



## 基于荧光猝灭效应的光纤传感器研究进展

陈静, 杨翌, 黄宇豪, 周明辉, 赵奔阳, 夏历, 李微

### 引用本文:

陈静, 杨, 黄宇豪, 等. 基于荧光猝灭效应的光纤传感器研究进展[J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1269–1278.

CHEN Jing, YANG Zhao, HUANG Yu-hao, et al. Research Progress of Optical Fiber Sensors Based on Fluorescence Quenching Effect[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(10): 1269–1278.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200206>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### GdNbO<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 荧光粉的上转换发光与温度特性

Upconversion Luminescence and Temperature Characteristics of GdNbO<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Phosphors

发光学报. 2017, 38(9): 1129–1135 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1129>

### 基于氧化石墨烯荧光适体传感器的多巴胺检测

Fluorescent Aptamer Biosensor for The Detection of Dopamine with Graphene Oxide

发光学报. 2016, 37(7): 881–886 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163707.0881>

### 纳米金膜及金壳表面局域等离子体对上转换荧光波长的选择调控

Wavelength Dependent Modulation of Upconversion Luminescence via Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanofilm and Nanoshell

发光学报. 2019, 40(6): 743–750 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194006.0743>

### 基于香豆素的荧光传感器及其对次氯酸根的快速检测

Rapid-responsive Fluorescent Probes Based on Coumarin Dye for Sensitive Detection of Hypochlorite

发光学报. 2018, 39(8): 1182–1191 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183908.1182>

### 一步合成硫、氮共掺杂的碳量子点及其在Fe<sup>3+</sup>检测中的应用

One-step Synthesis of Sulfur-and Nitrogen-co-doped Carbon Quantum Dots for Fe(III) Detection

发光学报. 2016, 37(4): 410–415 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163704.0410>

文章编号: 1000-7032(2020)10-1269-10

## 基于荧光猝灭效应的光纤传感器研究进展

陈 静, 杨 颢, 黄宇豪, 周明辉, 赵奔阳, 夏 历\*, 李 微

(华中科技大学 光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 光纤荧光传感器结合了荧光检测灵敏度高、鉴别性强和光纤体积小、抗干扰能力强等优点, 由于部分荧光检测物质对荧光强度有猝灭作用, 所以基于猝灭效应的光纤荧光传感器具有重要的研究意义。本文对基于荧光猝灭效应光纤传感器的研究进展进行综述, 简要描述了荧光猝灭效应的检测机理, 并根据传感光纤结构的不同, 对光纤与荧光检测的结合机理进行了分类总结。在此基础上阐述了基于荧光猝灭效应的光纤荧光传感器在重金属离子检测、爆炸物检测等领域的应用, 分析了猝灭剂、荧光材料的相互作用和传感器的性能指标, 最后对其发展方向进行了展望。

**关键词:** 光谱检测; 光纤传感; 发光机理; 荧光猝灭

中图分类号: O433 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200206

## Research Progress of Optical Fiber Sensors Based on Fluorescence Quenching Effect

CHEN Jing, YANG Zhao, HUANG Yu-hao, ZHOU Ming-hui, ZHAO Ben-yang, XIA Li\*, LI Wei

(School of Optics and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xiali@hust.edu.cn

**Abstract:** Optical fiber fluorescence sensor combines the advantages of high sensitivity, strong discrimination of the fluorescence detection and small size, strong anti-interference ability of fiber. Because some of the fluorescent detection substances have a quenching effect on the fluorescence intensity, the optical fiber fluorescence sensor based on the quenching effect has important research significance. In this paper, the research progress of the optical fiber sensor based on the fluorescence quenching effect is reviewed. The detection mechanism of the fluorescence quenching effect is briefly described. The combination mechanism of the optical fiber and the fluorescence detection is classified and summarized according to the structure of the sensing optical fiber. On this basis, the applications of the optical fiber fluorescent sensor based on the fluorescence quenching effect in the fields of heavy metal ion detection, explosive detection and other fields are described. The interaction between the quencher and fluorescent material, and the performance index of the sensor are analyzed. Finally, the development direction of the optical fiber sensors based on fluorescence quenching effect is prospected.

**Key words:** spectral detection; optical fiber sensing; luminescence mechanism; fluorescence quenching

收稿日期: 2020-07-14; 修订日期: 2020-08-04

基金项目: 国家自然科学基金(61775065)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61775065)

## 1 引 言

荧光检测法具有极高的灵敏度、良好的鉴别性和实时监测性,可以很好地将化学问题物理化处理<sup>[1]</sup>。2020年1月,新型冠状病毒肺炎疫情(简称新冠肺炎)全面爆发。荧光聚合酶链式反应(PCR)检测仪在病毒确诊中起着关键作用<sup>[2]</sup>;但荧光PCR检测仪仍有一些缺点,例如对操作人员及操作技术要求高、检测时间长、仪器体积庞大不易携带等<sup>[3]</sup>。而光纤具有体积小、价格便宜等优势,如果将光纤与荧光检测技术相结合,可以避免上述缺点。

荧光猝灭是指溶剂分子使荧光分子发生猝灭的现象<sup>[4]</sup>。1931年,Kautsky在叶绿素荧光诱导实验<sup>[5-6]</sup>中发现氧分子可以猝灭荧光,于是提出荧光猝灭原理<sup>[7]</sup>。氧分子、重金属离子、温度等都可以作为“荧光猝灭剂”,对荧光强度产生猝灭作用,基于荧光猝灭效应的传感器有效地利用了这一特点,具有重大的研究意义和应用价值。

本文以基于荧光猝灭效应的光纤传感器为主题,通过对传感光纤结构进行分类的方式,详细地阐述了光纤与荧光检测的有机结合,综述了基于荧光猝灭效应的光纤传感器的应用领域,最后对其未来发展进行了展望。

## 2 荧光猝灭原理

### 2.1 荧光检测机理

当光照射到某物质上时,其原子核周围的电子吸收光能量,从基态跃迁到高能级激发态。由于单线态的不稳定性,电子会恢复到基态自发辐射产生荧光,该现象称为弛豫<sup>[8]</sup>,荧光光谱较吸收光谱波长的红移称为斯托克斯位移<sup>[9]</sup>。根据待测物的不同,可以通过解调发射光谱<sup>[10-11]</sup>、荧光强度<sup>[12-13]</sup>和荧光寿命<sup>[14-15]</sup>等参数来定量分析待测物。荧光检测法主要是基于具有荧光效应的物质进行直接检测或利用荧光染料标记法进行间接检测。

