

Application Progress of Optical Waveguide Sensor in the Gas Detection

Gulgina Mamtimin¹, Renagul Abdurahman¹, Abliz Yimit²

¹Department of Chemistry and Environmental Science, Kashgar Teachers College, Kashgar

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi

Email: gulgina125@sina.com

Received: May 22nd, 2013; revised: May 27th, 2013; accepted: Jun. 28th, 2013

Copyright © 2013 Gulgina Mamtimin et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In order to determine flammable, explosive, toxic and harmful gases, and to grasp the occurrence of pollution and its development and control effectively, there is a need for highly sensitive detecting method. The gas sensor is a core of the gas detecting system. The optical waveguide (OWG) sensor is an important branch of the sensor technology, and attracts considerable attention with its unique qualities. This paper introduces the principle and making method of optical waveguide sensor in the detection of toxic gases, and latest research results of the optical waveguide sensor that detecting harmful gases are reviewed.

Keywords: Glass Optical Waveguide; Sensor; Gas Detection; Volatile Organic Compounds; Toxic Gases

光波导传感器在气体检测中的应用进展

姑丽各娜·买买提依明¹, 热娜古丽·阿不都热合曼¹, 阿布力孜·伊米提²

¹喀什师范学院化学与环境科学系, 喀什市

²新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐市

Email: gulgina125@sina.com

收稿日期: 2013年5月22日; 修回日期: 2013年5月27日; 录用日期: 2013年6月28日

摘要: 有效检测易燃、易爆、有毒、有害气体及时掌握污染发生和发展实况, 并对污染进行有效控制, 需要高灵敏度检测方法。气体传感器是气体检测系统的核心, 作为传感技术的一个重要分支光波导传感器以独特的优势同样受到了广泛重视。本论文介绍了光波导传感器在检测有毒气体中的原理和制作方法, 并且对利用光波导传感器方法来检测有害气体的最新研究成果进行综述。

关键词: 玻璃光波导; 传感器; 气体检测; 挥发性有机物; 有毒气体

1. 光波导传感器的原理和制作方法

一束光线在均匀介质中传播时, 由于反射、折射、衍射等原因, 会逐渐发散, 因而传输一段长距离后, 强度就会减弱。要使光束中心强度无衰减地传播到很远的距离, 必须在传播过程中将光束在横向上加以限

制, 光波导(optical waveguide)就是起着这种作用的一种器件, 从1980年起在传感器领域中开始使用^[1,2]。近年来, 国内外先后研制出各种光波导气体传感器^[3-6], 光波导离子传感器^[7,8], 光波导湿度传感器^[9], 光波导生物传感器^[10]和物理传感器^[11]等等。光波导传感器

具有更有利于实现多功能集成，紧凑封装和批量生产，低耗高效，容易实现在线检测等一系列跟其他结构的传感器无法比拟的优势。玻璃光波导传感元件作为新一代微型化、集成化和智能化传感器系统的重要组成部分，在传感器领域中占有越来越重要的地位[12,13]。

平面光波导(OWG)由覆盖层,衬底(substrate)和导波层(waveguide layer)所组成^[14],覆盖层通常指的是空气(图1)。为了能够得到导波光,平面波导中三层的折射率必须满足 $n_f > n_s > n_c$ 关系。

若入射角为 θ 的一束光在波导层传播时,波导层上下界面的临界角分别为:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_c}{n_f}\right) \quad (1)$$

$$\theta_s = \arcsin\left(\frac{n_s}{n_f}\right) \quad (2)$$

由于 $n_s > n_c$, 从而可以得出 $\theta_s > \theta_c$ 。当 $\theta_s < \theta < 90^\circ$ 时,光在波导层的上下界面之间不断地发生全反射,光波被限制在波导层内,以锯齿形光路传输(图2a)。在无损耗的情况下,光波能量将无衰减地以封闭于导波层中的形式传输。光波的这种传输方式称为导模(guided mode),导模在集成光路中的作用最重要。当 $\theta_c < \theta < \theta_s$ 时(图2b),光波在波导层与上部包层的界面上发生全反射;光波在波导层与衬底的界面上不发生全反射,而是有部分光波能量被泄露进了衬底。光波的这种传播方式称为衬底辐射膜(substrate radiation mode)。当 $\theta < \theta_c$ 时(图2c),光波能量在上下两个界面都会发生泄露,称为衬底包层辐射膜(substrate-clad radiation mode)^[15]。

光在导波层内传输,形成导模时,光不是在两个交界面被全部反射回导波层。而是,由于光的波动效应渗入包层和基板很薄的一层面(约一个波长),并沿界面传播一段距离(古斯-汉欣位移,波长量级),渗入到包层和基板的这个波是不均匀的倏逝波^[16,17]。光波导传感器是以倏逝波为传感原理。

