

· 电子信息材料与器件 ·

复合化学镀固定敏感物质的氧传感器研究

熊小莉^{1,2}, 袁红雁², 肖丹²

(1. 西南科技大学材料学院 四川 绵阳 621002; 2. 四川大学化学工程学院 成都 610065)

【摘要】利用复合化学镀方法在200目铜网上固定硅胶颗粒,得到了Silica-Ni-P的复合化学镀层,并研究了以它作为支持体系,以[Ru(bpy)₃]Cl₂为敏感物质的光学氧传感器的响应特性。该敏感镀层具有良好的稳定性、重现性和灵敏度,对气态氧有着较好的响应,在低浓度范围内(0%~20%)符合Stern-Volmer方程。

关键词 铜网; 氧传感器; Silica-Ni-P复合化学镀层; [Ru(bpy)₃]Cl₂
中图分类号 TH83 文献标识码 A

Oxygen Sensor Based on Oxygen-Sensitive Ruthenium Complex Immobilized on Silica-Ni-P Composite Coating

XIONG Xiao-li^{1,2}, YUAN Hong-yan², XIAO Dan²

(1. School of Material, Southwest University of Science and Technology Mianyang Sichuan 621002;
2. School of Chemical Engineering, Sichuan University Chengdu 610065)

Abstract Silica-Ni-P composite coating is fabricated by dip-coating onto a 200-mesh copper-screen substrate. The sensing characteristics of the oxygen photosensor is studied with [Ru(bpy)₃]Cl₂ as sensing element and Silica-Ni-P composite coating as support system. The sample coating has good repeatability, photostability, sensitivity, and good response to oxygen; it accords with Stern-Volmer equation during the oxygen concentration range 0%~20%.

Key words copper-screen substrate; oxygen sensor; Silica-Ni-P composite coating; Ruthenium complex

氧气是人类赖以生存的重要条件,氧气的检测在生物、医学、环境及工业过程等领域都有着极其重要的意义,每年都有大量的文献报道各种各样的新型氧传感器。人们根据钌的络合物的荧光可有效地被分子氧所猝灭的特性做了许多研究,从固定敏感物质的支持体系着手,先后采用了Sol-gel包埋、聚合物以及硅橡胶成膜等方法^[1-3],但这些方法不同程度地存在一些缺陷。考虑到200目的铜网有着很多细小的镶嵌硅胶颗粒的小孔,可使敏感物质充分地接触,因此本文从硅胶的固定方法着手,采用化学镀方法来固定硅胶颗粒,得到了Silica-Ni-P的复合化学镀层,将此镀层用敏感物质[Ru(bpy)₃]Cl₂浸泡处理后,考察其对气态氧的响应性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

敏感物质氯化三联吡啶钌[Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O购

自Fluka公司,其他试剂硫酸镍、乳酸、次亚磷酸钠、醋酸铅、醋酸、醋酸钠、氨水等均均为市售分析纯化学试剂。所用N₂(99.9%)和O₂(99.9%)混合成不同比例的气体后使用。

1.2 化学镀溶液的配制

准确称取2.5 g硫酸镍、3.0 g次亚磷酸钠,按文献[4]的步骤和搅拌条件,分别加入1.5 mL的乳酸、3.0 mL稳定剂醋酸铅(1×10⁻⁶ g/mL)和10 mLHAC-NaAC缓冲溶液(pH=5.0),稀释至100.0 mL,最后再用8%的氨水调整溶液的pH,使其pH=5。配制好的镀液放置待用。

1.3 Silica-Ni-P敏感复合化学镀层的制备

取15 mL已配制好的镀液于一小烧杯中,加入30 mg层析硅胶,超声30 min,加入一块200目的铜网(1.4 cm×2 cm),水浴90℃下施镀2.5 h后即得到Silica-Ni-P的复合化学镀层,用蒸馏水冲洗干净并

烘干,再用 6.053×10^{-4} mol/L的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的乙醇溶液浸泡约10 min,取出,用乙醇和去离子水洗涤至少三次以除去表面的残留物,用电吹风吹干,放于干燥器中保存待用。

1.4 荧光检测

将固定有敏感物质的Silica-Ni-P的复合镀层固定在比色皿中,使其与入射光成 45° 角,如图1所示。敏感膜在不同气态氧浓度(0%~100%)中的荧光强度的测量按如下方法进行:将不同氧气含量的混合气体用导气管直接导入载有敏感复合镀层的比色皿中,总流速保持在100 mL/s,待混合气体在比色皿中达到平衡后(约5 min)进行测试。所有检测都是在常温常压条件下进行。