### 2.2 荧光猝灭效应

荧光猝灭可以简单地描述为通过荧光分子和猝灭分子的相互作用来减少荧光分子的荧光强度<sup>[16]</sup>。荧光猝灭可以分为两个类别,分别是静态猝灭和动态猝灭。静态猝灭指两分子弱结合形成的复合物使荧光完全消失;动态猝灭则是一种电

子转移或能量转移的过程,荧光的猝灭程度和猝灭剂有关<sup>[17-18]</sup>。动态猝灭主要包括:浓度猝灭、杂质猝灭、温度猝灭等,其过程通常遵循 Stern-Volmer 方程:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}C_Q, \quad (1)$$

其中, $I_0$ 、 $\tau_0$ 、 $I$ 和 $\tau$ 分别是浓度为 $C_Q$ 的指示剂染料在不存在和存在猝灭剂时的荧光强度和荧光寿命; $K_{sv}$ 是 Stern-Volmer 猝灭常数,单位通常为浓度单位的倒数,与猝灭剂的猝灭效率有关。荧光信号取决于猝灭剂浓度,所以在包含或添加了荧光化合物的样品中,可以通过猝灭作用来确定其信息。

## 3 传感光纤结构

### 3.1 空间光耦合型

光纤在荧光检测中最简单的应用是将其用于激发光和接收光的传输,荧光检测过程则在光纤外的空间中进行。由于激发光纤和接收光纤的分离式结构会导致大部分的荧光信号丢失,所以经典的结构是由1根激发光纤和6根接收光纤构成的组合光纤<sup>[19]</sup>。但是在该光纤模式中,大量的入射光会被耦合进入低阶模式,并且被噪声信号干扰的接收光纤存在阈值饱和问题,影响荧光信号的解调。为解决上述问题,Sandra等<sup>[20]</sup>将两根标准多模光纤组成一个直径约为150  $\mu\text{m}$ 的光纤探针,如图1所示。该结构的传输功率损耗小于0.2 dB,由于波导纤芯不耦合,不会造成无关干扰。Moradi等<sup>[21]</sup>则利用微流控芯片的高度集成化、低消耗等优势,提出如图2所示的蛇形通道微流控结构,同样可以有效地减少信号干扰。

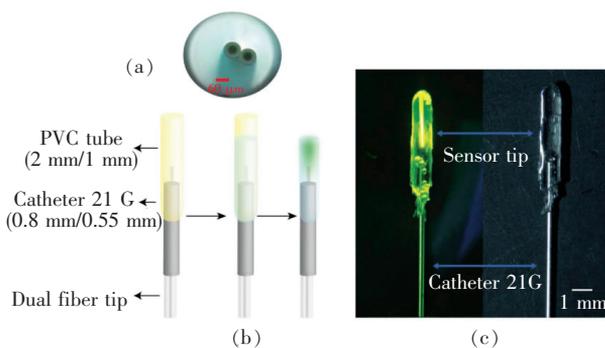


图1 双光纤探针的端面(a)、组成材料(b)、传感探头(c)。

Fig. 1 (a) End face of the dual-fiber probe. (b) Constitutes material. (c) Sensing probe.

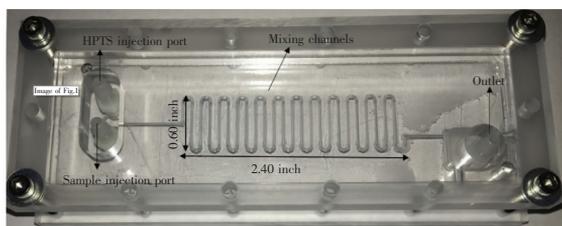


图 2 蛇形结构微流控芯片  
Fig. 2 Serpentine structure microfluidic chip

### 3.2 微结构光纤型

光在纤芯中以驻波形式传输, 传输过程中光波会部分透射进入光纤包层大约一个波长深度, 而后反射回到纤芯。如图 3 所示, 该透射光波的振幅随穿透深度的增加呈指数衰减, 故称为倏逝波<sup>[22]</sup>。拉锥光纤、裸芯光纤等微结构光纤可以有效地使倏逝波泄露, 光纤泄露的倏逝波则可以激发荧光物质产生荧光。

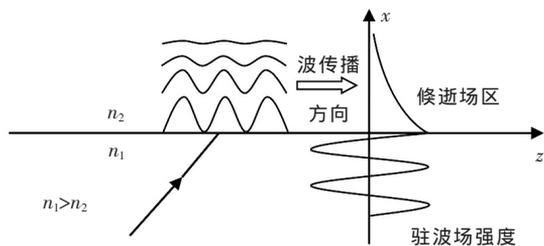


图 3 光纤倏逝波原理图

Fig. 3 Schematic diagram of optical fiber evanescent wave

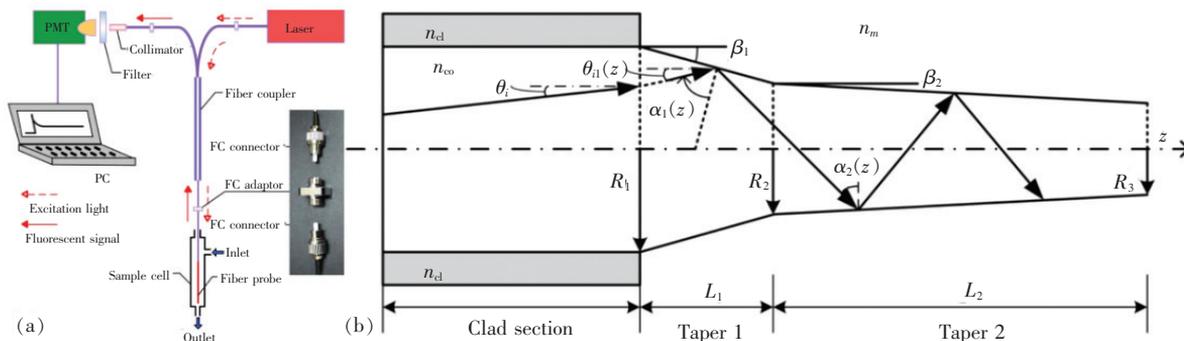


图 5 裸芯光纤探针荧光传感系统的实验装置 (a) 与裸芯结构 (b)

Fig. 5 Experimental device of bare-core fiber probe fluorescent sensing system (a) and bare-core structure (b)

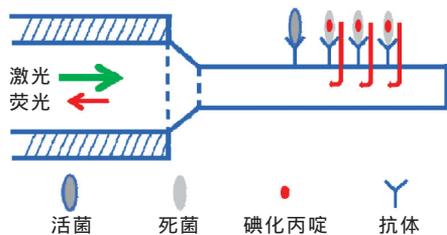


图 6 功能化处理光纤探针原理图

Fig. 6 Schematic diagram of functionalized optical fiber probe

Li 等利用拉锥光纤结构搭建了如图 4(a) 所示的荧光传感系统<sup>[23]</sup>, 激光光源在光纤拉锥区泄露倏逝波, 从而激发荧光染料罗丹明 6G 产生荧光。荧光信号在拉锥区域产生并且耦合进入光纤, 图 4(b) ~ (d) 分别表示自然状态、激光入射时和激发荧光时锥形光纤的扫描电子显微镜图像。

