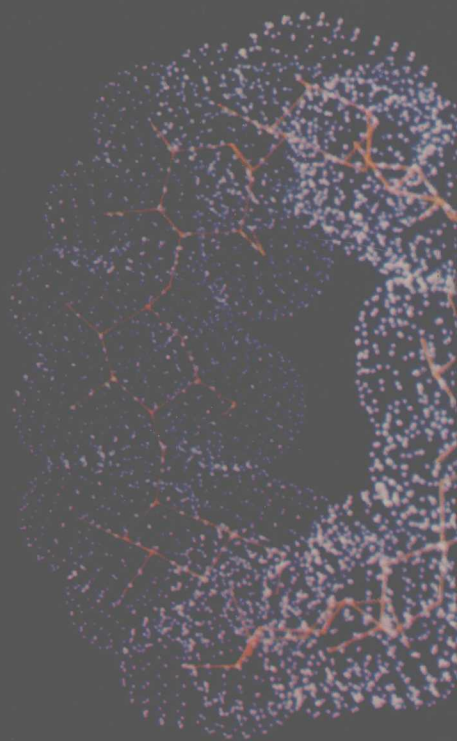


湖南教育出版社

THEORIES AND
METHODS OF OPTICAL
CHEMICAL SENSORS

光化学 传感器 理论与方法

王柯敏编著



73.274
VCH

THEORIES AND
METHODS OF OPTICAL
CHEMICAL SENSORS

光化学传感器 理论与方法

王树敏 编著

赠 湖南大学图书馆

王树敏
2003.3.27

湖南教育出版社

光化学传感器理论与方法

王柯敏 编著

责任编辑：李小娜

湖南教育出版社出版发行（东风路附1号）

湖南省新华书店经销 湖南省新华印刷二厂印刷

850×1168毫米 32开 印张：10.5 字数：260,000

1995年8月第1版 1995年8月第1次印刷

ISBN 7-5355-2242-4/G·2237

定价：14.90元

本书若有印刷、装订错误，可向承印厂调换



作者简介

王柯敏, 1957年生, 湖南宁乡人。教授, 湖南大学化学化工系副主任、化学计量学与传感技术研究所副所长。系中国化学会会员, 湖南省化学化工学会分析化学委员会副主任委员, 湖南省科技进步奖特邀评审专家,《高等学校化学学报》编委。1982、1984和1987年在湖南大学相继获理学学士、硕士、博士学位。长期从事化学传感器研究, 在国内外重要学术刊物上发表60余篇学术论文。1989年赴国际著名化学传感器研究中心瑞士联邦苏黎世高等理工学院(ETH) Simon教授研究组从事博士后研究, 内容主要涉及新兴的化学传感器分支——光化学传感器的理论与应用。1991年由瑞士举家回国后, 继续从事这一前沿领域的研究, 承担国家及省部级科研项目8项, 并应邀赴香港等地访问讲学。曾获国务院政府特殊津贴(1991)、中国科协第三届青年科技奖(1992)、中国化学会优秀青年化学奖(1992)、中国化学会梁树权分析化学奖(1994)及湖南省优秀教师称号(1993)。

内 容 提 要

光化学传感器是以光学信号选择性表达检测体系中化学组分实时信息的装置。它是伴随光学波导器件的进步而迅速发展起来的分析化学前沿研究领域之一。本书系统综述了光化学传感器的发展概况,详细讨论了涉及光化学传感器的光谱学基础理论与光学波导基础理论,介绍了构造光化学传感器量测体系的各单元组件与组装方法,根据传感器的复杂程度不同,分别对普通型、化学修饰型和生物修饰型光化学传感器的响应原理、设计思想与方法及其应用进行了分析与讨论,对光化学传感器的试剂固定化技术与传感器特征也予以重点介绍。这是一本系统介绍光化学传感器理论与方法的重要专著,不仅可作为研究生教材使用,而且是从事传感技术研究与应用的科技工作者、大专院校师生的有价值的参考书。

