

覆膜长周期光纤光栅在生化分析中的应用及研究进展

张帆¹, 李秋顺², 姚卫国^{3*}, 郑晖², 马耀宏², 董文飞¹

- (1. 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012;
2. 山东省科学院 生物研究所 山东省生物传感器重点实验室, 山东 济南 250014;
3. 吉林大学 材料科学与工程学院 教育部汽车材料重点实验室, 吉林 长春 130025)

摘要:总结了纳米薄膜修饰的长周期光纤光栅在折射率生物传感器方面的研究进展,重点介绍了纳米薄膜对长周期光纤光栅折射率传感性能的影响,详细阐述了覆膜长周期光纤光栅在生化分析检测领域的应用,并对其在折射率传感方面的应用前景作了展望。

关键词:长周期光纤光栅; 纳米薄膜; 生物传感器; 生化分析检测

中图分类号: TN253; TB383; TN929.11; O439 **文献标识码:** A **doi:**10.3788/CO.20140701.0057

Applications and progress of nanofilm-modified long period fiber grating in biological and chemical analysis

ZHANG Fan¹, LI Qiu-shun², YAO Wei-guo^{3*}, ZHENG Hui², MA Yao-hong², DONG Wen-fei¹

(1. *State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;*

2. *Key Laboratory of Biosensor in Shandong Province, Biology Institute of Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China;*

3. *Key Laboratory of Automobile Materials of Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)*

* *Corresponding author, E-mail: yaoweiguo1972@gmail.com*

Abstract: This review focuses on the nanofilm-modified Long Period Fiber Grating (LPFG) and makes a brief presentation for progress of its applications in refractive index biosensor. The influence of nanomembranes on

收稿日期:2013-10-21; 修订日期:2013-12-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 91123029, No. 61077066); 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(No. 2012AA063302); 山东省自然科学基金资助项目(No. ZR2012CM029); 山东省科学院科技发展基金资助项目(科技合字(2010)第4号)

refractive index sensing performance of LPFG is elaborated. Furthermore, applications of nanofilm-modified LPFG in the field of biological and chemical analysis are discussed in detail. At last, the further development and application of nanofilm-modified LPFG refractive index sensor are prospected.

Key words: long period fiber grating; nanofilms; biosensor; biological and chemical analysis

1 引言

近年来,随着光纤及光子器件制造技术的飞速发展,光纤光栅作为能够控制光在光纤内部传播的一种无源光学器件,在通讯和光传感等领域产生了重要的影响,已被用于光纤滤波器、增益平坦器、色散补偿器件、波分复用系统等^[1-3],成为目前最具有代表性和最有发展前途的光纤器件之一。

长周期光纤光栅(LPFG)是指利用CO₂、紫外、飞秒等激光器对光纤纤芯的折射率进行周期性调制处理而制作成的周期在10~1000 μm的光栅^[4]。它不仅具有常规光纤抗电磁干扰、易与光纤系统兼容、可远距离遥测监控的特点,还具有插入损耗小、带宽宽、背向反射低、灵敏度高、制作简单的优点,自1996年诞生以来,受到了国内外广大学者的关注。

在LPFG栅区,光波从纤芯的基模耦合到前向传输、离散、圆对称的 n 阶包层模中,会引起部分光波能量的损失,使得光栅的透射谱中出现了一个或多个谐振峰。由于LPFG的周期相对较长,属损耗型光栅,满足相位匹配条件的是同向传输的纤芯基模和包层模,这决定了LPFG透射谱的谐振波长和峰值极易受外界环境变化的影响,具有比布拉格光栅更好的温度、应变、弯曲、扭曲、横向负载、折射率灵敏性^[5-7]。特别是在折射率感应方面,LPFG高灵敏度的特点备受关注^[8]。纳米技术的发展,更是为LPFG折射率传感研究提供了技术支持,极大地推动了LPFG在生化分析中的应用。

本文首先简要介绍纳米薄膜对LPFG灵敏度的影响,然后详细介绍覆纳米膜的LPFG在生化分析中的应用进展。

2 LPFG 折射率感应的基本原理

LPFG主要由3部分构成(如图1所示):从里向外依次是写入光栅的纤芯、包层、环境介质。当光波沿着光纤纤芯向前传播到LPFG的栅区时,能从纤芯的基模耦合到前向传输的离散、圆对称的 n 阶包层模中,结果是造成部分能量的损失。于是在光栅的传输光谱中出现了一些大小不同的谐振峰。

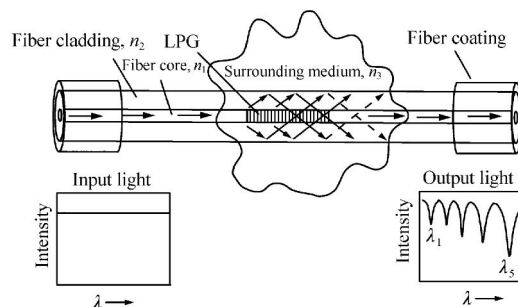


图1 LPFG 的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of long-period fiber grating

在单模光纤中制备的LPFG,光栅的周期性折射率分布是均匀的,当纤芯的基导模与包层的包层模耦合时,对应的谐振波长可以表示为:

$$\lambda_m = [n_{\text{eff,core}}(n_1, n_2) - n_{\text{eff,cladding}}^{(m)}(n_2, n_3)] \cdot \Lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

式中, λ_m 是谐振波长, $n_{\text{eff,core}}$ 和 $n_{\text{eff,cladding}}^{(m)}$ 分别是纤芯芯层导模、一阶 m 次包层模的有效折射率, n_{core} 是纤芯的折射率和包层的折射率 n_2 的函数, $n_{\text{cladding}}^{(m)}$ 是包层的折射率和环境介质折射率 n_3 的函数,其中, $n_2 < n_{\text{core}} < n_1$, $n_3 < n_{\text{cladding}}^{(m)} < n_2$, Λ 是LPFG的周期。式(1)表明:LPFG的谐振波长 λ_m 与光栅周期 Λ 、纤芯芯层导模、包层模的有效折射率有关。因此,外界环境折射率的变化将引起纤

