

# Experiment Research of PtOEP Oxygen Sensor

Jianbin Liu\*, Hai Li, Yanbiao Liao, Rongsheng Chen, Haidong Deng, Yingxin Zeng

Institute of Electrical Engineering, South China Agriculture University, Guangzhou Guangdong  
Email: [\\*liujianbin@scau.edu.cn](mailto:liujianbin@scau.edu.cn)

Received: Mar. 2<sup>nd</sup>, 2015; accepted: Mar. 13<sup>th</sup>, 2015; published: Mar. 17<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

An oxygen sensor is designed using a fluorescent substance PtOEP (platinum-octaethyl-porphyrin) as an indicator, based on the principle of fluorescence quenching. Design idea is that: first, square wave modulation for LED excitation light source is made; second, the light irradiates in PMMA (Polymethyl Methacrylate) with fluorescent indicator, which produces fluorescence excitation and then fluorescence intensity also shows square wave change; Last the relationship between the oxygen concentration and fluorescence intensity is calibrated using gas mixer. The sensor has high precision, good stability and repeatability, and has faster response speed. The sensor can be used to measure the unknown environment (such as animal cell culture environment) of oxygen concentration.

## Keywords

Sensing Technology, Oxygen Sensors, Fluorescence Quenching, PtOEP

---

# PtOEP氧气传感器实验研究

刘建斌\*, 李海, 廖延彪, 陈荣声, 邓海东, 曾应新

华南农业大学电子工程学院, 广州 广东  
Email: [\\*liujianbin@scau.edu.cn](mailto:liujianbin@scau.edu.cn)

收稿日期: 2015年3月2日; 录用日期: 2015年3月13日; 发布日期: 2015年3月17日

\*通讯作者。

## 摘要

采用荧光物质PtOEP (platinum-octaethyl-porphyrin)作为指示剂, 基于荧光猝灭原理设计了一种氧气传感器。设计思路为: 首先, 使用信号发生器对LED激发光源进行方波调制, 然后, 该光源照射在具有荧光指示剂的高分子材料PMMA(Polymethyl Methacrylate)上产生激发荧光, 进而荧光强度也呈现方波变化, 然后用气体混合器对氧气浓度与荧光强度的关系进行定标。该传感器具有检测精度高, 较好的稳定性和重复性, 并具有较快的响应速度。该传感器可用于测量未知环境(比如动物细胞培养环境)的氧气浓度。

## 关键词

传感技术, 氧气传感器, 荧光猝灭, PtOEP

## 1. 引言

随着我国畜牧业的飞速发展, 动物传染性疫病的防控也越来越严峻。常出现病原的混合感染和典型病变很少出现的特征, 为快速诊断和治疗造成困难。这就要求整合生物、物理、化学等学科的最新发展成果, 开发新的生物细胞检测手段, 实现疫病的快速、可靠和高通量检测, 从而做出迅速的防控对策, 以减少和降低畜牧业的经济损失。传统的生物细胞检测, 主要是给细胞植入荧光物质, 通过探测荧光物质的光谱来判断细胞的特性, 传统方法具有可靠性高, 准确性好等优点, 但缺点是在给细胞植入荧光物质的过程中会对细胞有损害, 属于有损检测方法。利用氧气传感器检测细胞环境氧气浓度的变化, 找到细胞生长周期中, 生长环境的氧气浓度变化与细胞生长之间的有用信息, 从而实现对生物细胞的检测, 该技术的最大亮点是不会对细胞有损害, 属于无损检测方法。

氧气浓度与化学、生化反应及物理现象关系最密切。例如, 在疾病诊断方面, 掌握细胞中氧气的含量及其活性是了解细胞和组织的新陈代谢状况的重要基础。另外, 许多有氧参与的化学反应, 反应体系中氧的浓度直接关系到反应速率的大小和产率的高低。氧气浓度的检测有着极为重要的意义[1]。

氧气传感器检测基础是利用氧气对一些荧光物质的荧光具有猝灭作用, 导致荧光强度发生变化。通过检测不同氧气浓度下指示剂的荧光强度, 可达到检测氧气浓度的目的。在氧气作用下具有猝灭现象的荧光物质有: 十环烯、金属卟啉配合物、钌(II)的双齿配合物、PtOEP等[2]-[5]。其中PtOEP高分子材料具有很好的光稳定性、较长的荧光寿命和较高的猝灭效率和灵敏度, 是较理想的荧光指示剂[6]-[11]。

本文设计了一种基于PtOEP荧光猝灭原理的氧气传感器, 该方法具有原理简单, 可操作性强。该传感器具有较好的稳定性和重复性, 并具有较快的响应速度等特点。本文设计了一种基于PtOEP荧光猝灭原理的氧气传感器, 该方法具有原理简单, 可操作性强。该传感器具有较好的稳定性和重复性, 并具有较快的响应速度等特点。