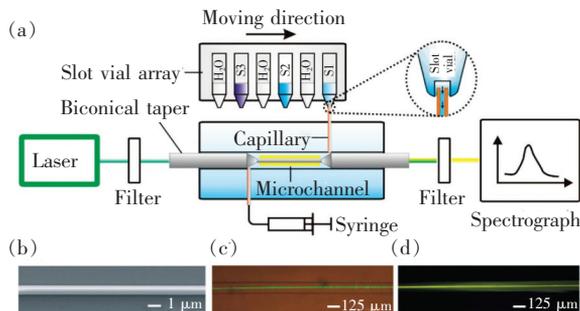


图 4 拉锥光纤荧光传感系统的实验装置。(a) 显微镜下的自然状态; (b) 激光入射; (c) 荧光激发; (d) 图像。

Fig. 4 Experimental device of tapered fiber fluorescence sensing system. (a) Natural state under the microscope. (b) Laser incidence. (c) Fluorescence excitation. (d) Image.

上述实验中需要将拉锥光纤嵌入检测皿中, 无法实现方便快速地进行检测, Zhang 等<sup>[24]</sup>提出裸芯结构的光纤探针, 直接将制备好的光纤探针伸入大肠杆菌溶液中进行快速检测。图 5(a) 为

光纤荧光传感系统, 图 5(b) 为裸芯锥形光纤结构, 利用管腐蚀法来去除光纤包层。而上述光纤探针不具有特异性检测能力, Zhang 等<sup>[25]</sup>在原有结构的基础上用化学手段功能化处理光纤探针, 使光纤探针表面交联抗体, 抗体能够与大肠杆菌特异性结合。如图 5 所示, 实验用荧光染料碘化丙啶标记了大肠杆菌死菌, 倏逝波激发碘化丙啶

产生荧光,实现了对死菌的检测。

### 3.3 空心光纤

荧光检测过程都需要在暗室中进行,避免外界环境因素对检测结果产生较大影响。如果将荧光检测过程置于空心光子晶体光纤(HC-PCF)中进行,则可以有效地抵抗环境的干扰。并且 HC-PCF 通过纤芯空气孔导光提供基模传输,能够将 99% 的光都限制在纤芯内传输,实现低损耗传输<sup>[26]</sup>。为估算 HC-PCF 纤芯传播模式数,Creghan 等<sup>[27]</sup>推导了近似估算公式如下:

$$N_{\text{PBG}} = \frac{(\beta_{\text{H}}^2 - \beta_{\text{L}}^2)r_{\text{core}}^2}{4}, \quad (2)$$

$$N_{\text{PBG}} = \frac{(k^2 n_1^2 - \beta_{\text{L}}^2)r_{\text{core}}^2}{4}, \quad (3)$$

其中,  $N_{\text{PBG}}$  为传播的导模数,  $n_1$  为纤芯折射率,  $\beta_{\text{H}}$ 、 $\beta_{\text{L}}$  分别为定波长下传播常数最大值和最小值。由公式可知, HC-PCF 纤芯半径必须适中, 以接近理想传输模式。在该原理基础上, Chen 等<sup>[28]</sup>提出如图 7 所示的 HCPCF 结构, 空心孔尺寸为 4.8  $\mu\text{m}$ 。包层孔用融合拼接技术密封, 中心孔保持开放, 并允许通过聚合诱导发射(AIE)分子溶液。在基于该结构的 AIE 分子检测中, 仅需 0.36 nL 样本就可以完成实验。HC-PCF 结构设计多样, Yu 等<sup>[29]</sup>设计并制造了如图 8 所示的 HC-PCF 结构, 将花青素 Cy3、Cy5 的混合溶液作为荧光染料注入到中空纤芯中, 成功实现了激光的荧光共振能量转移。

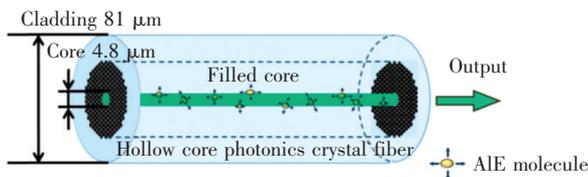


图 7 基于 AIE 诱导分子的 HC-PCF 传感原理图

Fig. 7 HC-PCF sensing principle diagram based on AIE inducing molecule

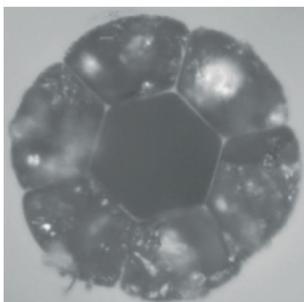


图 8 基于花青素染料的 HC-PCF 结构

Fig. 8 HC-PCF structure based on anthocyanin dyes

## 4 基于荧光猝灭效应的光纤传感器应用

### 4.1 重金属离子检测

工业排出的污水中还有大量的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等重金属离子, 重金属离子对人体危害极大, 痕量重金属离子的检测也是研究热点<sup>[30-31]</sup>。利用重金属离子对荧光的猝灭效应, 基于荧光猝灭效应的光纤传感器也广泛应用于重金属离子检测中。Zhou 等<sup>[32]</sup>在裸芯光纤探针结构表面交联碲化镉(CdTe)量子点(QDs), 并掺杂水凝胶。QDs 是把激子在三维空间方向上束缚住的半导体纳米结构作为一种特殊的纳米材料, 具有特殊的光学、电学性质<sup>[33-34]</sup>。在该结构中, QDs 可以被扩散到水凝胶基质, 待测液中的  $\text{Fe}^{3+}$  对其进行选择性猝灭, 可用于实时现场检测。传感器浓度响应在 0 ~ 3.5  $\mu\text{mol/L}$  范围内呈线性, 检测限为 14 nmol/L。Liu 等<sup>[35]</sup>利用聚乙烯醇将 AgInZnS-QDs 沉积在光纤尖端制成光纤探针检测  $\text{Cu}^{2+}$  含量, 如图 9 所示为检测过程中的光谱图和其浓度响应。随着浓度的增加, 荧光强度逐渐减小, 在 2.5 ~ 800 nmol/L 浓度范围传感器呈线性响应。