芯层导模、包层模的有效折射率的改变,从而进一步影响光栅的谐振波长或透射谱。反之,通过光栅透射谱的改变即可判断外界环境的折射率,实现对折射率不同的物质或溶液的测量。

3 纳米薄膜对 LPFG 灵敏度的影响

当发现 LPFG 对折射率敏感之后,2002 年, Sarfraz Khaliq 等人对不同折射率的物质在 LPFG 上的响应做了系统的研究^[9], 研究结果如图 2 所示。

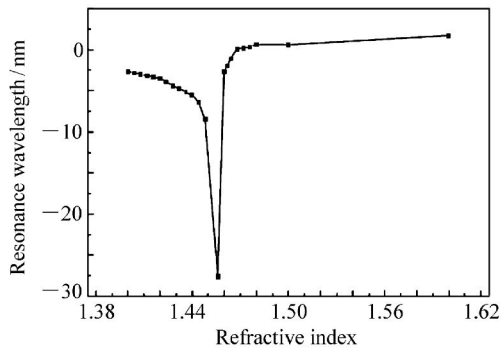


图2 LPFG($\Lambda = 400 \mu\text{m}$)的折射率与波长移动的关系

Fig.2 Relationship between refractive index with the resonance wavelength of long-period fiber grating($\Lambda = 400 \mu\text{m}$)

从图2可以看出,LPFG作为折射率传感器,存在的问题是:仅仅只对折射率接近光栅包层的环境介质比较敏感;对于折射率大于1.47或者小于1.43的环境介质,LPFG灵敏度非常低,谐振波长变化很小或几乎不变。但是在实际应用中,多数被测物质(如空气、水溶液等)的折射率都远小于光栅包层的折射率,这极大地限制了LPFG的进一步发展和在实际中的应用。

为了突破这种限制,一些研究人员通过在光栅表面修饰纳米薄膜的方法尝试改进LPFG的敏感性。Stephen W. James等人利用Langmuir-Blodgett(LB)膜技术在光栅的表面涂覆了一种折射率比光栅包层折射率高的物质(二十三碳烯酸),发现LPFG透射谱的谐振峰与覆盖的纳米材料厚度紧密相关,随着厚度的增加,谐振峰先蓝移后红移^[10],如图3所示。

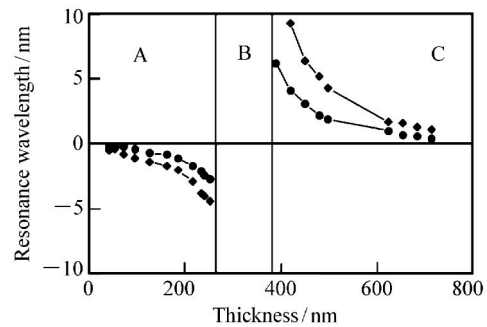


图3 LPFG的波长移动与LB膜厚度的关系

Fig.3 Relationship between the resonance wavelength of long-period fiber grating and the thickness of LB film

但是LB膜技术存在一些不利因素:(1)LB膜中单层与基板、层与层之间仅仅依靠分子之间亲疏水性的范德华力相互作用,热稳定性和力学性能较弱;(2)适于制备LB膜的材料一般为含有亲水基团与疏水基团的双亲性分子;(3)需要专用的拉膜机,操作方法复杂,制备成本高。因此在后续的LPFG研究中,这种方法很少被使用。

Zhi-Yong Wang等人采用静电自组装技术,通过调控聚阳离子PAH、聚阴离子PCBS的比例及溶液的pH值,在光栅的表面沉积了折射率和厚度可控的纳米薄膜,发现这些不同折射率的纳米薄膜均使LPFG的谐振波长产生了移动^[11-12]。

Ignacio D. Villar等人用静电自组装技术在光栅的表面涂覆高折射率物质PDDA + /PolyR-47-后,发现当纳米膜足够厚时,长周期光纤光栅包层的耦合模式被纳米膜改变,能引起谐振峰的快速移动,可显著提高光栅的灵敏度^[13-15]。

Cusano Andrea等人采用直接浸涂聚苯乙烯的氯仿溶液的方法,发现LPFG的灵敏度强烈依赖于浸涂的聚苯乙烯纳米膜厚度和耦合的光栅包层模^[16]。

Edward Davies等人采用溶胶凝胶技术在LPFG表面制备二氧化钛(TiO_2)/二氧化硅(SiO_2)杂交纳米薄膜。研究结果显示,折射率越高,或薄膜厚度越大,LPFG的灵敏度提高越明显。此种方法调制的LPFG对1.42~1.44的折射率最灵敏。未涂覆纳米膜的LPFG的灵敏度为 $-673.0 \pm 0.4 \text{ nm/uri}$ (每单位折射率,unit of re-

fractive index), 而涂覆 TiO_2 纳米膜之后, 灵敏度高达 $-1067.15 \pm 0.04 \text{ nm/uri}$ 。而且, 溶胶凝胶膜覆盖的 LPFG 对于 1.33 左右折射率的灵敏度比未涂覆之前有显著提高^[17]。

Wen-Fei Dong 等人用静电自组装技术分别在光栅表面组装了聚电解质聚烯丙基胺盐酸盐/聚苯乙烯磺酸钠 (PAH + / PSS -)、聚二甲基二烯丙基氯化铵/聚苯乙烯磺酸钠 (PDDA + / PSS -) 薄膜, 通过研究组装的聚电解质薄膜 LPFG 对甲醇、乙醇、异丙醇、空气和水等 5 种介质的响应, 得出了灵敏度随组装的薄膜层数和厚度的变化, 组装薄膜的 LPFG 对不同折射率的物质的敏感规律, 并通过测量不同浓度的蔗糖溶液进一步对纳米膜修饰的 LPFG 的折射率敏感规律进行验证。研究发现: 随着组装层数的增加, 组装薄膜的 LPFG 对折射率的敏感性逐渐从高折射率向低折射率转移, 并且 LPFG 对折射率相邻的介质分别呈现一个最佳敏感区; 对蔗糖溶液的最佳灵敏区域呈现从高浓度向低浓度逐渐转变的趋势, 对开发高灵敏性和高选择性的 LPFG 生化传感器提供了很好的依据^[18]。