## 2. 原理

氧气传感器采用荧光猝灭原理, 氧的存在导致一些荧光物质的荧光猝灭, 从而导致其荧光强度的降低和荧光寿命的缩短。荧光强度或寿命与氧气浓度的关系可用斯特恩-沃耳默(Stern-Volmer) [12]方程来描述:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + KC$$

式中,  $I_0$ 、 $I$  分别是无氧和有氧条件下的荧光强度;  $\tau_0$ 、 $\tau$  分别是无氧气和有氧气条件下的荧光寿命;  $C$  表示氧气的浓度;  $K$  是常数, 与特定的荧光物质有关。

实验中通常把光强信号转化为电压信号, 本实验采用 APD(雪崩光电二极管)为光电转换器件。由于响应电压与光强是线性关系, 上面的关系式可以改写为

$$\frac{V_0 - V_1}{V - V_1} = 1 + KC$$

相应地  $V_0$ 、 $V$  分别表示无氧和有氧条件传感器输出的电压值,  $V_1$  是探测器的背景噪声电压。实际应用传感器进行测量时, 需要对传感器进行标定: 首先要确定  $V_1$ , 接着通过一系列不同浓度的氧气测定  $V_0$  和常量  $K$ 。标定后就可以应用该传感器测量未知的氧气浓度。

### 3. 传感器结构

装置框图如图 1 所示, 包括光源、气室和信号检测三个部分。激发光波长为  $390 \pm 12$  nm、光功率为 8.1 mw、发散角为  $9^\circ$  的紫外 LED, 由一定频率和峰峰电压为 10 V 的方波信号源驱动产生激发光; 气室是一个长方体状的小盒, 各有一个进气口和出气口, 上下底面各有一个直径为 10 mm 入光窗和出光窗, 两个窗均采用厚度为 1 mm 的石英片密闭, 出光窗石英片上依次叠上截止滤光片(波长大于 645 nm 通过)、吸附有荧光物质 PtOEP(激发波长是 390、525 nm)的 PMMA(英文全称: Polymethyl Methacrylate。中文学名: 聚甲基丙烯酸甲酯)材料。紫外光经一个直径为 25 mm、焦距为 40 mm 石英透镜照射在 PtOEP 荧光材料上, 激发出来荧光经滤光片和出光窗后由 APD 转换为电压值, 探测器的探测波长范围是 400~1700 nm。

### 4. 定标测试

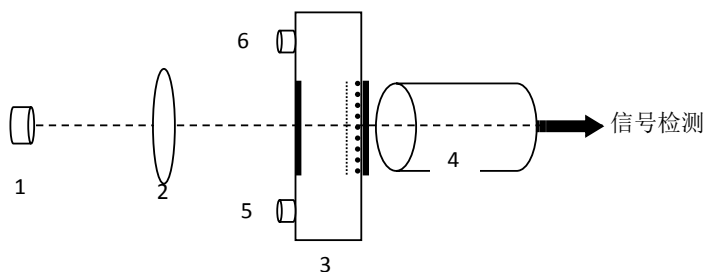
传感器的定标过程如下: LED 光源的驱动电源是电压和频率确定的方波信号。在不进气的条件下, 开启探测器, 测量探测器背景噪声电压; 气体混合配比器从低到高向气室通入一系列不同浓度的氧气(采用纯氧气和纯氮气以不同比例混合配得), 测量相应的电压值。

在室温  $25^\circ\text{C}$  和湿度 70% 的条件下, 实验测量得到的数据如表 1 所示; 氧气浓度与检测电压的关系曲线图如图 2 所示, 实验数据显示, 随着氧气浓度增大, 检测电压下降。

拟合后的关系表达式为,  $\frac{V_0}{V} = 1 + 23.067C$ , 线性度 0.9658。若传感器的信噪比等于 1, 则  $V = 2.4$  mV, 可计算相应的氧气浓度为 99%。也保持该传感器的信噪比达到 1 以上, 能检测的氧气浓度范围是 0%~99%。

### 5. 结果与讨论

我们经过多次实验得到如图 2 所示的电压随氧气浓度的变化曲线图。从图 2 我们可以看出电压与氧



1: LED; 2: 透镜; 3: 气室; 4: APD; 5, 6: 进气口, 出气口。

Figure 1. Diagram of the sensor

图 1. 传感器框图

Table 1. The calibration results of oxygen sensor

表1. 氧气传感器的标定结果

项目	结果									
$V_0/mv$	29.8									
$O_2/\%$	0%	2%	4%	5%	7%	8%	9%	11%	13%	
$V/mv$	29.80	24.40	17.40	12.80	9.80	8.80	8.00	7.60	7.20	
$V_1$	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
$V - V_1$	28.6	23.2	16.2	11.6	8.6	7.6	6.8	6.4	6	
$(V_0 - V_1)/(V - V_1) - 1$	0.00	0.23	0.77	1.47	2.33	2.76	3.21	3.47	3.77	
	结果									
	15%	17%	20%	22%	25%	29%	33%	40%	50%	67%
	6.80	6.40	6.20	5.60	5.00	4.80	4.40	4.00	3.80	3.00
	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	5.6	5.2	5	4.4	3.8	3.6	3.2	2.8	2.6	1.8
	4.11	4.50	4.72	5.50	6.53	6.94	7.94	9.21	10.0	14.9