当波长为 λ 的光波在包层、导波层和基板等折射率分别为 n_c 、 n_f 、 n_s 并且厚度为 T 的介质中传输时,其(导模)光能量不会被完全限制在波导区之内,而是略微渗入包层和基板一定深度(渗入深度分别用 X_c 和 X_s 表示)如图3所示。所产生的倏逝波是按指数函数衰

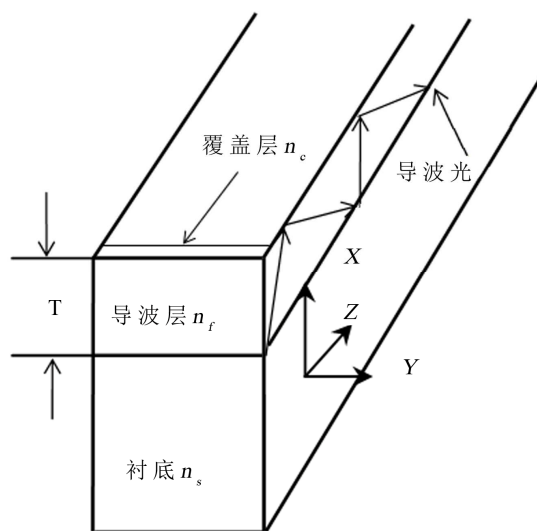


Figure 1. Structure of OWG
图1. 光波导的基本结构

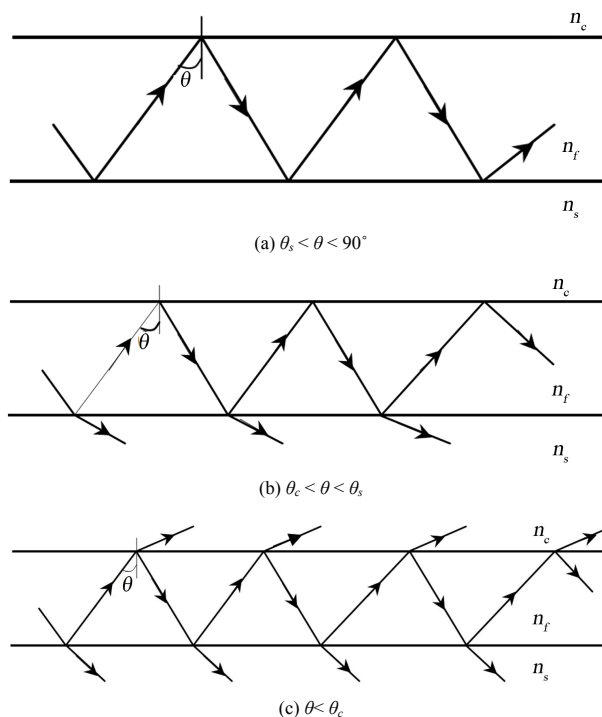


Figure 2. Guided mode
图2. 导模

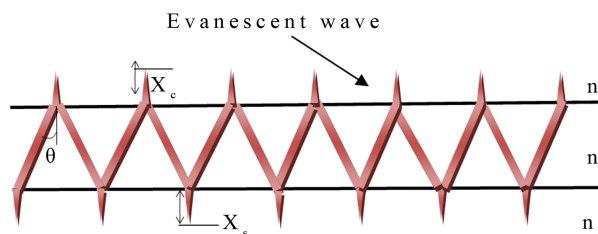


Figure 3. Evanescent wave in planar optical waveguide
图3. 平面光波导中的倏逝波

减的, 可以表示为:

$$E_i = A_i \exp\left[-\frac{x}{X_i}\right] \quad (3)$$

$$X_i = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{N^2 - n_i^2}} \quad (4)$$

公式中 A_i ——光场在波导界面处的振幅大小; x ——离开界面的距离; N ——导模的等效折射率;

其中, 导模的等效折射率 N 的大小取决于光波导的结构参数(波导各介质层的厚度和折射率)、光波波长、偏振模式(TE 或 TM)和模数。可见, 倏逝波与样品材料和导模等效折射率 N 之间存在一定的关系^[18]。

最近, 在玻璃光波导表面固定对某一种被测物有选择性响应的敏感试剂来制作的薄膜光波导气体传感器^[19,20]报道较多。玻璃是一种各向同性介质, 最具有代表性的光学材料, 比较容易制成玻璃光波导, 所以在制作平面光波导方面应用比较广泛。玻璃光波导的制作方法有离子交换法, 溅射法和液相法^[15]。目前常用方法是离子交换法, 与其它方法相比离子交换法工艺简单、成本低, 应用最广泛。利用离子交换法可以制备出折射率平稳变化的光波导。通过玻璃基板表面附近结合比较弱的或可移动的离子与玻璃表面的半径较小离子进行交换可以形成折射率略高于基板的导波层。