4 覆纳米膜的 LPFG 在生化分析中的应用

由于 LPFG 对任何相同折射率的物质, 响应的信号是一样的, 即使上述一些涂层能显著提高 LPFG 的灵敏度, 但是并没有改善 LPFG 对待测物质的选择性。如果要使 LPFG 能够显现对待测物质的选择性, 必须用特殊的功能纳米涂层材料修饰, 才能发挥 LPFG 在专一性生化分析检测中的作用。因此, 拥有不同性能的纳米材料在 LPFG 特异性检测中扮演了重要角色。

4.1 在生物大分子检测方面的应用

LPFG 用于生物物质分析时, 生物物质无需标记, 可以直接检测, 简化了检测过程, 大大降低了检测成本, 降低了相关操作过程中有害毒性物质的侵蚀; 由于未对生物物质作标记处理, 更能保持生物物质的生物活性; 由于检测过程中没有额外施加电压、电流, 以及光纤本身抗电磁干扰的特性, 更能准确地反映生物物质识别过程中的真实

信号。由于 LPFG 体积小 (单模光纤直径一般为 $125 \mu\text{m}$), 更有利于原位实时监测生物分子的作用过程。这些优点吸引了不少研究者探索把 LPFG 应用于生物检测。

4.1.1 用于抗原-抗体体系的测定

Matthew P. DeLisa 首先将 LPFG 表面氨基化, 然后利用戊二醛作链接剂, 固定抗体后检测抗原 Human IgG, 通过这种表面单分子层修饰的方式, 第一次实现了 LPFG 免疫测定, 检测范围为 $2 \sim 100 \mu\text{g/mL}$, 在连续使用 5 次后, 仍能达到初始信号的 85%^[19]。但存在检测的灵敏度达不到实际应用的要求, 重复利用次数低的问题。

Helen Shibru 等人采用静电自组装技术构筑了 LPFG 生物传感器, 通过控制盐浓度和溶液的 pH 值来调控 LPFG 表面纳米膜的厚度和折射率, 在优化纳米膜参数后, 固定了抗体, 用于对特异性抗原的检测^[20]。

Dild W. Kim 等人在光栅端面溅射镀银反射膜, 光遇到银金属膜后被反射, 在 LPFG 内产生干涉条纹。当固定于光栅表面的抗体与抗原发生作用时, 膜层折射率发生变化, 引起干涉条纹位置的移动, 以此检测抗原^[21]。

最近, Francesco Chiavaioli 等人使用 Eudragit L100 共聚物替代常用的硅烷化试剂, 使光栅表面生物功能化, 通过免疫反应监测了抗体的固定过程以及抗原-抗体相互作用的动力学过程的变化, 并对两个不同的 LPFG 的生物传感性能作了比较^[22]。

4.1.2 用于生物素-链霉亲和素体系的检测

Michele Giordano 等人采用多层涂膜方法设计了 LPFG 生物传感器, 即首先浸涂透明聚合物无规立构聚苯乙烯提高 LPFG 的灵敏度, 同时调整光谱仪工作点使其处于 LPFG 过渡区域; 然后, 浸涂透明聚合物 (甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸) 嵌段共聚物, 使薄膜表面富含大量可以共价交联的羧基官能团, 这样的处理大大降低了光栅表面功能化所带来的包层模式过渡区域的调谐问题; 第三步使用 EDC/NHS 将羧基与链霉亲和素偶联, 使其能高灵敏实时监测链霉亲和素与生物素化的牛血清白蛋白的相互作用过程^[23]。

Pierluigi Pilla 等人首先在光栅表面直接浸涂

了不同厚度的聚苯乙烯,对 LPFG 的灵敏度进行优化,然后在聚苯乙烯表面吸附生物素化的牛血清白蛋白,随后用于链酶亲和素的检测,动态地监测了生物分子随时间的吸附反应过程^[24-25]。

Zhi-Yong Wang 等在 LPFG 的表面制备单层静电自组装薄膜,然后吸附生物素,并用牛血清白蛋白封闭,用于抗生物素蛋白的检测,这种传感器对 0~0.075 mg/mL 之间 5 种不同浓度的抗生物素蛋白有很好的区分能力,检测的最低浓度小于 0.012 5 mg/mL^[26]。

4.1.3 用于 DNA 的杂交识别

Xian-Feng Chen 等人首先把光栅的表面硅烷化,然后用辛二亚氨二甲基醚把 DNA 固定于 LPFG 的表面,在线监测 DNA 的杂交过程。由于采用共价固定,在多次加热/冷却解离 DNA 后,该传感器仍然能很好地识别目标 DNA,显示了良好的重现性^[27]。

Hyun-Soo Jang 等人通过光刻技术在单面抛光的光纤表面制作了 LPFG,然后把聚赖氨酸、单链 ssDNA 探针依次固定在 LPFG 的 SiO₂ 表面,在与目标 ssDNA 成功杂交后,波长向长波方向移动 1.82 nm,这种 LPFGDNA 传感器的灵敏度比先前报道的 DNA 传感器提高了约 2.5 倍^[28]。

4.1.4 用于微生物病原菌的检测

微生物病原菌的检测对人畜健康安全和诊断是非常重要的,因为它与人类生活的许多领域密切相关。尤其是在发展中国家,微生物细菌更是导致高死亡率的主要因素。微生物病原菌的检测,特别是致病细菌快速特效专一性检测是世界各国亟待解决的一个难题。

Mateusz Smietana 等人采用物理吸附的方法将 T4 噬菌体固定于 LPFG 栅区表面,用噬菌体作为识别成分,原位实时监测了噬菌体-大肠杆菌生物分子的相互作用过程,如图 4 所示。结果表明,大肠杆菌被识别固定后,谐振波长移动了约 1.3 nm^[29]。