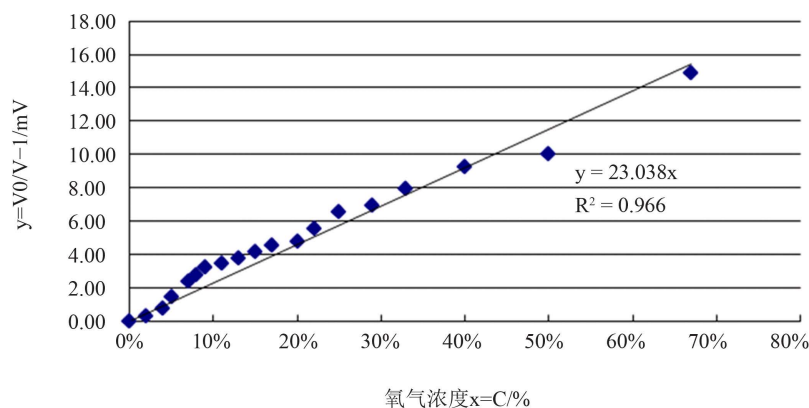


Figure 2. The figure of oxygen concentration and detecting voltage

图2. 氧气浓度与检测电压关系曲线

气浓度之间存在很好的线性关系。特别是在低氧气浓度范围内灵敏度很高。在相同条件下多次进行了重复实验，误差小于 1%，表明此传感器具有较好的重复性。

将镀有 PoETP 的 PMMA 高分子材料的荧光指示剂传感探头放置 6 个月，再进行上述测定，实验数据基本没有变化，其重复性和响应速度也基本不变，这表明该传感器具有较好的稳定性。

本实验需要注意有以下几点：

1) 在实验过程中，尽量减少环境噪声；2) 在实验数据记录的过程中，由于氧气猝灭荧光是一个物理化学过程，存在一定的反应时间，因此，需要数据稳定一段时间后才能进行记录；3) 本实验的关键是定标，因此，提高气体混合器输出的氮气和氧气的精确比例是提高定标精度的重要步骤。

## 6. 结论

设计了基于 PtOEP 荧光猝灭原理的新型氧气传感器，采用 APD 把荧光信号转化为电压信号；利用

气体配比器通气进行精确定标, 确定定标系数, 然后可以检测未知环境(比如动物细胞培养环境)的氧气的浓度, 检测精度高。该传感器具有较好的稳定性和重复性, 并具有较快的响应速度。

## 基金项目

广东省自然科学基金 No.9151064201000035; 光电信息与传感技术广东普通高校重点实验室开放研究基金 No.gdo1201201。

## 参考文献 (References)

- [1] Li, Z. (2007) Oxygen sensors based on fluorescence quenching of Ru-Dppz complexes. Master's Thesis, Northeast Normal University, Chang Chun (in Chinese).
- [2] Ishiji, T., Kudo, K. and Kaneko, M. (1994) Microenvironmental studies of an Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> luminescent probe incorporated into Nafion film and its application to an oxygen sensor. *Sensors and Actuators B*, **22**, 205-210.
- [3] DiMarco, G. and Lanza, M. (2000) Optical solid-state oxygen sensors using metalloporphyrin complexes immobilized in suitable polymeric matrices. *Sensors and Actuators B*, **63**, 42-48.
- [4] Lu, X., Manners, L. and Winnik, M.A. (2001) Polymer/silica composite films as luminescent oxygen sensors. *Macromolecules*, **34**, 1917-1927.
- [5] Chen, X., Pradhan, T., Wang, F., et al. (2012) Fluorescent chemosensors based on spiroring-opening of xanthenes and related derivatives. *Chemical Reviews*, **112**, 1910-1956.
- [6] Prassas, M., Phalippou, J. and Zaraycki, J. (1984) Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical solvent evaporation. *Journal of Materials Science*, **19**, 1656-1665.
- [7] Egeberg, E.D. and Engell, J. (1989) Freeze drying of silica gels prepared from silicium ethoxid. *Rev. Phy. Appl.*, **24**, C4-23-C4-28.
- [8] Schmidt, H. (1985) New type non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **73**, 681-691.
- [9] Roy, R. (1987) Ceramics by the solution-sol-gel route. *Science*, **238**, 1664-1669.
- [10] Sanchez, C. and Ribot, F. (1994) Design of hybrid organic-inorganic. Materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, **18**, 1007-1047.
- [11] Wen, J. and Wikes, G.L. (1996) Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials*, **8**, 1667-1681.
- [12] Jiang, D.S., Zhao, S.W., Han Y., et al. (2003) Optic fiber oxygen sensor based on fluorescence quenching. *Acta Optica Sinica*, **23**, 381-384 (in Chinese).