序 言

PREFACE

中国科学院院士

俞汝勤

分析化学在本世纪经历了一系列重大的发展。从 20 世纪上半叶以研究用于分析测试的化学反应特性为主流的阶段,到随着仪器方法大发展而出现的各种新型分析技术的涌现,各类化学传感器的研究在这些发展中占有突出的位置。光化学传感器作为化学传感器家族中较年轻的一员,已显示了其突出的优越性因而引起研究者的重视。与电化学传感器等较传统的分析手段比较,目前光化学传感器的研究与应用仍有待普及,缺乏有关专门著作是推广这项技术的障碍之一。湖南教育出版社出版的“光化学传感器理论与方法”,是一部这方面不可多得的中文专著。

本书作者长期在湖南大学从事化学传感器研究。他早期工作集中在电化学传感器方面,1989 年赴瑞士苏黎世联邦理工学院(ETH)作博后研究时,在国际化学传感器研究知名学者 W. Simon 教授实验室完成了一系列光化学传感器方面的研究课题。他回国后在湖南大学建立了这方面的研究实验室,为研究生开设了光化学传感器方面的课

程,并继续作出了许多新的成果。这本书是作者在这方面的研究与教学实践经验的总结。本书的出版,必将对推动光化学传感器在我国的发展作出有益的贡献,期望有更多的分析工作者在这一领域作出新的成绩。

1994年10月
于湖南大学

目 录

CONTENTS

第1章 绪 论

.....	(1)
§ 1.1 光化学传感器的发展概况	(1)
§ 1.2 光化学传感器的分类	(9)
§ 1.3 光化学传感器的特点	(12)
§ 1.4 光化学传感器量测体系	(15)
参考文献	(17)

第2章 光化学传感器的光谱学基础

.....	(30)
§ 2.1 概 述	(30)
§ 2.2 紫外与可见吸收	(34)
§ 2.3 红外吸收	(45)
§ 2.4 荧 光	(48)
§ 2.5 磷 光	(64)
§ 2.6 化学发光	(66)
§ 2.7 拉曼散射	(68)
§ 2.8 折射、反射、衍射和干涉	(71)
§ 2.9 偏 振	(74)
§ 2.10 其他技术	(77)
参考文献	(78)

第3章 光化学传感器的光学波导基础

.....	(84)
§ 3.1 概 述	(84)
§ 3.2 全内反射	(85)
§ 3.3 消 失 波	(87)
§ 3.4 光学波导构型	(89)
§ 3.5 光学波导损耗	(95)
§ 3.6 光学波导色散	(100)
§ 3.7 光导纤维制造工艺简介	(104)
参考文献	(108)
第 4 章 光化学传感器测量仪器	
.....	(111)
§ 4.1 概 述	(111)
§ 4.2 光 源	(113)
§ 4.3 光检测器	(119)
§ 4.4 光耦合效率	(123)
§ 4.5 光极探头设计	(133)
§ 4.6 储槽型光极	(142)
§ 4.7 光化学传感器测量仪器的组装	(146)
§ 4.8 适于基础研究的流通测量池	(149)
参考文献	(153)
第 5 章 普通光学波导传感器	
.....	(156)
§ 5.1 概 述	(156)
§ 5.2 基于样品折射率变化的传感器	(157)
§ 5.3 基于分析对象光谱性质的传感器	(159)
§ 5.4 应用实例	(162)
参考文献	(173)
第 6 章 化学修饰传感器	

.....	(177)
§ 6.1 识别原理	(177)
§ 6.2 简单配合物体系	(188)
§ 6.3 离子交换体系	(197)
§ 6.4 共萃取体系	(204)
§ 6.5 其他体系	(208)
§ 6.6 应用实例	(216)
参考文献	(226)
第 7 章 生物修饰传感器	
.....	(233)
§ 7.1 识别原理	(233)
§ 7.2 基于普通光学波导传感器的酶催化传感器	
.....	(241)
§ 7.3 基于化学修饰传感器的酶催化传感器	
.....	(250)
§ 7.4 基于简单免疫体系的光化学传感器	(254)
§ 7.5 基于竞争免疫体系的光化学传感器	(261)
§ 7.6 应用实例	(267)
参考文献	(271)
第 8 章 敏感试剂固定化方法	
.....	(275)
§ 8.1 概 述	(275)
§ 8.2 敏感层支持体材料	(277)
§ 8.3 机械固定法	(279)
§ 8.4 电价固定法	(284)
§ 8.5 共价固定法	(286)
§ 8.6 亚微米光纤化学与生物传感器	(291)
参考文献	(295)