由于物理吸附的方法,T4 噬菌体在光栅表面的覆盖率很小,而且容易被缓冲溶液洗脱,影响了后续的检测。Saurabh M. Tripathi 等人对上述方法进行了改进,采用共价的方法固定噬菌体,即首先用硅烷偶联剂使光栅表面氨基化,然后用双官

能团交联剂戊二醛共价固定噬菌体,使 T4 噬菌体在测量过程中保持稳定。他们同时改用高精度光纤解调仪、超敏感 LPFG 等来检测大肠杆菌。与广泛使用的以表面等离子体共振(SPR)为基础的传感器相比,这种传感器没有需要移动的部分,不需沉积金属薄膜,使得它测量精确、体积小、成本低廉,能够精确地检测出低至 10³ cfu/mL 浓度的大肠杆菌,测量精度大于 99%^[30]。

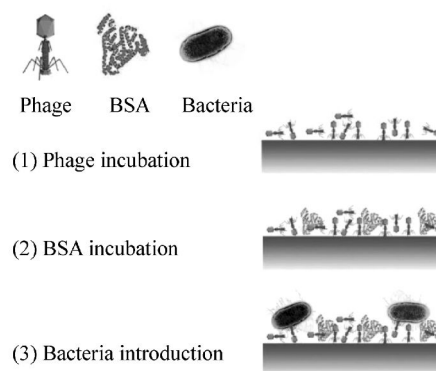


图4 LPFG 检测大肠杆菌的步骤示意图

Fig. 4 Schematic illustration diagram of the detection of *E. coli* by long-period fiber grating biosensor

4.1.5 用于其它生物分子的检测

Jaw-Luen Tang 等人在 LPFG 表面组装了金纳米溶胶,在优化了组装的条件后,灵敏度显著提高,对 1.34~1.39 的灵敏度达到 10^{-4} nm/URI 的分辨率,说明这种传感器非常适合于水溶液中化学物质的传感^[31]。用于专一性检测 anti-DNP 时,检测线达到 1.4×10^{-7} g/mL 或 9.5×10^{-10} M^[32]。

4.2 在液体小分子或离子检测方面的应用

在人类生存的环境中,小分子或离子在饮用水、食品安全、环境污染、国防安全等领域扮演着举足轻重的角色,直接关系到人们的健康和切身利益。尤其是近年来,铬、三聚氰胺、塑化剂等有毒小分子、离子威胁人类食品安全、环境安全的事件层出不穷,小分子或离子的检测就变得更加重要。LPFG 作为生化传感的光学器件,不仅仅被用于生物大分子检测方面,在小分子检测应用方面,科研工作者也做了很多探索。

Pierluigi Pilla 等人直接浸涂聚苯乙烯的氯仿溶液,在光栅表面制备了一层多孔聚苯乙烯薄膜

作为化学敏感层,应用于水溶液中三氯甲烷的检测。实验证实,覆盖 δ 型聚苯乙烯薄膜的LPFG,在室温下能够检测水溶液中 $0 \sim 10 \mu\text{L/L}$ 浓度的三氯甲烷^[16,33]。

Wen-Fei Dong 等人利用 TiO_2 、PSS为原料,采用静电自组装技术在LPFG表面组装了 TiO_2 /PSS杂交薄膜,借用LPFG对甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇等的响应判断和调整LPFG的灵敏度。这种薄膜具有特殊的多孔结构,能够允许小分子的进入并富集,将其涂覆在LPFG上可以使LPFG的谐振光谱对外界小分子媒质的变化非常敏感,尝试将其用于葡萄糖的检测,检测线达到 10^{-7} M ,为水溶液中小分子的高灵敏度检测提供了新思路^[34]。

Plett Krista 用聚硅烷和钛酸丁酯为原料在光栅表面制备了4种不同的薄膜,通过探测分析物吸附所引起的折射率变化,来检测水和空气中的有机污染物,每种薄膜对不同分析物呈现了不同的选择性^[35]。

4.2.1 金属离子的检测

Jason Keith 等人在LPFG表面覆盖了由内层羧甲基纤维素和外层聚砒组成的亲和性薄膜,利用该膜中羧甲基纤维素对铜离子的吸附性能实现了对铜离子的检测,并用EDTA实现了传感器的再生。该传感器对 0.0001 mol/L 以上的铜离子有较好的响应^[36]。

Saurabh M. Tripathi 等人采用层层静电组装方法交替组装了辛巴蓝和4.0代聚酰胺-胺型树状高分子材料,用辛巴蓝作为检测 Cu^{2+} 试剂,当组装6个双层膜时,检测限达到 1.3 mg/L ,响应时间小于 1 min ;利用 0.1 mol/L HCl 作为洗脱液,可使这种传感器再生^[37]。

4.2.2 溶液pH值的测定

Jesus M. Corres 等人在LPFG表面组装了聚丙烯胺盐酸盐/聚丙烯酸(PAA-)薄膜用于水溶液pH值的检测,在 $4 \sim 7$ 的pH范围内,谐振波长移动了 85 nm ,平均灵敏度达 28.3 nm/pH ^[38]。他们进一步在PAH+/PAA-薄膜中掺杂了普鲁士蓝,结果表明:在掺杂普鲁士蓝之后,pH的响应速度明显增加,在pH $4 \sim 7$ 范围内,谐振波长与pH呈线性关系,而且该传感器呈现了良好的再现性^[39]。

4.2.3 水分含量的测定

Sabrina D. Puckett 等人采用静电自组装技术在LPFG表面组装了nafion/PDMA薄膜,然后将LPFG附于单口加油喷嘴上,制作了“智能喷嘴”,用于飞机燃油中水含量的检测,检测范围为 $(1.5 \sim 6) \times 10^{-5}$ ^[40]。

4.3 在气体分子检测方面的应用

由于光纤抗电磁干扰、耐腐蚀性能强,因此LPFG非常适合于湿度较大、有毒气体、易燃易爆和酸性恶劣环境等人工不易操作的场所。

4.3.1 湿度的检测

Khay M. Tan 等人在光栅表面涂覆一层明胶,用于湿度的检测。LPFG透射谱的谐振峰振幅随湿度变化,其灵敏度为 $0.833\% \text{ RH/dB}$,精确度为 $\pm 0.25\% \text{ RH}$,实验结果有较好的重现性^[41]。

