

文章编号: 1005-5630(2024)02-0001-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.202303140060

# 水凝胶波导探针的制备及对罗丹明 B 的超高灵敏检测

罗洪, 蔡斌

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

**摘要:** 波导型倏逝波传感器依赖于待测物与倏逝场的相互作用, 其检测能力受制于倏逝波的强弱。一般而言, 波导的倏逝波强度在内部传输光中占比很低, 因此传感器灵敏度受到很大限制。提出的一种基于水凝胶聚合物的波导探针可以克服上述缺点。水凝胶具有的三维网状结构, 可以方便待测物渗入波导内部, 因此可以利用局域在波导内部的传输光进行探测, 大幅提高探测光的利用效率。此外, 实验通过其他聚合物单体的添加成功抑制了水凝胶波导遇水溶胀变形带来的额外光损。由于纯水凝胶制备的波导在吸水溶胀后会导致变形, 从而带来额外的光损耗, 因此除水凝胶之外还需掺入其他聚合物以维持波导的基本形状。实验表明, 该水凝胶聚合物波导传感器对罗丹明 B 水溶液的吸收检测极限为  $1.0 \times 10^{-9}$  g/mL, 荧光检测极限为  $1.0 \times 10^{-19}$  g/mL。相比于其他波导型倏逝波传感器, 荧光检测极限提高了约 7 个数量级。该水凝胶聚合物波导传感器制备方法简单, 成本低廉, 可适应性高, 灵敏度高, 在医疗及环境监测等多个领域都有着广泛的应用前景。

**关键词:** 水凝胶; 聚合物波导; 荧光光谱; 检测极限

中图分类号: O 439 文献标志码: A

## Preparation of hydrogel waveguide probe and ultrasensitive detection of rhodamine B

LUO Hong, CAI Bin

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The waveguide-type evanescent wave sensor depends on the interaction between the analyte and the evanescent field, and its detectability is determined by the intensity of evanescent wave. However, the intensity of evanescent waves in waveguides is relatively low compared to the amount of light that propagating in the waveguide core. As a result, the sensitivity of sensors is greatly limited. In this paper, we propose a waveguide probe based on hydrogel polymer to overcome this issue. The three-dimensional network structure of the hydrogel facilitates the penetration of the analyte into the waveguide, allowing the transmitted light localized inside the

收稿日期: 2023-03-14

第一作者: 罗洪 (1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为光电材料与器件。E-mail: 18275008067@163.com

通信作者: 蔡斌 (1973—), 男, 教授, 研究方向为光电材料与器件。E-mail: bullcai@usst.edu.cn

waveguide to be used for detection. This significantly improves the utilization efficiency of the transmission light. In addition, the experiment successfully suppressed the additional optical losses caused by water-induced swelling deformation of the hydrogel waveguide by adding other polymer monomers. Since the waveguide prepared from pure hydrogel causes deformation upon water absorption and swelling, which brings additional light loss, other polymers in addition to hydrogel are doped to maintain the basic shape of the waveguide. The experiment results show that the hydrogel polymer waveguide sensor has an absorption detection limit of is  $1.0 \times 10^{-9}$  g/mL for rhodamine B aqueous solution and  $1.0 \times 10^{-19}$  g/mL for fluorescence, which is about 7 orders of magnitude higher than that of other waveguide-based evanescent wave sensors. The hydrogel polymer waveguide sensor has the advantages of simple preparation, low cost, high adaptability and excellent sensitivity making it a promising candidate for various, applications, such as medical treatment and environmental monitoring.

**Keywords:** hydrogel; polymer waveguide; fluorescence spectrum; detection limit

## 引 言

波导倏逝波传感器的传感基于待测物与波导倏逝场的相互作用, 倏逝场的穿透深度为十到几百纳米<sup>[1]</sup>, 所以在测量时, 它不受倏逝场以外溶液的干扰。波导倏逝波在较短传感区域内会发生多次反射<sup>[2]</sup>, 因此它具有高灵敏度和高可靠性等特性<sup>[3]</sup>, 在工业、军事、医疗、环境监测等领域应用前景广泛<sup>[4-6]</sup>。尽管波导倏逝波传感器具有诸多优点, 但如果待测分子没有贴近或者附着在波导外围, 倏逝场将无法与待测分子相互作用, 就会使测量效果变差。此外, 波导倏逝波在波导内部传输光中的占比非常低, 这也极大限制了进一步提高波导倏逝波传感器的性能。