第 9 章 传感器特征	
.....	(301)
§ 9.1 概 述	(301)
§ 9.2 选择性	(302)
§ 9.3 灵敏度、测量范围和检出限	(308)
§ 9.4 响应时间	(316)
§ 9.5 使用寿命	(317)
§ 9.6 稳定性、可逆性	(318)
参考文献	(320)
后 记	(322)

第 1 章

CHAPTER ONE

绪 论

§ 1.1 光化学传感器的发展概况

分析化学最重要的任务之一就是要选择性获取物质的化学信息。通常的做法是将分析样品带到实验室,通过气相色谱(GC)或液相色谱(LC)与红外光谱(IR)、质谱(MS)或其他灵敏分析技术的结合使用,使分析工作者具有极大的能力来解决非常复杂的分析难题。随着分析仪器的飞速发展,这种能力还会进一步加强,获得的信息也会更趋丰富。然而,社会的发展也越来越迫切地要求我们的分析实验室能进入分析样品产生的现场。在线(on line)分析、线内(in line)分析和体内(in vivo)分析等单词频繁地出现在当今的分析化学文献中。不难想象,在医院的临床监护、工厂的化学过程控制、人类工作与生活环境的监测与保护等领域是多么需要实时的化学信息。另一方面,在那些难于采样的危险场所,化学信息的获取也是十分棘手的。为了解决这些问题,在分析仪器与分析样品之间显然需要存在一个实时且选择性传递信息的“界面”(interface)。

化学传感器(Chemical Sensors)正是这样的在分析仪器与分

析样品之间实时传递选择性信息的界面。进一步说,化学传感器实际上是一类能选择性地将分析对象的化学信息,例如化学组成与浓度等,连续转变为分析仪器易测量的物理信号的装置。由于这里存在化学量与物理量之间的变换,有人又称这类装置为换能器(Transducer)。为避免与电子装置中常用的换能器一词混淆,在本书中我们将使用更为通用的传感器一词。在各种类型的化学传感器中,电化学传感器(Electrochemical Sensors)与光化学传感器(Optical Chemical Sensors)是最大的两个分支^[1]。本世纪初出现的玻璃 pH 电极至今仍广为使用,而近年发展的微电极伏安技术、化学修饰电极等则得益于现代尖端科学技术而充满活力^[2]。电化学传感器是建立在电化学与电量测技术基础上的将分析对象的化学信息以电位、电流和电导等电学量表达的传感装置。相对而言,光化学传感器则是化学传感器中的新成员。它的蓬勃发展始于 80 年代,短短十余年的努力就取得了引人注目的成绩,迅速崛起成为现代分析化学的前沿研究领域之一,被誉为分析化学的一项重大发展^[3,4]。光化学传感器是建立在光谱化学和光学波导与量测技术基础上的将分析对象的化学信息以吸收、反射、荧光或化学发光、散射、折射和偏振光等光学性质表达的传感装置。从这个意义上讲,pH 试纸可看作最早的光化学传感装置。实际上,它是现代光化学传感器的雏形。在 pH 试纸中,具有化学识别功能的酸碱指示剂固定于纤维素上,将溶液中氢离子浓度的变化表现为试纸颜色即吸收性质的变化,只不过这一光学信号的检测不是通过电子仪器完成,而是依赖人们的眼睛识别的。

光化学传感器的真正历史,可以追溯到 30 年代 Kautsky 和 Hirsch 所做的工作^[5]。他们发现吸附于硅胶上的吡啶黄或荧光素的磷光可被低浓度的三重态氧熄灭。基于这一原理,他们设计了