Yang Liu 等人采用丙烯酸、乙烯基吡啶、过氧化苯甲酰、N,N-二甲基双丙烯酰胺为原料和紫外光照技术在LPFG表面制备了一层水凝胶,在 $38.9\% \sim 100\%$ 的相对湿度(RH)范围内,谐振波长线性相关系数达 99.5% ,准确度为 $\pm 2.3\% \text{ RH}$ ^[42]。

Jesus M. Corres 等人设计了双涂层相对湿度LPFG传感器。内层是由PAH+、PAA-组成的高折射率纳米膜,对湿度不敏感;外层是对湿度敏感的 Al_2O_3 +PSS-低折射率纳米膜。在相对湿度 $50\% \sim 75\%$ 范围内,该传感器没有滞后现象,并且表现了较好的可逆性。与单涂层 Al_2O_3 +PSS-相比,该传感器的谐振波长增加了 75% ,灵敏度提高了 3.7 倍^[43]。

Tim Venugopalan 等人用直接浸涂法在LPFG表面制备聚乙烯醇膜,利用聚乙烯醇膜的吸湿溶胀性能监测环境湿度,在优化各种条件后,当相对湿度从 33% 变到 53% 时,谐振波长仅有 1.5 nm 的移动;当相对湿度从 53% 变到 75% 时,谐振波长移动达到 18 nm ;当相对湿度从 75% 变到 97% 时,移动的谐振波长可大于 100 nm ,表现了较高的灵敏度,有望在混凝土材料的质量检测中发挥作用^[44]。

Diana Viegas 等人在LPFG的表面先组装了14层PDDA/PolyR-478 nm薄膜增加LPFG的灵敏度,然后组装了14层PAH/ SiO_2 纳米膜作为功能膜,利用多孔 SiO_2 纳米球良好的吸收性能感应

空气中的湿度。实验结果表明,LPFG 的灵敏度增加了3倍,当相对湿度从20%变到80%时,波长从5 nm变到15 nm^[45]。他们进一步将此多孔纳米球SiO₂薄膜用于联用的LPFG与布拉格光栅,实现了温度和湿度的同时测量,在不同的湿度范围内,LPFG表现了不同的湿敏性。在20%~50% RH范围内,系统分辨率为1.6% RH;在50%~80% RH高湿度范围内,对应的分辨率值为2.4% RH^[46]。

4.3.2 氢气的检测

Christophe Caucheteur 等人将LPFG与布拉格光栅联用组成了杂交型传感器。两种光栅的栅区均被覆盖了掺杂Pt的WO₃敏感膜层,该膜对H₂具有较好的催化作用,这种杂交型传感器响应速度快,灵敏度高,可逆性强,适用范围广,不受环境湿度的限制,甚至在-50℃的条件下仍能使用,非常适合于探测空气中低浓度的氢气(包括氢气爆炸极限4%以下的浓度)^[47]。

Xiao-Tong Wei 等人通过溅射技术在LPFG表面覆盖了纳米结构的Pd薄膜层,利用Pd对H₂催化所产生的折射率及谐振波长的变化来检测H₂,这种传感器能在30~200℃的宽温度范围内实现对0%~16%浓度的H₂检测^[48]。

Jun-Hang Dong 等人^[49]利用聚合物前驱体溶液在直径为125 μm的LPFG表面制备了钙钛矿型Sr(Ce_{0.8}Zr_{0.1})Y_{0.1}O_{2.95}(SCZY)纳米膜,实现了500℃高温下化石和生物质裂解气中氢气的在线测量。在高温下,SCZY纳米膜结构中离子和电子缺陷的类型和数量依赖于其周围的氢气分压,因此,H₂浓度的变化改变了SCZY薄膜的折射率,伴随着引起LPFG谐振波长的移动,这种传感器表现了较高的灵敏度、稳定性、可逆性及良好的选择性。

4.3.3 其它无机小分子气体的检测

Beatrys M. Lacquet 等人在LPFG表面浸涂了一层掺杂染料荧光黄的溶胶-凝胶膜。当二氧化碳(CO₂)渗透到多孔的溶胶-凝胶玻璃基质膜后,遇水形成碳酸,与去质子化的染料荧光黄相互作用,引起膜层折射率改变,进而引起LPFG谐振波长的改变,因而镀有此种膜的LPFG可用于检测CO₂的浓度^[50]。

P. Suresh Kumar 等人采用溶胶-凝胶法在多模光纤的LPFG栅区表面镀了一层含有可逆氨敏感染料溴甲酚紫的纳米膜,用于检测有毒的氨气。当氨气渗入膜层与染料发生反应时,随着氨气浓度增加,溴甲酚紫膜由黄色变成蓝色,引起膜层折射率发生变化,导致了透射谱的变化,氨气的浓度可以通过测量在给定波长的吸收来确定,这种变化是可逆的,该传感器的检测动态范围为0.027~2.04 mmol/L^[51]。

Peng Yong 等人通过在LPFG表面浸涂了2~6层的SiO₂-WO₃溶胶-凝胶薄膜,制备了NO传感器。当NO体积分数为2%时,谐振峰红移了4.77 nm,峰值从-9.93 dB变为-8.53 dB^[52]。

4.3.4 有机气体小分子的监测

Zheng-Tian Gu 等人采用溶胶凝胶技术在光栅表面涂覆一层SnO₂薄膜,用于乙醇气体的检测,该传感器对乙醇气体的响应时间为15 s^[53-54]。

Jun-Hang Dong 等人利用在LPFG表面生长MFI型二氧化硅沸石薄膜,进而通过监测气体分子在介孔内吸附所引起的谐振波长移动量来检测微量有机气体的含量,如图5所示。这种传感器对0~4.95×10⁻⁵异丙醇和0~10⁻⁴甲苯有较好的感应能力^[55-56]。他们进一步利用在LPFG表面原位水热合成酸化的ZSM-5型沸石实现对NH₃的专一性检测^[57-58]。