将筛选具有一定选择性的敏感材料, 通过旋转涂法(spun-coating)或提拉法(dip-coating)固定在玻璃光波导表面, 制作薄膜玻璃光波导传感元件, 将薄膜玻璃光波导传感元件安装在光波导检测系统中对气体进行检测。当平面波导表面镀一层敏感薄膜时, 光传播过程中所产生的倏逝波也进入到敏感层, 倏逝波是介质光波导的固有特征, 它对光波导材料本身没有任何特殊性质的要求, 也不会产生任何负面效应, 同时具有无源、灵敏度高、简单容易实现等特点。当敏感层与被测气体相互接触时, 气敏改变敏感薄膜的光学参数进而引起倏逝波传播模式的改变, 导致输出光强度的变化。输出光强度变化程度与被测物浓度有关, 因此检测输出光强度的变化就可获得被测物浓度有关的信息。

光波导检测系统(图 4)由载气(空气或氮气)、流量计、光源、反射镜、流动池、薄膜玻璃光波导传感元件、光电倍增管和记录仪等部分组成的。为了使被测

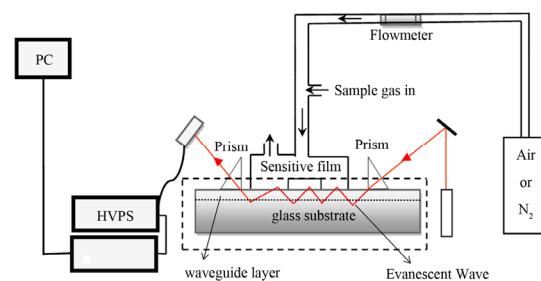


Figure 4. The detecting system of optical waveguide sensitive element

图 4. 光波导传感元件的检测系统示意图

气体与敏感层充分接触, 使用体积为 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的流动池。由光源激发出来的光从低折射率的介质(如空气)直接进入高折射率的波导结构时, 在导波层中不能形成导模, 为了成功地得到导模, 必须利用耦合技术。光耦合技术主要有横向耦合, 棱镜耦合, 光栅耦合, 斜坡耦合等四种^[21]。棱镜耦合是利用高折射率的棱镜, 将入射光波与导模之间进行相位匹配, 以实现导波光激励的一种方法。为了使玻璃棱镜紧贴于玻璃光波导, 其交界面滴入折射率为 1.74 的二碘甲烷液体。将适当波长的半导体激光做光源, 由光源激发出来的光通过棱镜输入到玻璃光波导。当被测气体流入流动池时与敏感薄膜相互作用使薄膜对光波导表面消逝波的吸收增强或减弱, 最终导致输出光强度的增大或者减小。输出光强度变化的大小由被测气体的浓度来决定, 因此检测输出光强度的变化就能得到被测气体及其浓度有关的信息。

随着工业及社会经济的发展, 各种天然气、煤制气、液化气的开发和使用对生产及人们生活带来了许多的方便, 同时对环境, 人类生存和健康带来了威胁。目前各种有害, 易燃气体散发在工作场所和人们生活当中^[22]。有效检测易燃, 易爆, 有毒, 有害气体并及时掌握污染发生和发展实况, 对污染进行有效控制工作中气体传感器是必不可少的^[23]。气体传感器是气体检测系统的核心, 光波导传感器作为气体传感器技术的一个重要分支, 以独特的优势同样受到了广泛重视。目前利用光波导传感器来检测易燃, 易爆, 有毒, 有害气体的有关研究报告陆续出现。本文主要论述了利用光波导气体传感器来检测酸性气体、挥发性有机气体、氨气以及臭氧的研究成果。

2. 酸性气体传感器

随着工业生产和社会经济的发展, 在化学工业生

产过程中产生的 HCl、SO₂、氮氧化物(x)和 H₂S 等酸性气体大量排放到大气。由酸性气体所引起的环境污染问题已得到高度重视,它们不仅对生态环境有严重影响,还对人类健康造成危害。为尽可能减轻危害,必须对污染源进行现场快速监测,对污染进行有效控制。为此要有一个能够实现现场检测的高灵敏度方法。

2.1. H₂S 传感器

硫化氢(H₂S)是在工业生产过程中产生的一种有毒的、有腐蚀性的可燃性气体。低浓度的 H₂S 气体也能对人的神经系统造成严重危害,空气中的最高容许浓度为 14 mg/m³[24]。目前,检测 H₂S 气体的最主要方法是分光光度法和气相色谱法[25]。其中分光光度法虽然设备简单、操作方便快捷,但适用范围较小、对样品需要进行前处理。气相色谱法虽然快速、精确而且具有较高的选择性,但需要昂贵的仪器设备、操作繁琐,此技术难以在生产部门广泛推广应用。近年来,有关 H₂S 光化学传感器的报道越来越多, Abliz Yimit 带领的课题人员[24-27]分别将硫堇-聚乙烯醇、甲基绿-聚乙烯醇、甲基紫选择为敏感试剂,把它们固定在玻璃光波导(K⁺交换或锡掺杂)表面制作能够检测硫化氢气体的传感元件,检测限分别为 0.028 mg/m³、0.11 mg/m³、34.69 mg/m³。