本文首先通过理论仿真, 分析了波导倏逝波传感器中倏逝波的光强分布情况以及倏逝波光强与波导总光强的比值, 进而针对波导倏逝波传感器倏逝波相对内部传输光占比低的问题, 提出了一种水凝胶聚合物波导传感器。水凝胶一方面具有良好的亲水性<sup>[7]</sup>, 能大幅增加波导与水溶性待测物接触的几率; 另一方面又具有大尺寸的三维网状的微观结构, 有助于待测物迅速渗入波导内部, 同时还能将待测物发出的荧光局域在波导内部。因此水凝胶聚合物波导传感器不仅能利用其倏逝波进行探测, 局域在波导内部的传输光也可以用来进行物质探测, 对整个波导的传输光利用

率接近 100%。综上所述, 相比于波导倏逝波传感器, 水凝胶聚合物波导拥有更高的探测光利用效率, 对待测物有更好的亲和性, 拥有更大的比表面积, 更强的荧光收集能力。实验表明, 水凝胶聚合物波导传感器对于罗丹明 B 分子的检测极限约为  $1.0 \times 10^{-19}$  g/mL, 相比于普通波导倏逝波传感器能力提高了近 7 个数量级, 展现出优于同类传感器的检测能力。

## 1 波导倏逝波强度占比分析

为了详细理解波导倏逝波的强度分布, 通过理论建模, 对波导进行了分析, 仿真结构如图 1(a)所示。波导(折射率  $n_1 = 1.48$ )的直径为  $d_1 = 60 \mu\text{m}$ , 外围包层为水(折射率  $n_2 = 1.33$ ), 厚度为  $l = 30 \mu\text{m}$ 。利用波束包络法对波导基模的仿真结果如图 1(b)所示, 波导内部光强呈高斯分布<sup>[8]</sup>, 此时波导中心的光强最强, 光强由中心向四周减弱。由于波导横截面具有圆对称性, 取波导中心为坐标原点建立坐标轴, 以  $x$  轴为辅助线, 并将该辅助线上的电场数据导出, 利用该辅助线上的电场数值进行积分计算, 即可获得相对强度为该辅助线上倏逝波与波导总光强的比值, 表达式为

$$\Phi = \frac{\int_{30\,000}^{60\,000} f(x)dx}{\int_0^{60\,000} f(x)dx} \quad (1)$$

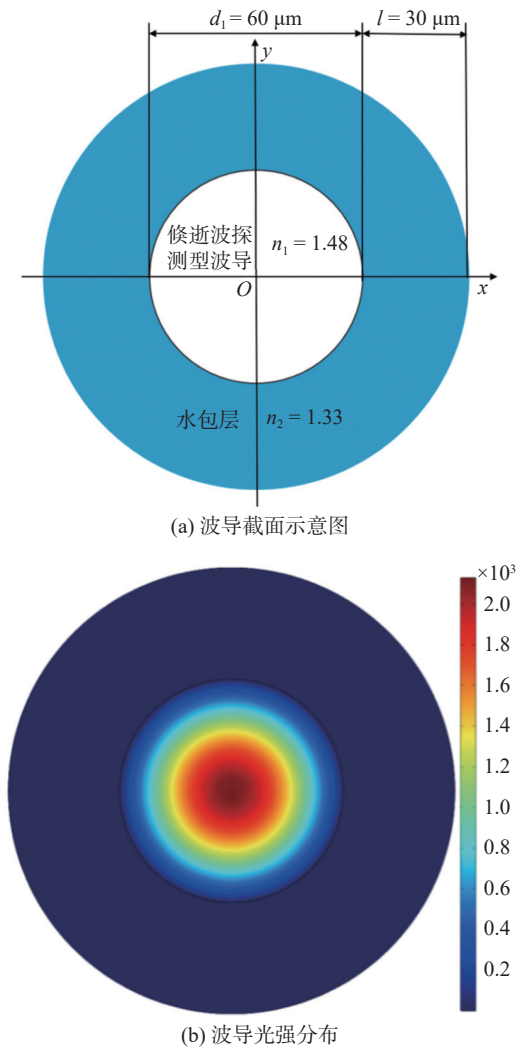


图1 波导截面结构及光强分布

Fig. 1 Structure of waveguide section and distribution of light intensity

式中:  $\int_{30\,000}^{60\,000} f(x) dx$  为波导倏逝波传感器中波导的倏逝波强度;  $\int_0^{60\,000} (x) dx$  为包括水包层在内的总光场强度。依据式(1)计算可知,倏逝波的相对强度只有 0.05% 左右,由此可知倏逝波对于传输光源的占比很低。