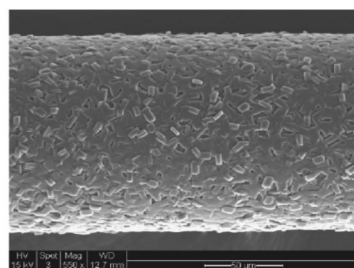


图5 覆沸石纳米膜的LPFG

Fig. 5 SEM picture of zeolite nanofilm coated long-period fiber grating

Topliss 等人用LB膜技术在LPFG表面涂覆杯芳烃薄膜,利用杯芳烃的分子笼效应检测有机化合物气体,该传感器能选择性地检测芳香族化合物苯、甲苯气体,对甲苯的灵敏度是脂肪族化合物己烷的13倍,并具有较好的重现性,恢复时间

为 15 s^[59]。

5 结束语

LPFG 折射率敏感特性与纳米技术的结合使其得到了迅速发展,通过在 LPFG 表面涂覆纳米功能膜材料,不仅提高了它的灵敏度,而且增强了其对检测物的选择性,显著地改善了 LPFG 的传感性能。虽然关于 LPFG 折射率传感方面的研究已经取得了很大进展,但对于生化分析应用的需求而言,仍然是远远不够的。由于 LPFG 是 20 世纪末才出现的一种无源光学器件,对其研究时间较短,还不够深入,目前在生化分析中的应用还十分有限,其优良的折射率传感性能在实际中的应用还有待于进一步开发。

近年来,纳米技术迅速发展,制备纳米材料的方法日新月异,各种新的纳米材料和功能纳米薄膜不断涌现。同时,生物制造、筛选与修饰技术也飞速发展,新的生物分子识别方法不断涌现,这必将给 LPFG 的发展带来更大的发展空间。LPFG 小体积、抗电磁干扰的优点,为与其它结构的传感器器件结合提供了优势条件^[60-61],也为其在日后的集成化开发、传感阵列制备、多点分布式检测、互联网远程在线实时监控和应用推广带来便利。在未来的清洁能源系统和环境分析所面临的各种挑战中,LPFG 作为一种新型小尺寸高性能光纤生化传感器,具有巨大的发展潜力和应用前景,将以其不可替代的优势,在生化传感领域,特别是在极端恶劣环境、易燃易爆化学物质的监测中,发挥越来越大的作用,展现出其独特的魅力。

参考文献:

- [1] VENGSARKAR A M, LEMAIR P J, JUDKINS J B, *et al.*. Long-period fiber gratings as band-rejection filters[J]. *Light-wave Technology J.*, 1996, 14(1):58-65.
- [2] CHIANG K S, LIU Q. Long-period grating devices for application in optical communication[C]. Proc. 5th Int. Conf. Opt. Commun. Netw. 2nd Int. Symp. Adv. Trends Fiber Opt. Appl. (ICOON/ATFO). 2006. 128-133.
- [3] DEPARIS O, KIYAN R, POTTIEZ O, *et al.*. Bandpass filters based on π -shifted long-period fiber gratings for actively mode-locked erbium fiber lasers[J]. *Optics Letters*, 2001, 26(16):1239-1241.
- [4] 苗飞, 张玲, 冯德军, 等. 应用 800 nm 飞秒激光制备长周期光纤光栅[J]. *光学精密工程*, 2012, (4):685-691. MIAO F, ZHANG L, FENG D J, *et al.*. Inscription of long period fiber gratings using 800 nm femtosecond laser[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, (4):685-691. (in Chinese)
- [5] BHATIA V, VENGSARKAR A M. Optical fiber long-period grating sensors[J]. *Opt. Lett.*, 1996, 21(9):692-694.
- [6] 王义平, 饶云江, 胡爱姿, 等. 长周期光纤光栅扭曲传感器[J]. *光学学报*, 2002, 22(9):1096-1099. WANG Y P, RAO Y J, HU A Z, *et al.*. A novel long-period fiber grating torsion sensor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, 22(9):1096-1099. (in Chinese)
- [7] 饶云江, 王久玲, 朱涛, 等. 基于扭曲长周期光纤光栅的高灵敏度压力传感器[J]. *光子学报*, 2007, 36(3):487-491. RAO Y J, WANG J L, ZHU T, *et al.*. A high sensitivity pressure sensor based on twisted long-period fiber grating[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, 36(3):487-491. (in Chinese)
- [8] 赵明富, 韩汐, 罗彬彬, 等. 长周期光纤光栅的折射率梯度响应特性[J]. *光学精密工程*, 2013, 21(2):316-322. ZHAO M F, HAN X, LUO B B, *et al.*. Response characteristics of refractive-index gradient based on long-period fiber gratings[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(2):316-322. (in Chinese)
- [9] KHALIQ S, JAMES S W, TATAM R P. Enhanced sensitivity fibre optic long period grating temperature sensor[J]. *Measurement Science and Technology*, 2002, 13(5):792.
- [10] REES N D, JAMES S W, TATAM R P, *et al.*. Optical fiber long-period gratings with Langmuir-Blodgett thin-film overlays[J]. *Opt. Lett.*, 2002, 27(9):686-688.
- [11] WANG Z, HEFLIN J, STOLEN R H, *et al.*. Highly sensitive optical response of optical fiber long period gratings to nanometer-thick ionic self-assembled multilayers[J]. *Appl. Physics Lett.*, 2005, 86(22):223104-223104-3.
- [12] WANG Z, HEFLIN J R, STOLEN R H, *et al.*. Analysis of optical response of long period fiber gratings to nm-thick thin-film coatings[J]. *Opt. Express*, 2005, 13(8):2808-2813.