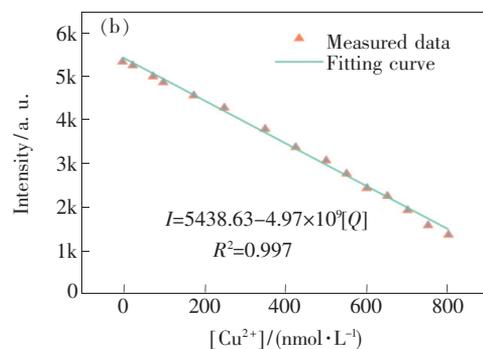
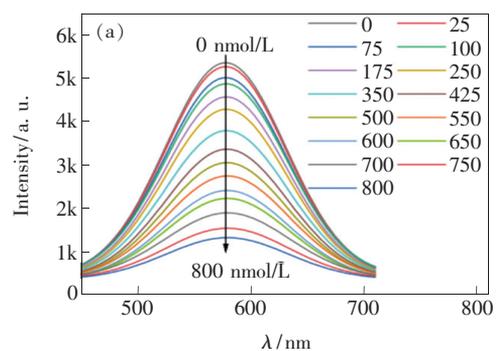


图 9 用于  $\text{Cu}^{2+}$  检测的 AgInZnS-QDs 光纤探针光谱(a)与浓度响应(b)

Fig. 9 (a) AgInZnS-QDs fiber probe spectra for  $\text{Cu}^{2+}$  detection. (b) Concentration response.

Helena 等<sup>[36]</sup>提出一种基于碳点纳米颗粒的  $\text{Hg}^{2+}$  浓度传感系统, 该纳米颗粒利用溶胶-凝胶方法在光纤探针表面生成一层薄膜。实验可检测亚微米级浓度的  $\text{Hg}^{2+}$  水溶液, 在  $\text{pH} = 6.8$  环境下, 其 Stern-Volmer 常数  $K_{\text{SV}}$  达到  $5.3 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 。为寻求更加便捷的实验装置, Liu 等<sup>[37]</sup>用智能手机

取代光谱仪, 利用硒化镉/硫化锌 ( $\text{CdSe/ZnS}$ ) QDs 改性后的光纤探针进行  $\text{Hg}^{2+}$  检测。如图 10 所示为 QDs 改性原理图, QDs 通过键合的方式与光纤探针表面交联。荧光信号由智能手机收集和处, 最终得到检测范围为  $1 \sim 1\,000 \text{ nmol/L}$ , 检测限可以达到  $1 \text{ nmol/L}$ 。

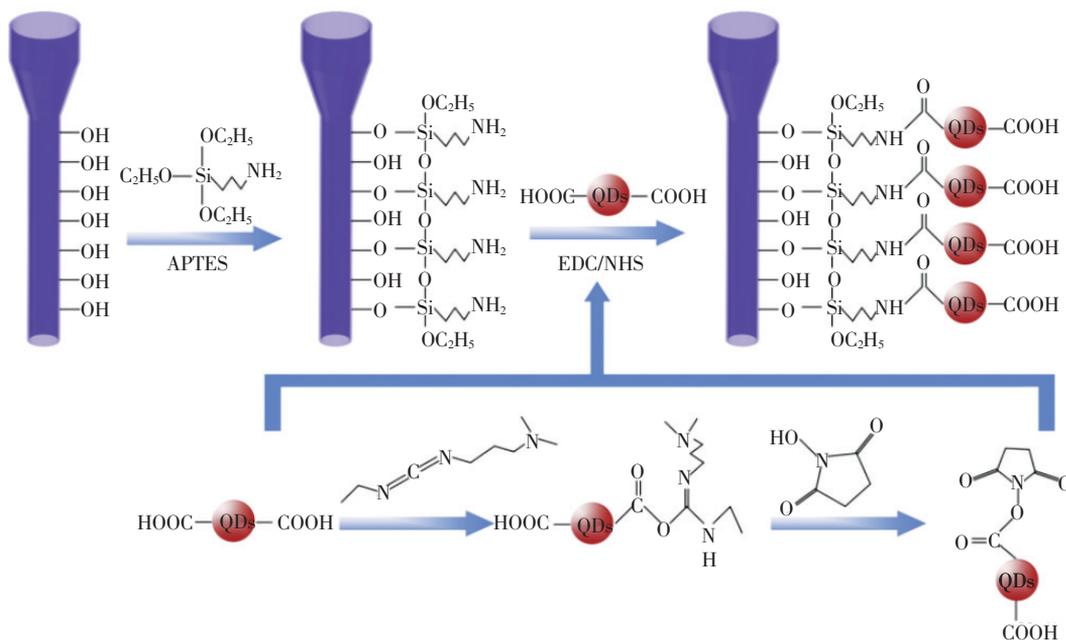


图 10 CdSe/ZnS-QDs QDs 改性原理

Fig. 10 CdSe/ZnS-QDs modification principle

## 4.2 爆炸物检测

微量炸药的准确测量与国际安全和日常生活安全息息相关, 光纤荧光传感技术因其方便、快捷、灵敏度高优点成为炸药检测领域的关键技术之一。中国科学院上海微系统与信息技术研究所从 2005 年开始研制的 SIM 系列痕量爆炸物探测器<sup>[38]</sup>, 采用了荧光聚合物猝灭传感技术。通过擦拭采样或吸气采样, 可以快速检测三硝基甲苯 (TNT)、二硝基甲苯 (DNT)、硝化甘油 (NG)、硝酸铵 (AN)、黑火药 (BP)、塑性炸药 (C4) 等爆炸物。Chu 等<sup>[39]</sup>基于荧光猝灭原理对硝基芳香族炸药 TNT 进行检测, 将光纤绕棒缠绕构成的螺旋结构作为传感部位, 荧光猝灭剂为聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔] (MEH-PPV), 测定荧光强度和寿命来确定 TNT 浓度, 传感器灵敏度达到了  $5 \text{ ng/mL}$ 。

中国科学院软物质化学重点实验室 Liu 等<sup>[40]</sup>制作了锥形光纤探针, 并交联荧光多孔聚合物膜结合在其表面, 其存在的多面体低聚硅

倍半氧烷 (POSS) 使膜呈现出有序的多孔结构, 同时该膜存在具有聚集诱导发射特性的四苯基乙烯 (TPE) 以产生强烈的荧光。利用激光光源激发荧光对 TNT 和 DNT 浓度进行检测, 图 11 为 TNT 检测的光谱和浓度响应; TNT 浓度在  $100 \times 10^{-9}$  情况下, 荧光猝灭在 30 s 时达到 25.2%, 在 120 s 时达到 51.8%, 在 5 min 内达到了 73.5%。TPE 及其衍生物具有聚集诱导发光特性, 在光电材料领域应用前景广阔。Yang 等<sup>[41]</sup>提出了基于荧光猝灭效应的 HC-PCF 挥发性痕量炸药传感器, 该传感器是将烯丙基四苯乙烯 (AL-TPE) 荧光纳米薄膜涂覆在 HC-PCF 芯空气孔内。如图 12 所示为 AL-TPE 膜与 TNT 之间的电子转移过程, 激发态 AL-TPE 分子与处于基态的爆炸分子之间发生电子转移, 导致荧光强度降低, 产生猝灭效应。当膜厚为 155 nm 时, 对 TNT 的检测灵敏度达到了  $0.309 \times 10^9$ , 最小检测限  $0.340 \times 10^{-9}$ ; 膜厚为 110 nm 时, DNT 的响应时间达到 120 s。