根据计算结果可以看出,波导倏逝波传感器中波导的倏逝波对于波导内部的传输光相对强度低了约 3 个数量级,不利于高灵敏度的探测。为了提高探测光的利用效率,可以通过增加倏逝波的相对强度,以此来提升它的检测能力。例如 Tan 等<sup>[9]</sup>通过在波导外面镀高折射率的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜,将倏逝波的相对强度增强到 28%; Lou 等<sup>[10]</sup>提出制备直径更小的单模二氧化硅超细纤维,可以引导更多的光作为倏逝波。上述方法

虽然能有效提高倏逝波占比,但依然面临着制备工艺复杂、鲁棒性不足,倏逝波强度依然受到一定的限制等一系列问题。本文提出了一种改变波导的组织结构,让待测物渗透进入波导内部,利用内部传输光进行探测的新思路。这样不仅可以利用倏逝波进行探测,还能同时利用波导内部传输光进行探测,实现对探测光接近 100% 的利用效率。为实现上述目标,本文选择具有亲水性和三维网状结构的水凝胶作为制备波导的主要介质,使得制备的波导不仅具有一定的亲水性,还能提供一个通路让待测物进入波导内部。

## 2 水凝胶聚合物波导的制备

### 2.1 材料及试剂

制备水凝胶聚合物波导所选用的聚乙二醇-二丙烯酸酯为水凝胶前驱体。它可以在加热、光照和辐射的情况下,使用一定量的引发剂引发聚合反应。为了抑制水凝胶的溶胀形变,在水凝胶前驱体中还加入了 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯和 2-羟基乙基丙烯酸酯,以保持波导的基本形状。实验按照 35% : 45% : 20% 比例将上述试剂混合,为使它们能在 405 nm 激光的照射下发生聚合反应,在上述混合试剂中还加入了光引发剂 TPO(2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)、阳离子光敏剂(PAS-33)和阳离子引发剂(Irgacure261)。混合液搅拌至完全混合后静置除去气泡、待清澈透明后遮光冷藏备用。

### 2.2 水凝胶聚合物波导的制备

本文利用激光诱导自成型技术来制备水凝胶聚合物波导<sup>[11-13]</sup>,实验装置如图 2(a)所示。首先,将规格为 62.5/125 μm 的多模光纤固定在光学位移平台上并调整其位置,使两根光纤纤芯能够同轴相对,在光纤纤芯端面下方放入玻璃基板,并将光纤往两端拉伸一定距离(该距离为激光诱导固化波导长度)。其次,在玻璃基板上滴加所制备的前驱体混合液至将两根光纤纤芯端面全包覆,从两根光纤的远端接入 405 nm 激光,在激光的照射下(激光强度: 1.8 μW),前驱体混合液发生光聚合反应,在两根光纤的中间形成

一根同轴无缝连接的水凝胶聚合物波导，如图 2(b)所示。最后，用乙醇将波导表面残留的前驱体溶液洗掉，并将光纤固定在玻璃基板上避免损坏。取下水凝胶聚合物波导传感器(光纤-水凝胶聚合物波导-光纤)，静置或放置于加热台加热至完全固化，至此水凝胶聚合物波导制备完成。

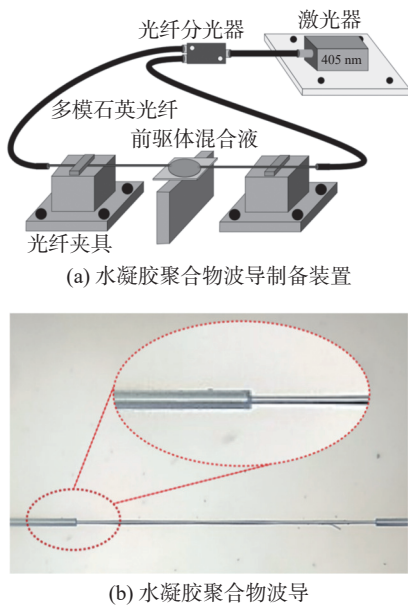


图 2 水凝胶聚合物波导制备装置及水凝胶聚合物波导  
Fig. 2 Hydrogel polymer waveguide preparation device and hydrogel polymer waveguide