一个可连续检测光合成过程中产生的微量氧的传感装置。由于测量条件较为苛刻,这一成果并未引起人们重视。1968年,Bergman在国际著名的学术杂志《Nature》上发表了基于荧光熄灭快速测定氧气的检测器^[6]。他们提出的紫外光源、浸渍有荧蒽的聚乙烯敏感层、流通测量池和光电池位置等设计思想至今仍被频频采用。1975年,Lübberts和Opitz^[7]采用Bergman的设计思想,基于更加灵敏的荧光试剂茚丁二酸研制出灵敏的氧传感器。这种氧敏感荧光染料至今仍在许多生物光化学传感器中作为内传感体系。他们还基于离子选择性气敏电极的原理,用碳酸盐作内参比溶液用pH指示剂构造内光化学敏感层,同样用聚四氟乙烯作为透气膜材料,研制成功气敏光化学传感器。最有意义的是,他们为这类新型的传感装置创造了两个新名词,其一是“Optode”^[7],作者解释源于希腊语“οπτικός οδός”,意思是光学测量途径。其二是“Optrode”^[8],源于“Optical electrode”。从构词学的角度,前者更为严谨,因而在欧洲大陆趋于流行。而在美国则乐于使用后者。在国内目前均译成“光极”。最早将光化学传感器或光极与光导纤维联系起来的工作由Hesse完成^[9]。在他的专利中,荧光熄灭仍用作氧和碘的传感信号,对单根光纤和光纤束的使用情况也进行了讨论。1975年Hardy^[10]提出了一个全新的构思,将光导纤维纤芯外壁的涂层与保护层剥去,直接涂覆一层敏感指示剂,由于光线能多次全反射通过试剂层,则使吸收测量灵敏度显著提高。虽然这些光化学传感器的早期研究工作对于光化学传感器的发展有相当影响,但是,直到1980年Peterson等人^[11]详细描述光纤pH传感器的构造并成功应用于体内与体外血液pH值测量的工作发表以前,所有关于光化学传感器的研究仍然是零星的、不系统的工作。类似于Frاند发明氟化镧单晶氟离子电极对离子选择性电极

研究的推动, Peterson 等人的工作在光化学传感器的发展历史上亦具有里程碑式的意义。

实际上, Peterson 等人的工作带动的光化学传感器研究的热潮, 并不完全归功于他们工作的完美, 在很大程度上也应当归功于现代通信技术迅猛发展伴随而来的光学硬件的完善与价廉。今天, 人们并不陌生的光导纤维在二十多年前却处在问世前的痛苦挣扎之中。历史上, 光学比电磁学发展得早, 而且在信息传输上利用光也比利用电要早得多。最早利用光学符号形式传递信息, 可以追溯到古代的烽火台。但是, 后来电获得了急速的发展。光的传输由于没有具备像电那样低损耗的传输线路而发展缓慢。虽然 1951 年就发明了医疗用玻璃光纤, 但直到 70 年代, 光纤传输光的损耗仍然十分严重, 其损耗值在 100~1000 分贝/千米之间徘徊。在 1970 年前后, 由于采用了一种称为气相沉积法的新光纤制造工艺, 光纤的损耗发生了十分明显的下降。目前, 最好的高纯石英光纤的损耗仅为 0.2 分贝/千米。取得这样的成绩是令人骄傲的。因为我们日常生活中所用的窗玻璃的损耗为数千分贝/千米, 就连望远镜等仪器上使用的高级光学玻璃其损耗也大于 500 分贝/千米, 而载频通信用的同轴电缆其损耗亦达 10 分贝/千米^[12]。光纤制造技术的进步使通信技术发生了革命性的变化。光纤通信技术较之原来的电信技术, 通信系统容量显著增加, 而单位信道成本明显降低。可以认为纤维光学通信技术是当之无愧的 20 世纪最重要的科学工程成就之一。纤维光学通信技术的发展反过来又促进了各种光学波导、光源与光检测器等光学与光电子元件的迅猛发展。仅从市场价格来看, 最近 30 年内就发生了明显的变化。以波导材料为例, 单根单模光纤在 70 年代价格高达数百美元/米, 而且在实验室规模生产, 很难得到; 到了 80 年代, 价格降至 5~10

美元/米,已达到工业化生产规模,较易得到;90年代,价格低至0.1美元/米,且已成为随处可见的通信技术中的标准件。光纤传感技术最先在物理参数上实现突破,各种各样的声音、流速、加速度、电场和磁场等物理量光纤传感器得到了迅速发展^[13,14]。光纤物理传感器主要利用物理参量对光学波导传光性质的影响提取信息。例如基于法拉第效应的磁场、电压、电流的传感^[15]。在各种光学硬件变得易得和价廉的80年代,通过将光纤端部修饰一层化学识别敏感层,使光纤传感进入分子、离子的识别领域,变得流行起来。也是从这时起,传统的光谱化学与纤维光学结合使光化学传感器的研究真正取得了突破性的发展。