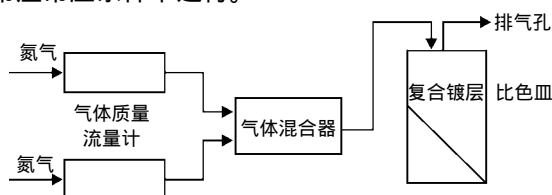


图1 不同浓度的标准气体混合系统和测量流通池示意图

2 结果与讨论

2.1 复合化学镀机理

以次磷酸盐为还原剂的镍磷共沉积机理为(酸性镀液中)^[4]: $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + 2\text{NaH}_2\text{PO}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $2\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{P} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

当加入硅胶颗粒后,随着镍离子的还原,硅胶颗粒与单质镍共同沉积在铜网上,形成Silica-Ni-P的复合化学镀层,如图2所示,图中1为Ni-P复合镀层,2为吸附了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的硅胶颗粒,3为铜网基材。

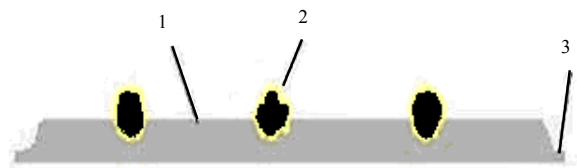


图2 以铜网为基材的Silica-Ni-P的复合化学镀层示意图

2.2 对氧的响应机理

氧分子是一种常见的荧光猝灭剂,根据荧光物质的荧光猝灭程度可以检测氧分子。荧光试剂 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 对氧的响应通常是一种动态猝灭过程,可用下式来表示^[5]: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + h\nu \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$; $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*} + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 。

2.3 荧光光谱

图3所示为Silica-Ni-P敏感复合镀层在纯 N_2 和纯

O_2 中的荧光光谱(激发波长为469 nm,发射波长为604 nm),在 N_2 中的荧光强度与其在 O_2 中的荧光强度 $I_0/I=19.2$,表明由此法制得的固定敏感物质的复合镀层氧传感器有较高的灵敏度。

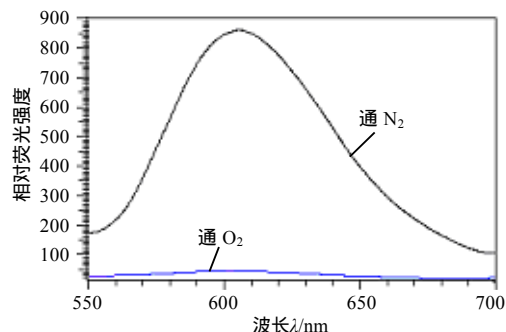


图3 Silica-Ni-P敏感复合镀层的荧光光谱

2.4 响应特性

测试了该Silica-Ni-P敏感复合镀层在不同浓度的气态氧环境中的荧光强度,其响应曲线如图4所示。由图可知,该复合镀层对低浓度氧(0~20)比较敏感,并且在这个范围内该敏感膜对氧的响应符合Stern-Volmer方程($I_0/I=K_{sv}[\text{O}_2]$),这比文献[6]报道的范围要宽一倍。当氧浓度较大时,曲线逐渐向下弯曲,一定程度的偏离Stern-Volmer方程。这可能是由于敏感物质被固定在Silica-Ni-P的镀层上,一方面随着氧分子浓度的增加,扩散速度受到复合镀层的限制;另一方面,由于微观非均相作用,使得 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 在复合镀层内的存在状态具有多样性等原因,导致氧分子在不同浓度时对复合镀层荧光猝灭模式存在多样性等原因造成的。

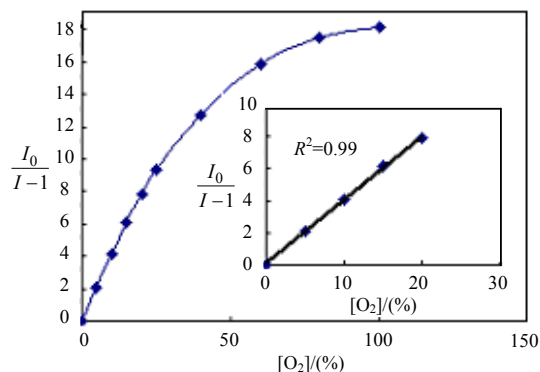


图4 室温下Silica-Ni-P敏感复合镀层的Stern-Volmer曲线

2.5 重现性

在日本HitachiF-4500荧光仪上作时间扫描,结果表明,经过两组气体的多次反复测定,该敏感镀层分别在100氧气和100氮气饱和情况下的荧光强度与原来没有明显变化,表明该敏感镀层具有良好的重现性,如图5所示。图中(1)为100%的氮气;(2)为