### 3 光谱测量

罗丹明 B 是一种重要的氧杂蒽染料，不仅在纺织工业中广泛用于丝绸、羊毛、黄麻皮革和棉花的染色，也用作口服狂犬病和鼠疫疫苗的生物标记物<sup>[14-16]</sup>。罗丹明 B 污染可能会刺激皮肤、眼睛和呼吸道，甚至可能对公共健康造成致癌和畸形影响<sup>[17]</sup>。本文利用罗丹明 B 水溶液对水凝胶聚合物波导的传感性能进行评估。

为了评估水凝胶聚合物波导传感器的检测性能，配置了不同质量浓度的罗丹明 B 水溶液 ( $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-9}$  g/mL)，通过该传感器测量它们的吸收/荧光光谱。吸收光谱的测量装置如图 3(a)所示。将白光光源通过光纤输入到水凝胶聚合物波导，再将水凝胶聚合物波导另一端的光纤连接入光纤光谱仪(复享 PG2000)，形成一

个通路。滴加 0.3 mL 的罗丹明 B 水溶液在水凝胶聚合物波导上，随着水凝胶聚合物波导开始吸水溶胀，罗丹明 B 分子逐步渗透到水凝胶聚合物波导内部的三维网状结构当中。图 3(b)为水凝胶聚合物波导传感器测量不同质量浓度罗丹明 B 水溶液的吸收光谱，可以看出随着罗丹明 B 水溶液的质量浓度降低，其吸收光谱也逐步下降。从吸收谱中可以看到，低浓度的罗丹明 B 水溶液吸收峰在 560 nm，而高浓度的罗丹明 B 水溶液的吸收峰在 562 nm 左右，略有红移。这是由于高浓度时，罗丹明 B 分子在波导表面吸附聚集产生多聚态所致。图 3(b)中的插图质量浓度为  $1.0 \times 10^{-9}$  g/mL 时所测得的吸收光谱放大图。此时光谱的信噪比虽然有大幅地下降，但罗丹明 B 的吸收特征峰依旧清晰可辨。由此可以判断水凝胶聚合物波导传感器对于罗丹明 B 水溶液的吸收光谱检测极限在  $1.0 \times 10^{-9}$  g/mL 以下。

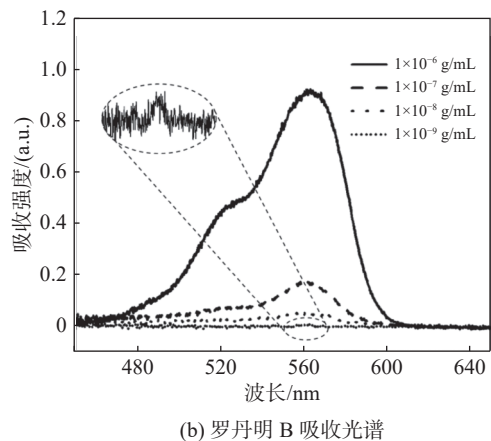


图 3 吸收检测装置及罗丹明 B 吸收光谱  
Fig. 3 Absorption detection device and rhodamine B absorption spectrum

罗丹明 B 荧光光谱的测量过程与其吸收光谱测量过程有一些差别，如图 4(a)所示。从吸



收光谱可以看出, 罗丹明 B 的最佳吸收波长在 520 ~ 580 nm 之间, 因此在荧光光谱检测时, 选择泵浦光源为 532 nm 的激光。在 532 nm 激光作用下, 罗丹明 B 会产生峰值为 570 nm 左右的荧光, 因此增加 532 nm 长波通滤波片, 防止泵浦光源对光谱仪的损害, 对荧光信号也不存在影响。不同质量浓度的罗丹明 B 水溶液 ( $1.0 \times 10^{-15} \sim 1.0 \times 10^{-19}$  g/mL) 利用该传感器检测获得的荧光光谱如图 4(b) 所示, 可以看出荧光强度与罗丹明 B 质量浓度呈现相同的变化趋势, 其质量浓度越低则荧光强度就越低。从荧光光谱中可以看出存在两个峰, 一个在 570 nm, 另一个在 544 nm, 它们分别对应罗丹明 B 在 560 nm 和 526 nm 处吸收的激发态。从荧光光谱结果可以看出, 水凝胶聚合物波导传感器对罗丹明 B 水溶液的检测极限为  $1 \times 10^{-19}$  g/mL, 相比波导倏逝波传感器的  $1 \times 10^{-12}$  g/mL, 提升了 7 个数量级<sup>[18]</sup>。