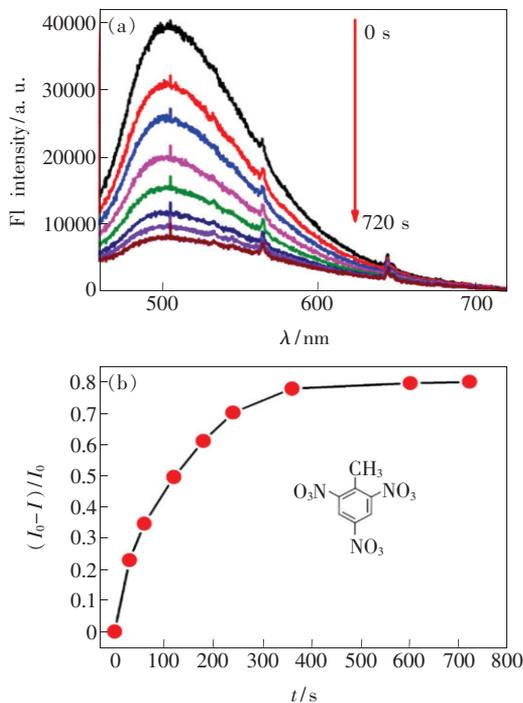


图 11 用于 TNT 检测的光纤锥形探针光谱 (a) 与浓度响应 (b)

Fig. 11 (a) Fiber taper probe spectra for TNT detection. (b) Concentration response.

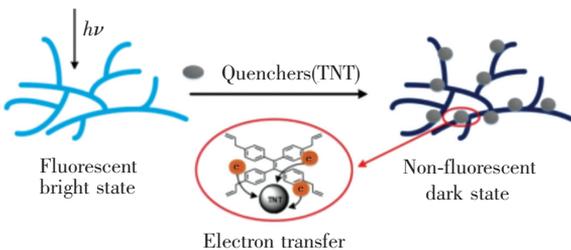


图 12 AL-TPE 膜和 TNT 之间的电子转移过程

Fig. 12 Electron transfer process between AL-TPE film and explosive

### 4.3 溶解气体检测

溶解气体的精准检测在环境、生物、工业领域都具有重要意义,例如一氧化氮 (NO) 溶液的浓度检测可以诊断高血压、心衰、糖尿病等疾病,氧溶液的检测可以应用于污水处理厂、自来水厂水质的诊断。许多气体分子对荧光存在猝灭效应,因此也开拓了基于荧光猝灭效应的光纤传感器在溶解气体检测领域的应用。Ding 等<sup>[42]</sup>搭建了荧光探针结构传感系统,将 CdSe-QDs 和醋酸纤维素 (CA) 作为敏感膜来检测水溶液中的 NO,其中 CdSe-QD 通过简单的杂交方法嵌入 CA 中。NO 自由基可以很容易地与水中的溶解氧发生反应并与  $\text{Cd}^{2+}$  发生配位,对敏感膜中 CdSe-QDs 的荧光

有明显的猝灭作用。使用这种新型的光纤传感器,通过相位调制荧光法确定了 NO 浓度。如图 13 所示,在最佳条件下,  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$  mol/L 检测范围中的线性拟合系数为 0.990 8,最低检测限达到了  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L。

邓辉等<sup>[43]</sup>利用动态化学腐蚀法制备锥尖型光纤端面,以提拉法镀溶胶凝胶敏感膜组装了基于荧光猝灭的直径仅  $1.5 \mu\text{m}$  的光纤氧溶液传感探头。探头锥面的长径比可通过调控腐蚀参数调控,构建相移测量系统,优化参数后进行 0 ~ 21% 范围内的氧含量测定,工作曲线呈现良好的线性特征,拟合系数为 0.999 6,偏差小于测量值的 5%。此外,德国 E + H 公司研制的溶解氧传感器 Oxymax COS61D<sup>[44]</sup>,同样基于荧光猝灭原理进行传感。该传感器检测范围 0 ~ 20 mg/L,在 < 12 mg/L 范围内,最大测量误差为  $\pm 1\%$ ;在 12 ~ 20 mg/L 范围内,最大测量误差为  $\pm 2\%$ 。

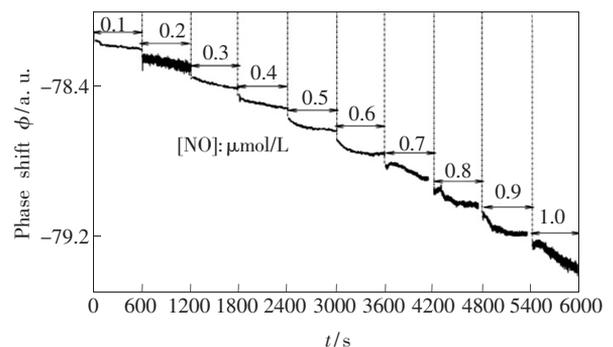


图 13 不同浓度 NO 溶液的相位变化

Fig. 13 Phase change in NO solution with different concentration

### 4.4 温度检测

温度会使荧光强度降低产生荧光猝灭现象,基于荧光猝灭效应的光纤传感技术也可以对温度进行检测。这种基于荧光猝灭效应的光纤传感技术不受传感器外部变形的影响,是一种能够消除周围环境和背景噪声干扰的温度选择性传感器。Zhao 等<sup>[45]</sup>利用微结构双拉锥结构光纤作为探针进行温度的检测,将  $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{Mn}^{4+}$  作为荧光材料。通过对荧光强度的解调,得到该温度传感器的精度为  $2^\circ\text{C}$ ,温度范围  $30 \sim 210^\circ\text{C}$ ,该微传感器的响应时间比传统传感器快 50 ~ 100 倍。而日本安立 (Anritsu) 公司研制的荧光式光纤温度计<sup>[46-47]</sup>已经完全商业化,达到了  $-195.0 \sim 450.0^\circ\text{C}$  的检测范围,精度为  $0.1^\circ\text{C}$ 。其产品由 FX 系