- [13] DEL VILLAR I, ACHAERANDIO M, MATIAS I R, *et al.*. Deposition of overlays by electrostatic self-assembly in long-period fiber gratings[J]. *Opt. Lett.*, 2005, 30(7):720-722.
- [14] DEL VILLAR I, MATIAS I, ARREGUI F, *et al.*. Optimization of sensitivity in long period fiber gratings with overlay deposition[J]. *Optics Express*, 2005, 13(1):56-69.
- [15] DEL VILLAR I, MATIAS I R, ARREGUI F J, *et al.*. Influence on cladding mode distribution of overlay deposition on long-period fiber gratings[J]. *JOSA A*, 2006, 23(3):651-658.
- [16] CUSANO A, PILLA P, CONTESSA L, *et al.*. High-sensitivity optical chemosensor based on coated long-period gratings for sub-ppm chemical detection in water[J]. *Appl. Physics Lett.*, 2005, 87(23):234105-234105-3.
- [17] DAVIES E, VIITALA R, SALOMAKI M, *et al.*. Sol gel derived coating applied to long-period gratings for enhanced refractive index sensing properties[J]. *J. Optics A: Pure and Appl. Optics*, 2009, 11(1):015501.
- [18] LI Q, ZHANG X, YU Y S, *et al.*. Enhanced sucrose sensing sensitivity of long period fiber grating by self-assembled polyelectrolyte multilayers[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2011, 71(3):335-339.
- [19] DELISA M P, ZHANG Z, SHILOACH M, *et al.*. Evanescent wave long-period fiber Bragg grating as an immobilized antibody biosensor[J]. *Anal. Chem.*, 2000, 72(13):2895-900.
- [20] SHIBRU H, ZHANG Y, COOPER K L, *et al.*. Optimization of layer-by-layer electrostatic self-assembly processing parameters for optical biosensing[J]. *Optical Eng.*, 2006, 45(2):024401-024401-6.
- [21] KIM D, ZHANG Y, COOPER K L, *et al.*. Fibre-optic interferometric immuno-sensor using long period grating[J]. *Electronics Lett.*, 2006, 42(6):324-325.
- [22] CHIAVAIOLI F, TRONO C, GIANNETTI A, *et al.*. Characterisation of a label-free biosensor based on long period grating[J]. *J. Biophotonics*, 2012. DOI:10.1002/jbio.201200135
- [23] PILLA P, MALACHOVSKA V, BORRIELLO A, *et al.*. Transition mode long period grating biosensor with functional multilayer coatings[J]. *Optics Express*, 2011, 19(2):512-526.
- [24] PILLA P, MANZILLO P F, MALACHOVSKA V, *et al.*. Development of a platform for biochemical sensing based on overlaid Long Period Gratings working in transition[C]. Proceedings of Sensor, 2009IEEE, Christchurch, New Zealand, Oct. 25-28, 2009:361-366.
- [25] PILLA P, MANZILLO P F, MALACHOVSKA V, *et al.*. Long period grating working in transition mode as promising technological platform for label-free biosensing[J]. *Optics Express*, 2009, 17(22):20039-20050.
- [26] WANG Z Y, HEFLIN J R, KEVIN VAN COTT, *et al.*. Biosensors employing ionic self-assembled multilayers adsorbed on long-period fiber gratings[J]. *Sens. Actuators, B*, 2009, 139:618-623.
- [27] CHEN X, ZHANG L, ZHOU K, *et al.*. Real-time detection of DNA interactions with long-period fiber-grating-based biosensor[J]. *Opt. Lett.*, 2007, 32(17):2541-3.
- [28] JAN H S, PARK K N, KIM J P, *et al.*. Sensitive DNA biosensor based on a long-period grating formed on the side-polished fiber surface[J]. *Opt. Express*, 2009, 17:3855-3860.
- [29] SMITANA M, BOCK W J, MIKULIC P, *et al.*. Detection of bacteria using bacteriophages as recognition elements immobilized on long-period fiber gratings[J]. *Optics Express*, 2011, 19(9):7971-7978.
- [30] TRIPATHI S M, BOCK W J, MIKULIC P, *et al.*. Long period grating based biosensor for the detection of Escherichia coli bacteria[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 35:308-312.
- [31] TANG J L, WANG J N. Chemical sensing sensitivity of long-period grating sensor enhanced by colloidal gold nanoparticles[J]. *Sensors*, 2008, 8(1):171-184.
- [32] TANG J L, CHENG S F, HSU W T, *et al.*. Fiber-optic biochemical sensing with a colloidal gold-modified long period fiber grating[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 119(1):105-109.
- [33] PILLA P, IADICICCO A, CONTESSA L, *et al.*. Optical chemo-sensor based on long period gratings coated with δ form syndiotactic polystyrene[J]. *IEEE*, 2005, 17(8):1713-1715.
- [34] YANG R Z, DONG W F, MENG X, *et al.*. Nanoporous TiO₂/Polyion thin-film-coated long-period grating sensors for the direct measurement of low-molecular-weight analytes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(23):8814-8821.