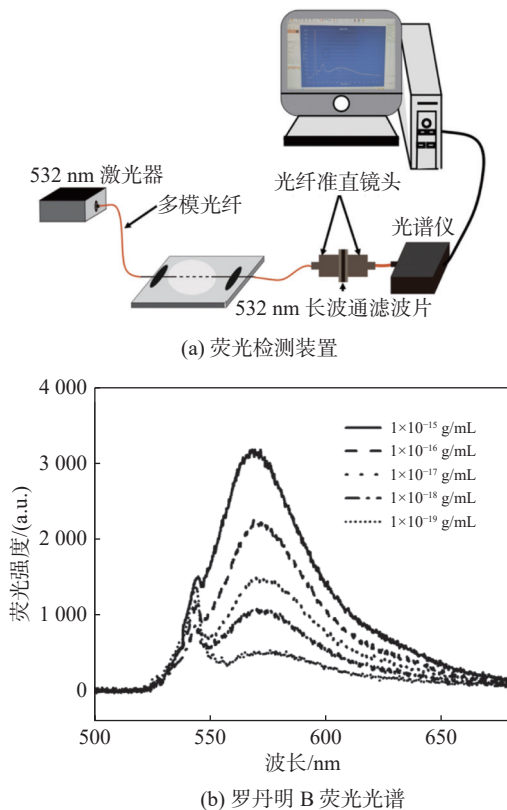


图 4 荧光检测装置及罗丹明 B 荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence detection device and rhodamine B fluorescence spectrum

为了深入了解水凝胶聚合物波导在检测罗丹明 B 水溶液时, 罗丹明 B 分子对波导的渗透过

程, 本文采取了如下方法进行验证: 相同条件下分别制备 6 根水凝胶聚合物波导, 第 1 根不进行任何处理; 第 2 根、第 3 根、第 4 根、第 5 根及第 6 根分别在高浓度的罗丹明 B 水溶液里面分别浸泡 5, 30, 60, 300 和 600 s, 然后取出并迅速吹干表面残留的罗丹明 B 水溶液。利用光纤切割刀将上述 6 根波导从中间切割成为两段, 取其中一段通入 532 nm 激光, 在显微镜下观测所切断面的出光变化, 观测装置如图(5)所示。

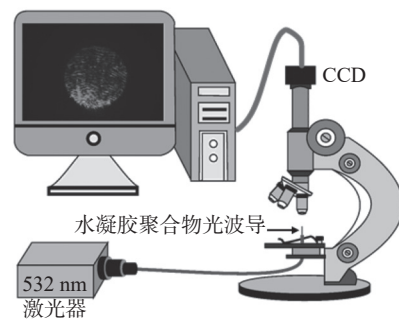


图 5 波导断面出光变化观测装置

Fig. 5 Observation device of light output change in waveguide section

观测结果如图 6 所示。图 6(a) 为未浸泡的水凝胶聚合物波导的断面照片, 可以看到, 断面仅发出 532 nm 的绿光, 无法确认存在罗丹明 B 的荧光。从图 6(b) ~ (f) 可以看出, 水凝胶聚合物波导断面的出光情况是随着罗丹明 B 水溶液浸泡水凝胶聚合物波导的时间变化的, 首先波导外围出现部分罗丹明 B 的荧光, 随着浸泡时间变长, 荧光在变强的同时逐渐向波导中心蔓延, 直到整个断面都是罗丹明 B 的荧光。从图 6(b) ~ (f) 的变化过程可以说明, 罗丹明 B 分

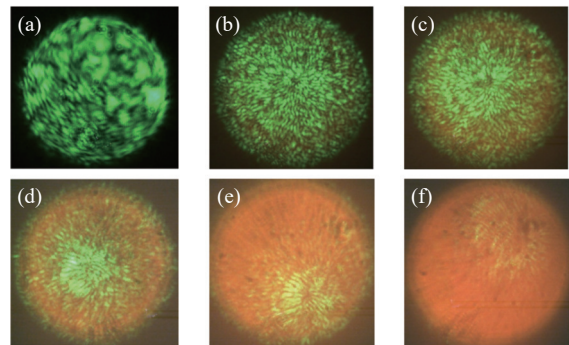


图 6 波导断面的出光变化

Fig. 6 Variation of light output in waveguide section

子在水凝胶聚合物波导吸水过程中逐渐渗透进入波导内部, 得益于水凝胶的亲水性, 整个吸附渗透过程仅为 10 min 左右, 远快于传统的倏逝波探测型波导的测量时间(40 min 左右)<sup>[18]</sup>, 大幅提高了检测效率。