列发展到 FL 系列<sup>[48]</sup>, 如图 14 所示为 FL-2000 型号产品探头结构。基于荧光猝灭原理, 利用光纤前端表面存在的荧光物质进行温度检测, 从接收激励光到衰减的寿命作为温度传感信息。

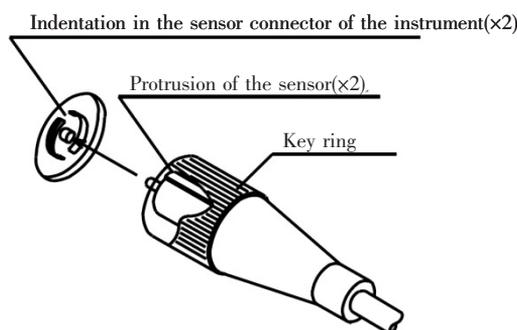


图 14 FL-4000 型号光纤探头

Fig. 14 FL-4000 type fiber optic probe

#### 4.5 其他领域应用

除了上述参量的检测, 基于荧光猝灭效应的光纤荧光传感器也在其他领域检测中得到了应用。Ton 等<sup>[49]</sup>在光纤波导上涂覆含有荧光信号基团的 MIP, MIP 由萘基荧光单体组成, 用于检测除草剂中的 2,4-二氯苯氧乙酸和桔霉素。萘基单体与分析物的羧酸基分子结合后荧光增强, 从而降低了氮给电子的能力, 阻止负责荧光猝灭的光诱导电子转移, 使 MIP 的荧光强度增强具有浓度依赖性。中国科学院软物质化学重点实验室 Zhu 等<sup>[50]</sup>利用三烯丙基异氰尿酸酯、烷烃二硫醇和酸碱 D-天冬氨酸复合 (PBIM/D-Asp) 在光纤探针末端形成 MIP 膜用于 D-Asp 含量检测, 当 pH 值达到碱性条件时, PBIM 结构会发生变化从而导致荧光猝灭。Nguyen 等<sup>[51]</sup>制备了光纤探针, 选择吡啶作为荧光染料, 利用  $\text{Cl}^-$  的荧光猝灭效应对其进行检测, 检测限达到 0.1 mol/L。美国国家基础科学研究中心 Polley 等<sup>[52]</sup>在光纤探头表面交联乙锭染料, 实现对 DNA 的检测。

## 5 未来发展

2017 年, 清华大学杨昌喜研究团队提出一种由有机硅聚合物制成的可穿戴式光纤传感器<sup>[53]</sup>, 该传感器能够承受和检测伸长率达 100% 的形变, 可以实时、有效地感测人体运动。该有机硅聚合物为聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 制造出的 PDMS 光纤表现出很好的机械柔韧性。为了辅助传感, 研究人员将荧光染料罗丹明 B 混入光纤中, 当光

通过光纤时, 部分光被荧光染料吸收; 光纤拉伸越大, 染料吸收的光就越多, 因此由分光镜检测投射光就可以测量光纤的拉伸和弯曲程度。

相较于一般的电子传感器, 光纤型传感器具有体积小、弹性强、不受电磁干扰的优点。基于荧光猝灭效应的光纤传感技术同样有望与可穿戴式传感相结合, 光纤可作为类纤维嵌入衣物中, 可以实时监测温度、湿度等环境情况, 也可以监测呼吸、心跳等人类生理特征。这些特点都可以在医疗行业、特种部队、工业养殖等领域得到广泛应用。

荧光材料选择的多样性决定了其应用领域的广泛性, 基于荧光猝灭效应的光纤传感器结合了荧光和光纤的优点, 应用前景可观, 但是目前光纤荧光传感技术仍面临一些挑战。

#### 5.1 增强集光能力

上述提及的空间光耦合型、微结构光纤型等多样性的光纤结构, 目的都是为了使光纤能够最大程度地收集产生的荧光, 提高传感器灵敏度的同时, 减少杂散光的干扰。荧光猝灭材料中的共轭聚合物消光系数可达  $10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 具有较强的集光能力<sup>[54]</sup>; 在 HC-PCF 空气孔内进行荧光反应, 能够极大地接收荧光, 但是其实验要求高难以实用化。用多种方式增强光纤收集荧光的能力, 仍然是目前的研究热点。

#### 5.2 提高荧光产率

荧光产率是指发射荧光的光子数  $n_2$  与被激活物质从泵浦源吸收的光子数  $n_1$  之比, 是评价荧光材料性能最直观的参考数据。目前的研究除了寻求和制备高荧光产率的荧光分子外, 也会通过在原有荧光材料基础上掺入杂质物质来提高。例如, 钇掺杂的碳量子点荧光产率达到 41%<sup>[55]</sup>, 相较于未掺杂情况提升了 17.3%。但目前荧光材料的荧光产率仍有待提高。而且通过从材料入手来提高荧光产率的方式, 可以避免改变传感系统性能来提高灵敏度, 可靠性更强。

#### 5.3 便携实时原位检测

原位检测是不破坏待测物自身结构、状态而进行的无损伤检测方式, 对于荧光猝灭光纤传感来说至关重要。荧光检测环境不能够仅仅局限于在实验室进行, 最终目标仍然是实现便捷实时原位的现场检测。目前荧光猝灭光纤传感器产品已涉及爆炸物、水质等领域, 但是设计紧凑便捷传感系统结构、开拓更多应用领域、实时地实地快速检