继 Peterson 后,国际上逐渐形成了多个连续、系统地研究光化学传感器的研究小组,其中美国新罕布什尔大学的 W. R. Seitz 研究组着重研究光化学传感器的结构、试剂固定方法、各种离子传感方法和化学发光方法;美国衣阿华大学的 M. A. Arnold 研究组着重研究各种生物光化学传感器;奥地利卡尔弗兰兹大学的 O. S. Wolfbeis 研究组着重研究各种基于荧光信息的光化学传感器;瑞士苏黎士联邦高等理工学院的 W. Simon 研究组着重研究基于中性载体选择性识别的光化学传感器。这些研究均取得重要进展。他们的工作带动了世界范围的光化学传感器研究热潮。除了常规的光谱信息外,诸如二次谐波^[16]、光致发光^[17]、相分辨荧光光谱^[18]、等离子体共振谱^[19]等新技术均推广用于光化学传感器。在应用方面也有了很大的突破,例如以光化学传感器为探头的血气分析仪,其商品已发展到第四代。该仪器能自动、连续地显示9个血气参数,已成功应用于心肺外科手术监护。表1-1择要列举了一批重要的光化学传感器的测试对象。从检测的对象看,包罗的范围之广,涉及的分析领域之多是许多传统的传感技术所难以

比拟的。可见,光化学传感器这一年轻的传感新技术,已经在短时间内迅速发展成为化学传感技术中最活跃和最重要的研究领域之一。表 1-2 则列举了一些光化学传感器研究方面的重要综述性文章,以便读者比较与查阅。

表 1-1 光化学传感器的测试对象

分 类	测 试 对 象
无机阳离子	H^+ [11.20~44h], Li^+ [45], Na^+ [46~49b], K^+ [50~55c], Ca^{2+} [56~63a], Mg^{2+} [63b~64b], Be^{2+} [65], Cd^{2+} [64.66~67b], Zn^{2+} [64.68a.68b], Hg^{2+} [69], Co^{2+} [70a], Ni^{2+} [70a], Fe^{2+} [70a], Cu^{2+} [70a.70b], Ga^{3+} [70a.67b], In^{3+} [70a], Al^{3+} [64.71], Cr^{3+} [70], NH_4^+ [72~75], UO_2^{2+} [70a], Pb^{2+} [210a~210c]
无机阴离子	F^- [76~78], Cl^- [79a.79b], Br^- [80], I^- [80], NO_3^- [81.82], CN^- [83], SO_4^{2-} [84], ClO_4^- [85], SCN^- [85]
无机电中性分子	H_2O [86~92d], H_2O_2 [93~94b], CO_2 [95~102h], CO [103~106], SO_2 [107~111b], O_2 [112~122d], O_3 [123], NH_3 [92e.92f.124~139e], I_2 [140~142], H_2 [143~144b], Cl_2 [145a~145d], NO_x [146~149b], HF [150], Br_2 [211], Hg 蒸气[214], H_2S [220a.220b], NO_2 [223]
芳香烃	稠环芳烃[151a~151d], 苊[154], 邻硝基甲苯[156], 三硝基甲苯[156.157], 苦味酸[158~161], 硝基苯[162], 硝基芳香化合物[163], 二甲苯[221]
脂肪烃	甲烷[186a~186c], 二氯甲烷[221], 乙烯[230.231]
醇	甲醇[174], 乙醇[175~180], 乙二醇[228], 苯并(α) 茈四醇[187]
胺	苯乙胺[152.153], 苯胺[182], 脂肪胺[183], 多巴胺[196b], 氯胺[197], 谷氨酰胺[181a]
有机酸	羧酸[184], 乳酸[151a], 乳酸盐[151b~151d], 抗坏血酸[195.196a], 谷氨酸盐[181a.181b], 草酸[181a], 草酸盐[217], 酪氨酸[181a], 氨基酸[198], 赖氨酸[226], 尿酸[181a], 甘油-3-磷酸[181a], 3-羟基丁酸[181a], 苹果酸[181a], 丙酮酸盐[181a], 脱氧核糖核酸[195.196]