## 4 结 论

制备了一种利用波导内部传输光进行探测的水凝胶聚合物波导传感器, 为波导检测提供了一个新思路。水凝胶聚合物波导具有优异的亲水性和三维网状的微观结构, 可以使待测分子很方便地渗透到波导内部, 从而大幅提高了探测光的利用效率。实验表明, 水凝胶聚合物波导传感器对罗丹明 B 水溶液的吸收检测极限可达到  $1.0 \times 10^{-9}$  g/mL, 荧光检测极限可达到  $1.0 \times 10^{-19}$  g/mL, 比波导倏逝波传感器提高了约百万倍<sup>[18]</sup>。且水凝胶聚合物波导传感器制备方法简单, 具有良好的生物相容性、高灵敏度和长期可靠性, 在生物医学、环境监测和化学传感等领域有着潜在的应用前景。

### 参考文献:

- [1] VOLLMER F, ARNOLD S. Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules[J]. *Nature Methods*, 2008, 5(7): 591 – 596.
- [2] AMEZCUA-CORREA A, YANG J, FINLAYSON C E, et al. Surface-enhanced Raman scattering using microstructured optical fiber substrates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(13): 2024 – 2030.
- [3] XIN X, ZHONG N B, LIAO Q, et al. High-sensitivity four-layer polymer fiber-optic evanescent wave sensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 91: 623 – 628.
- [4] LIO G E, MADRIGAL J B, XU X L, et al. Integration of nanoemitters onto photonic structures by guided evanescent-wave nano-photopolymerization[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(23): 14669 – 14676.
- [5] JIAO L Z, ZHONG N B, ZHAO X D, et al. Recent advances in fiber-optic evanescent wave sensors for monitoring organic and inorganic pollutants in water[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 127: 115892.
- [6] WANG X D, WOLFBEIS O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2013 – 2015)[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(1): 203 – 227.
- [7] THAKUR S, THAKUR V K, AROTIBA O A. History, classification, properties and application of hydrogels: an overview[M]//THAKUR V K, THAKUR M K. *Hydrogels: Recent Advances*. Singapore: Springer, 2018: 29 – 50.
- [8] LIANG X L, ZHANG Z, LI D, et al. Curved volume waveguides induced by Airy beams in negative polarizability nanosuspensions[J]. *Optics Communications*, 2019, 437: 90 – 94.
- [9] TAN B, ZHOU Y T, XU Y Y, et al. Sub-femtogram sensing by engineering evanescent field on a single serially grafted waveguide[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2022, 353: 131177.
- [10] LOU J Y, WANG Y P, TONG L M. Microfiber optical sensors: a review[J]. *Sensors*, 2014, 14(4): 5823 – 5844.
- [11] CAI B, KOMATSU K, SUGIHARA O, et al. A three-dimensional polymeric optical circuit fabrication using a femtosecond laser-assisted self-written waveguide technique[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(25): 253302.
- [12] JRADI S, SOPPERA O, LOUGNOT D J. Fabrication of polymer waveguides between two optical fibers using spatially controlled light-induced polymerization [J]. *Applied Optics*, 2008, 47(22): 3987 – 3993.
- [13] TERASAWA H, TAN F, SUGIHARA O, et al. Light-induced self-written waveguide fabrication using 1550 nm laser light[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(11): 2236 – 2238.
- [14] BALDEV E, MUBARAKALI D, ILAVARASI A, et al. Degradation of synthetic dye, Rhodamine B to environmentally non-toxic products using microalgae [J]. *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces*, 2013, 105: 207 – 214.
- [15] FERNANDEZ J R R, ROCKE T E. Use of Rhodamine B as a biomarker for oral plague vaccination of prairie dogs[J]. *Journal of Wildlife Diseases*, 2011, 47(3): 765 – 768.
- [16] FRY T L, ATWOOD T, DUNBAR M R. Evaluation of Rhodamine B as a biomarker for raccoons[J]. *Human-Wildlife Interactions*, 2010, 4(2): 275 – 282.
- [17] JAIN R, MATHUR M, SIKARWAR S, et al. Removal of the hazardous dye Rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments[J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 85(4): 956 – 964.
- [18] WANG Y K, TAN B, LIU S R, et al. An optical fiber-waveguide-fiber platform for ppt level evanescent field-based sensing[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2020, 306: 127548.

(编辑: 张 磊)