测,仍然是研发工作人员的研究目标。

## 6 结 论

基于荧光猝灭效应的光纤传感技术能够有效地利用光纤体积小、抗干扰能力强等优点,实现快速、便捷地特异性检测。本文以荧光猝灭原理为基础,从传感光纤结构、基于荧光猝灭效

应的光纤传感器应用两个方面简要叙述了光纤与荧光检测的结合机理及传感器相关应用。基于荧光猝灭的光纤传感器有望作为类纤维嵌入衣物中,从而实现实时的智能传感。而基于荧光猝灭效应的光纤传感技术也面临挑战,未来将朝着集光能力更强、荧光产率更高、便携实时原位检测方向发展。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] 史慧超. 基于神经网络的光纤荧光海藻测量理论及应用研究 [D]. 秦皇岛:燕山大学, 2010:10-17.  
SHI H C. *Study on Theory and Application of Optical Fiber Fluorescence Measurement for Algae Based on Nerve Network* [D]. Qinhuangdao: Yanshan University of China, 2010:10-17. (in Chinese)
- [ 2 ] NÖRZ D, FISCHER N, SCHULTZE A, *et al.*. Clinical evaluation of a SARS-CoV-2 RT-PCR assay on a fully automated system for rapid on-demand testing in the hospital setting [J]. *J. Clin. Virol.*, 2020, 128:104390-1-3.
- [ 3 ] 何关金. 基于微流控技术的数字 PCR 检测仪设计与实现 [J]. 天津科技, 2020, 47(1):35-40.  
HE G J. Design and implementation of digital PCR detector based on microfluidic technology [J]. *Tianjin Sci. Technol.*, 2020, 47(1):35-40. (in Chinese)
- [ 4 ] MCEVOY A K, MCDONAGH C M, MACCRAITH B D. Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complexes immobilized in sol-gel-derived porous silica coatings [J]. *Analyst*, 1996, 121(6):785-788.
- [ 5 ] KAUTSKY H, DE BRUIJN H. Die Aufklärung der Photolumineszenztilgung fluoreszierender Systeme durch Sauerstoff; die Bildung aktiver, diffusionsfähiger Sauerstoffmoleküle durch Sensibilisierung [J]. *Naturwissenschaften*, 1931, 19(52):1043-1043.
- [ 6 ] KAUTSKY H. Energie-Umwandlung an Grenzflächen, VII. Mitteil. : H. Kautsky, H. de Bruijn, R. Neuwirth und W. Baumeister; photo-sensibilisierte oxydation als wirkung eines aktiven, metastabilen zustandes des sauerstoff-moleküls [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1933, 66(10):1588-1600.
- [ 7 ] KAUTSKY H. Quenching of luminescence by oxygen [J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1939, 35:216-219.
- [ 8 ] KUZMIN A V, PLEKHANOV M S, LESNICHYOVA A S. Influence of impurities on the bulk and grain-boundary conductivity of CaZrO<sub>3</sub>-based proton-conducting electrolyte: a distribution of relaxation time study [J]. *Electrochim. Acta*, 2020, 348:136327.
- [ 9 ] HONG J X, XIA Q F, ZHOU E B, *et al.*. NIR fluorescent probe based on a modified rhodol-dye with good water solubility and large Stokes shift for monitoring CO in living systems [J]. *Talanta*, 2020, 215:120914.
- [ 10 ] PIERCE M E, GRANT S A. Development of a FRET based fiber-optic biosensor for early detection of myocardial infarction [C]. *Proceedings of The 26th Annual International Conference of The IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, San Francisco*, 2004:2098-2101.
- [ 11 ] ZHAO J W, ZHENG Y Y, PANG Y Y, *et al.*. Graphene quantum dots as full-color and stimulus responsive fluorescence ink for information encryption [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, 579:307-314.
- [ 12 ] LIAO K C, HOGEN-ESCH T, RICHMOND F J, *et al.*. Percutaneous fiber-optic sensor for chronic glucose monitoring *in vivo* [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 23(10):1458-1465.
- [ 13 ] HE W Y, LIU R Q, LIAO Y H, *et al.*. A new 1,2,3-triazole and its rhodamine B derivatives as a fluorescence probe for mercury ions [J]. *Anal. Biochem.*, 2020, 598:113690.
- [ 14 ] JIN C Z, LIANG F Y, WANG J Q, *et al.*. Rational design of cyclometalated iridium(III) complexes for three-photon phosphorescence bioimaging [J]. *Angew. Chem.*, 2020, 132(37):16121-16125
- [ 15 ] PENJWEINI R, ROARKE B, ALSPAUGH G, *et al.*. Single cell-based fluorescence lifetime imaging of intracellular oxygenation and metabolism [J]. *Redox Biol.*, 2020, 34:101549-1-25.

- [16] BENITO-PEN˜A E, VALDÉS M G, GLAHN-MARTÍNEZ B, *et al.*. Fluorescence based fiber optic and planar waveguide biosensors. A review [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2016, 943:17-40.
- [17] STENKEN J A. Introduction to fluorescence sensing [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(30):10791.
- [18] VALEUR B, BERBERAN-SANTOS M N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* [M]. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [19] UTZINGER U, RICHARDS-KORTUM R R. Fiber optic probes for biomedical optical spectroscopy [J]. *J. Biomed. Opt.*, 2003, 8(1):121-147.
- [20] SÁNCHEZ-ESCOBAR S, HERNÁNDEZ-CORDERO J. Fiber optic fluorescence temperature sensors using up-conversion from rare-earth polymer composites [J]. *Opt. Lett.*, 2019, 44(5):1194-1197.
- [21] MORADI V, AKBARI M, WILD P. A fluorescence-based pH sensor with microfluidic mixing and fiber optic detection for wide range pH measurements [J]. *Sens. Actuators A: Phys.*, 2019, 297:111507.
- [22] 帅彬彬. 光子晶体光纤表面等离子体共振传感机理及其技术研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.  
SHUAI B B. *Research on The Photonic Crystal Fiber Based Plasmonic Sensing Mechanism and Its Technique* [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013. (in Chinese)
- [23] LI Z Y, XU Y X, FANG W, *et al.*. Ultra-sensitive nanofiber fluorescence detection in a microfluidic chip [J]. *Sensors*, 2015, 15(3):4890-4898.
- [24] ZHANG Z H, HUA F, LIU T, *et al.*. A double-taper optical fiber-based radiation wave other than evanescent wave in all-fiber immunofluorescence biosensor for quantitative detection of *Escherichia coli* O157: H7 [J]. *PLoS One*, 2014, 9(5):e95429.
- [25] 刘婷. 基于荧光与表面增强拉曼光谱的光纤生化传感器 [D]. 北京: 清华大学, 2014:26-27.  
LIU T. *Optical Fiber Biochemical Sensor Based on Fluorescence and surface enhanced Raman Spectra* [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014:26-27. (in Chinese)
- [26] 邱志刚, 贾春荣, 姚建铨, 等. 基于银纳米颗粒的 HCPCF SERS 传感系统优化设计 [J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(4):1317-1322.  
DI Z G, JIA C R, YAO J Q, *et al.*. Optimization on HCPCF SERS sensor based on silver nanoparticles [J]. *Infrared Laser Eng.*, 2015, 44(4):1317-1322. (in Chinese)
- [27] CREGAN R F, MANGAN B J, KNIGHT J C, *et al.*. Single-mode photonic band gap guidance of light in air [J]. *Science*, 1999, 285(5433):1537-1539.
- [28] CHEN H F, JIANG Q J, QIU Y Q, *et al.*. Hollow-core-photonic-crystal-fiber-based miniaturized sensor for the detection of aggregation-induced-emission molecules [J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(1):780-784.
- [29] YU J, ZHAO X M, LIU B H, *et al.*. Reduction in lasing threshold of hollow-core microstructured optical fiber optofluidic laser based on fluorescence resonant energy transfer [J]. *Opt. Fiber Technol.*, 2020, 58:102281.
- [30] BODO M, BALLONI S, LUMARE E, *et al.*. Effects of sub-toxic cadmium concentrations on bone gene expression program: results of an *in vitro* study [J]. *Toxicol. Vitro*, 2010, 24(6):1670-1680.
- [31] FATTA-KASSINOS D, KALAVROUZIOS I K, KOUKOULAKIS P H, *et al.*. The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment [J]. *Sci. Total Environ.*, 2011, 409(19):3555-3563.
- [32] ZHOU M J, GUO J J, YANG C X. Ratiometric fluorescence sensor for  $Fe^{3+}$  ions detection based on quantum dot-doped hydrogel optical fiber [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2018, 264:52-58.
- [33] ZHAO L X, DI F, WANG D B, *et al.*. Chemiluminescence of carbon dots under strong alkaline solutions: a novel insight into carbon dot optical properties [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(7):2655-2658.
- [34] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE ( $E = \text{sulfur, selenium, tellurium}$ ) semiconductor nanocrystallites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(19):8706-8715.
- [35] LIU Y F, TANG X S, HUANG W, *et al.*. A fluorometric optical fiber nanoprobe for copper(II) by using AgInZnS quantum dots [J]. *Microchim. Acta*, 2020, 187(2):146.
- [36] GONÇALVES H M R, DUARTE A J, ESTEVES DA SILVA J C G. Optical fiber sensor for Hg(II) based on carbon dots [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2010, 26(4):1302-1306.
- [37] LIU T, WANG W Q, JIAN D, *et al.*. Quantitative remote and on-site  $Hg^{2+}$  detection using the handheld smartphone based