- [35] PLETT K. Development and characterization of polysiloxane polymer films for use in optical sensor technology[D]. Kingston: Queen's University, 2008.
- [36] KEITH J, PUCKETT S, GE PACEY. Investigation of the fundamental behavior of long-period grating sensors[J]. *Talanta*, 2003, 61(4): 417-421.
- [37] KEITH J, HESS L C, SPENDEL W C, *et al.*. The investigation of the behavior of a long period grating sensor with a copper sensitive coating fabricated by layer-by-layer electrostatic adsorption[J]. *Talanta*, 2006, 70(4): 818-822.
- [38] CORRES J M, DEL I, MATIAS I R, *et al.*. Fiber-optic pH-sensors in long-period fiber gratings using electrostatic self-assembly[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(1): 29-31.
- [39] CORRES J M, MATIAS I R, DEL V I, *et al.*. Design of pH sensors in long-period fiber gratings using polymeric nano-coatings[J]. *Sensors J. ,IEEE*, 2007, 7(3): 455-463.
- [40] PUCKETT S D, PACEY G E. Detection of water in jet fuel using layer-by-layer thin film coated long period grating sensor [J]. *Talanta*, 2009, 78(1): 300-304.
- [41] TAN K M, TAY C M, TJIN S C, *et al.*. High relative humidity measurements using gelatin coated long-period grating sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 110(2): 335-341.
- [42] LIU Y, WANG L, ZHANG M, *et al.*. Long-period grating relative humidity sensor with hydrogel coating[J]. *IEEE*, 2007, 19(12): 880-882.
- [43] CORRES J M, DEL VILLAR I, MATIAS I R, *et al.*. Two-layer nanocoatings in long-period fiber gratings for improved sensitivity of humidity sensors[J]. *IEEE*, 2008, 7(4): 394-400
- [44] VENUGOPALAN T, SUN T, KTV GRATTAN. Long period grating-based humidity sensor for potential structural health monitoring[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2008, 148(1): 57-62.
- [45] VIEGAS D, GOICOECHEA J, SANTOS J L, *et al.*. Sensitivity improvement of a humidity sensor based on silica nanospheres on a long-period fiber grating[J]. *Sensors*, 2009, 9(1): 519-527.
- [46] VIEGAS D, HERNAEZ M, GOICOECHEA J, *et al.*. Simultaneous measurement of humidity and temperature based on an SiO₂-nanospheres film deposited on a long-period grating in-line with a fiber Bragg grating[J]. *IEEE*, 2011, 11(1): 162-166.
- [47] CAUCHETEUR C, DEBLIQUY M, LAHEM D, *et al.*. Hybrid fiber gratings coated with a catalytic sensitive layer for hydrogen sensing in air[J]. *Optics Express*, 2008, 16(21): 16854-16859.
- [48] WEI X, WEI T, XIAO H, *et al.*. Nano-structured pd-long period fiber gratings integrated optical sensor for hydrogen detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 134(2): 687-693.
- [49] TANG X, REMMEL K, LAN X, *et al.*. Perovskite-type oxide thin film integrated fiber optic sensor for high-temperature hydrogen measurement[J]. *Anal. Chem.*, 2009, 81(18): 7844-7848.
- [50] LACQUET B M, SWART P L, AMEER G. Long-period grating with sol-gel coating for CO₂ detection[C]. Proceeding of Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series, Santander, Spain, June 09, 2004. 287-290.
- [51] KUMAR P S, SCARIA A V, VALLABHAN C P, *et al.*. Long-period grating in multimode fiber for ammonia gas detection [J]. *SPIE*, 2003: 331-335.
- [52] YONGA P, SUN M. Research on the NO gas-sensitive effect of long-period fiber gratings coated with film[J]. *SPIE*, 2008: 662406-1.
- [53] GU Z, XU Y, GAO K. Optical fiber long-period grating with solgel coating for gas sensor[J]. *Opt. Lett.*, 2006, 31(16): 2405-2407.
- [54] GU Z, XU Y. Design optimization of a long-period fiber grating with sol gel coating for a gas sensor[J]. *Measurement Science and Technology*, 2007, 18(11): 3530.
- [55] ZHANG J, TANG X, DONG J, *et al.*. Zeolite thin film-coated long period fiber grating sensor for measuring trace chemical[J]. *Opt Express*, 2008, 16(11): 8317-8323.
- [56] ZHANG J, TANG X, DONG J, *et al.*. Zeolite thin film-coated long period fiber grating sensor for measuring trace organic

- vapors[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*,2009,135(2):420-425.
- [57] TANG X,PROVENZANO J,XU Z,*et al.*. Acidic ZSM-5 zeolite-coated long period fiber grating for optical sensing of ammonia[J]. *J. Mater. Chem.*,2011,21(1):181-186.
- [58] TANG X,TANG Z,KIM S J,*et al.*. Modified ZSM-5 zeolite film-integrated fiber optic sensors for ammonia detection[J]. *SPIE*,2009. 2009,7321:73120C-73120C-8.
- [59] TOPLISS S M,JAMES S W,DAVIS F,*et al.*. Optical fibre long period grating based selective vapour sensing of volatile organic compounds[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*,2010,143(2):629-634.
- [60] 李明宇,薛懿,罗根,等. 平面光波导生物传感器微流通道的不可逆封合[J]. *中国光学*,2013,6(1):103-110.
LI M Y,XUE Y,LUO G,*et al.* Irreversible adherence of micro-fluidic channel of bio-sensor on slab optical waveguide [J]. *Chinese Optics*,2013,6(1):103-110. (in Chinese)
- [61] 周城. 基于银纳米线的类熊猫型微结构光纤传感器[J]. *发光学报*,2012,33(10):1120-1126.
ZHOU CH. Research of a near-panda micro-structured optical fiber sensor based on silver nanowires[J]. *Chinese J. Luminescence*,2012,33(10):1120-1126. (in Chinese)

作者简介:



张帆(1986—),女,硕士研究生,黑龙江齐齐哈尔人,2009年于吉林大学获得学士学位,主要从事生物传感器等方面的研究。E-mail: zhangfan555520@163.com



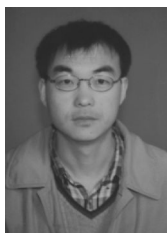
郑晖(1980—),男,安徽黄山人,博士研究生,2001年于北京邮电大学获得学士学位,2007年于山东大学获得硕士学位,主要从事微流体芯片和控制系统方面的研究。E-mail: hui-zheng@sina.com



李秋明(1969—),男,山东济南人,博士,助理研究员,2009年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米材料合成、光电生化分析等方面的研究。E-mail: lishun1688@126.com



马耀宏(1970—),男,山东济南人,硕士,1994年于山东轻工业学院获得学士学位,2007年于山东大学获得硕士学位,主要从事发酵过程优化控制、生化分析与生物传感器方面的研究。E-mail: mayaohong@126.com



姚卫国(1972—),男,吉林长春人,博士,讲师,2005年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事聚合物薄膜的物理和化学等方面的研究。E-mail: yaoweiguo1972@gmail.com



董文飞(1975—),男,吉林长春人,博士,副教授,硕士生导师,1996年于浙江大学获得学士学位,1999年于中国科学院长春应用化学研究所获得硕士学位,2004年于德国马普所获得博士学位,主要从事生物纳米材料光子学等方面的研究。E-mail: wenfeidong@126.com