100%的氧气。且响应时间和恢复时间分别约为50 s和60 s。

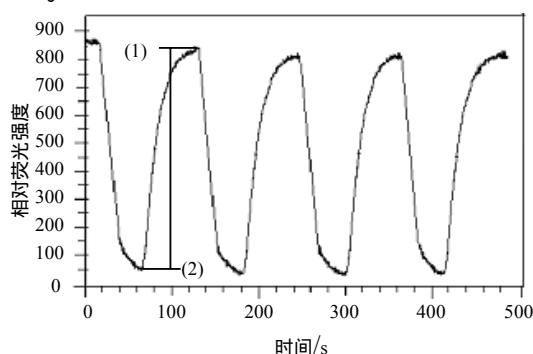


图5 Silica-Ni-P敏感复合镀层分别在100%的氮气和100%的氧气环境中的响应时间和重现性

2.6 寿命及稳定性

对传感器进行了长达4个月的考察, Silica-Ni-P敏感复合镀层各项性能都没有发生变化,其使用寿命约4个月。另外还对Silica-Ni-P敏感复合镀层对光照的稳定性进行了考察。在100%的氮气环境中,该复合镀层在469 nm的激发光下连续照射1 h,其荧光强度基本上没有发生变化(仅下降了不到0.1),如图5所示,表明该复合镀层对激发光有很好的稳定性。

3 结论

采用以铜网做基材进行化学镀得到的Silica-Ni-P复合化学镀层为支持体系,用敏感物质 $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 处理后,对气态氧响应特性的实验结果表明:该法对气态氧有着较好的响应,符合Stern-Volmer方程;重现性和稳定性良好,寿命长达4个月;该敏感复合镀层全固态,且惰性,可以防止

外界水蒸气进入支持体系内部而使荧光染料溶解泄漏。因此,该法提供了一种全新的固定敏感物质的方法。

本文研究工作得到西南科技大学青年预研基金项目(ZK043002)资助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] CHOI M F, XIAO D. Oxygen-sensitive reverse-phase optode membrane using silica gel-adsorbed ruthenium() complex embedded in gelatin film[J]. Anal. Chim. Acta., 1999, 387(2): 197-205.
- [2] YUTAKA A A, ICHIRO O. Optical oxygen sensing materials: chemisorption film of ruthenium() polypyridyl complexes attached to anionic polymer[J]. Sens.. Actuators B, 2003, 88(2): 162-167.
- [3] CHOI M F, XIAO D. Single standard calibration for an optical oxygen sensor based on luminescence quenching of a ruthenium complex[J]. Anal. Chim., Acta., 2000, 403(1-2): 57-65.
- [4] 李 宁, 袁国伟, 黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 89-90.
- [5] KNEAS K A, DEMAS J N, NGUYEN B. Method for measuring oxygen diffusion coefficients of polymer films by luminescence quenching[J]. Anal. Chem. Acta., 2002, 74(5): 1111- 1118.
- [6] AMAO Y, ASAI K, OKURA I, et al. Platinum porphyrin embedded in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) film as an optical oxygen sensor for trace analysis of oxygen[J]. Analyst, 2000, 125(11): 1911-1914.

编辑 孙晓丹

(上接第212页)

参 考 文 献

- [1] CARDOSO J F, LAHELD B H. Equivariant adaptive source separation[J]. IEEE Trans. on Signal Processing, 1996, 44(12): 3017-3029.
- [2] KECHRITIS G, ZERVAS E, MANOLAKOS E S. Using recurrent neural networks for adaptive communication channel equalization[J]. IEEE Trans. on Neural Network, 1994, 5(2): 267-278.
- [3] ICCHI P G, PRATI G. Blind equalization and carrier recovering using a " Stop-and-Go " decision directed algorithm [J]. IEEE Trans. on Commun., 1987, 35(9): 877-887.
- [4] ZQT LUO, MENG M, WONG K M, et al. A fractionally spaced blind equalizer based on linear programming[J]. IEEE Trans. on SP, 2002, 50(7): 1650-1659.
- [5] PORAT B, FRIEDLANDER B. Blind equalization of digital communication channels using high-order moments[J]. IEEE Trans. on SP, 1991, 39(2): 522-526.
- [6] 徐金标, 葛建华, 王育民. 基于CMA算法的双模式盲均衡算法[J]. 通信学报, 1997, 18(2): 65-69.
- [7] GODARD D J. Self-recovering equalization and carrier tracking in two dimensional data communication systems[J]. IEEE Trans. Commun., 1980, 28: 1867-1875.
- [8] WILLIAMS R J, ZIPSER D. A learning algorithm for continually running fully recurrent neural networks[J]. Neural Computation, 1989, 1: 270-280.

编辑 黄 莘