- optical fiber fluorescence sensor (SOFFS) [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2019,301:127168.
- [38] 创新. SIM 系列痕量爆炸物探测器 [J]. *军民两用技术与产品*, 2007(12):31.  
CHUANG X. SIM series trace explosive detector [J]. *Univers. Technol. Prod.*, 2007(12):31. (in Chinese)
- [39] CHU F H, YANG J J. Coil-shaped plastic optical fiber sensor heads for fluorescence quenching based TNT sensing [J]. *Sens. Actuators A: Phys.*, 2012,175:43-46.
- [40] LIU F K, CUI M X, MA J J, *et al.*. An optical fiber taper fluorescent probe for detection of nitro-explosives based on tetraphenylethylene with aggregation-induced emission [J]. *Opt. Fiber Technol.*, 2017,36:98-104.
- [41] YANG J C, SHEN R, YAN P X, *et al.*. Fluorescence sensor for volatile trace explosives based on a hollow core photonic crystal fiber [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2020,306:127585.
- [42] DING L Y, FAN C, ZHONG Y M, *et al.*. A sensitive optic fiber sensor based on CdSe QDs fluorophore for nitric oxide detection [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2013,185:70-76.
- [43] 邓辉, 王晓英, 肖吉群, 等. 基于荧光猝灭的锥尖型光纤氧传感探头 [J]. *仪表技术与传感器*, 2015(7):14-17.  
DENG H, WANG X Y, XIAO J Q, *et al.*. Conical tapered tip fiber optical oxygen sensor probe based on fluorescence quenching [J]. *Instrum. Tech. Sens.*, 2015(7):14-17. (in Chinese)
- [44] ENDRESS + HAUSER. Technical information oxymax COS61D/COS61 [EB/OL]. (2018-07-17) [2020-05-29]. [https://portal.endress.com/wa001/dla/5000543/5894/000/04/TI00387CEN\\_1312.pdf](https://portal.endress.com/wa001/dla/5000543/5894/000/04/TI00387CEN_1312.pdf).
- [45] ZHAO Y T, PANG C L, WEN Z, *et al.*. A microfiber temperature sensor based on fluorescence lifetime [J]. *Opt. Commun.*, 2018,426:231-236.
- [46] ANRITSU METER CO., LTD. FiberOptic thermometer FL-2000 user's manual [EB/OL]. (2019-01-21) [2020-05-29]. <http://www.anritsu-meter.com.cn>.
- [47] ANRITSU METER CO., LTD. 4-channel FiberOptic thermometer "AMOTH" FL-2400 user's manual [EB/OL]. (2019-01-21) [2020-05-29]. <http://www.anritsu-meter.com.cn>.
- [48] 萩原康二, 郝文杰. 荧光式光纤温度计 [J]. *传感器技术*, 1993(6):56-58.  
KOJI H, HAO W J. Fluorescent fiber optic thermometer [J]. *J. Trans. Technol.*, 1993(6):56-58. (in Chinese)
- [49] TON X A, ACHA V, BONOMI P, *et al.*. A disposable evanescent wave fiber optic sensor coated with a molecularly imprinted polymer as a selective fluorescence probe [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2015,64:359-366.
- [50] ZHU Y Y, CUI M X, MA J J, *et al.*. Fluorescence detection of d-aspartic acid based on thiol-ene cross-linked molecularly imprinted optical fiber probe [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2020,305:127323.
- [51] NGUYEN T H, LIN Y C, CHEN C T, *et al.*. Fibre optic chloride sensor based on fluorescence quenching of an acridinium dye [C]. *Proceedings of The 20th International Conference on Optical Fibre Sensors, Edinburgh*, 2009:750314-1-5.
- [52] POLLEY N, SINGH S, GIRI A, *et al.*. Ultrafast FRET at fiber tips: potential applications in sensitive remote sensing of molecular interaction [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2015,210:381-388.
- [53] GUO J J, NIU M X, YANG C X. Highly flexible and stretchable optical strain sensing for human motion detection [J]. *Optica*, 2017,4(10):1285-1288.
- [54] 崔红. 胆甾修饰 OPE 衍生物薄膜的创制及其荧光传感性能研究 [D]. 西安:陕西师范大学, 2013:31-37.  
CUI H. *Creation of Cholesteric Modified OPE Derivative Film and Its Fluorescence Sensing Performance* [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2013:26-27. (in Chinese)
- [55] 李晓峰. 稀土掺杂碳量子点的制备及其荧光性能的研究 [D]. 济南:济南大学, 2019:17-20.  
LI X F. *Preparation and Fluorescence Properties of Rare Earth Doped Carbon Quantum Dots* [D]. Jinan: University of Jinan, 2014:17-20. (in Chinese)



陈静(1997-),女,重庆人,硕士研究生,2015年于重庆邮电大学获得学士学位,主要从事光纤荧光传感的研究。

E-mail: m201972458@hust.edu.cn



夏历(1976-),男,湖北武汉人,博士,教授,博士研究生导师,2004年于清华大学获得博士学位,主要从事光纤通信与光纤传感的研究。

E-mail: xiali@hust.edu.cn