this paper proposes a method to evaluate the quality of oxygen-sensitive membranes using the fluorescence emission efficiency of the whole wavelength range. In this method, the high-power xenon lamp was selected as the excitation light source, and the monochromatic spectroscopy was performed based on the continuous single-wavelength scanning method. Then of oxygen-sensitive membranes were determined by scanning the excitation light spectrum and fluorescence spectrum, and the fluorescence emission efficiency calculation method was put forward and established. The method could objectively evaluate the fluorescence emission ability and find the optimum excitation wavelength accurately. In order to verify the feasibility of this method, this article conducted experimental measurement on a number of oxygen-sensitive film samples from home and abroad. The test results showed that: the fluorescence emission efficiency of a single oxygen-sensitive film varied with wavelength and exhibits a multimodal distribution. The fluorescence efficiency curves of the samples of the same type were similar, but there were significant differences in the fluorescence emission efficiency. The fluorescence emission efficiency of the samples with the largest excitation wavelength was 14.5% higher than that of the ones with the smallest excitation wavelength. The wavelength of the highest peak of the given three films were located differently, respectively lying at 401, 543 and 435 nm, meanwhile, all emission peaks were at 650 nm. it is great different of magnitude from 10 to 100 times of the maximum fluorescence emission efficiency for every oxygen sensor membrane. In practice, the observed fluorescence efficiency is only half of the highest, because the exit light wavelength used is not the best one with highest fluorescence, which indicates that it is necessary to optimize the wavelength selection of exit light in order to obtain the highest efficiency. In conclusion, this paper established a dissolved oxygen-sensitive membrane fluorescence emission efficiency detection system, proposed a method to effectively evaluate the quality of oxygen-sensitive membranes based on fluorescence emission efficiency, and carried out the experimental determination of oxygen-sensitive membrane samples. The work in this paper is expected to be used in the research of new oxygen-sensitive membrane materials and processes and the optimal design and manufacture of sensors.

Keywords Sensitive membrane; Excitation spectrum; Emission spectrum; Fluorescence efficiency; Quality assessment

(Received Oct. 9, 2020; accepted Feb. 18, 2021)

* Corresponding author