2.2. SO₂ 传感器

二氧化硫(SO₂)在燃料燃烧过程中产生,二氧化硫气体不仅对生态环境有严重影响,还对人类健康造成危害。所以检测、控制大气中的 SO₂ 含量,防止大气污染具有重大意义[28]。目前检测二氧化硫浓度的方法主要有分光光度法、碘量法、溶液电导法、定电位电解法、非分散红外吸收法、紫外脉冲荧光法和紫外吸收法等[29]。这些检测方法需要大中型仪器,并且通过气体富集或浓缩气体等前处理,不便于现场和在线检测。

本课题组人[30]报道了利用光波导技术来监测空气中 SO₂ 气体的新方法。他们制作的碱性品红薄膜/掺杂玻璃光波导传感元件能够检测到浓度为 1.31 mg/m³ 的二氧化硫,还有分别将三乙醇胺铜-聚乙烯醇,溴酚蓝作为敏感试剂把它们固定在 K⁺交换玻璃光波

导表面制作的传感元件的近似检测限分别达到 0.7 mg/m³, 20 mg/m³[31,32]。

2.3. NO₂ 传感器

氮氧化物气体不仅是形成酸雨的主要原因,还会在受到太阳紫外线的照射后产生一种新的二次污染——光化学烟雾,其主要来自汽车和炼油厂燃烧产生的废气。随着工业的高速发展,氮氧化物气体的污染问题日益突出,严重威胁人类生命。因此,氮氧化物气体的监测越来越受到关注。目前对大气中氮氧化物的测定可分为化学法和仪器法两类,化学法中最常用的是 Saltzman 法(GB/T15435-95),仪器法有化学光化法、离子色谱法和传感器法等[33-35]。这些方法虽然精确度高,但是过程相对繁琐。

本课题组[36]在 K⁺交换玻璃光波导表面固定甲基绿-聚乙烯醇制作能够检测二氧化氮的气敏元件检测到较低浓度的二氧化氮(1.91 mg/m³)。酞菁铜薄膜/K⁺交换玻璃光波导传感元件对二氧化氮的近似检测限达到 9.39 mg/m³[37]。

2.4. HCl 传感器

氯化氢(盐酸)是一种易挥发,不易被颗粒吸附,扩散性较强,能与空气任意混和的酸性气体。不仅多聚体和塑料制品、橡胶、肥料、染料和色素等生产中广泛应用,还用于清洗、浸泡、电镀金属、矿石冶炼、油井萃取、制革、肥皂及食用油的精炼等行业。因此,在化工生产过程中不可避免产生氯化氢废气污染车间空气。氯化氢气体对人体具有强的刺激性,能腐蚀皮肤和粘膜,引起鼻粘膜溃疡,眼角膜混浊,严重者出现肺水肿以至死亡。它不仅威胁人类健康,污染环境,还对设备和建筑物具有强烈的腐蚀性。目前,国内普遍采用硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法测定氯离子。

利用体积小、灵敏度高的光波导传感器技术来检测氯化氢气体有关的研究报道指出将刚果红和刚果红-聚乙烯醇作为敏感试剂的玻璃光波导气敏元件检测氯化氢的检测线分别达到了 0.4 mg/m³ 和 1.6 mg/m³[38,39]。MB-硬脂酸复合薄膜/K⁺交换玻璃光波导传感器与氯化氢(HCl)气体作用时,薄膜颜色从深蓝色变为浅蓝色,导致薄膜对倏逝波吸收的降低,使传感

器的输出光强度增强。在室温下可检测到氯化氢的浓度为 1.48 mg/m^3 , 该传感器具有灵敏度高、响应 - 恢复速度快、可逆性好、成本低和容易制备等特点^[40]。

3. 挥发性有机气体传感器

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是一类常见的有机污染物, 广泛应用于工业和日常生活中, 具有较强的毒性^[41,42]。挥发性有机物对人体有致癌、致畸、致突变以及引发白血病的危险, 即使在较低浓度情况下也会对人类产生伤害, 并对生态环境系统具有严重的危害^[43-45]。挥发性有机污染物(VOCs)还在光化学烟雾的形成中起着重要作用, 造成严重的二次污染^[46]。挥发性有机物中的苯、甲苯、二甲苯一

起构成“三苯”废气, 对人类和生物体有致癌作用^[47]。目前, 检测挥发性有机物的常用的方法有半导体传感器法^[48], 荧光法^[49], 气相色谱法^[50], 气相色谱 - 质谱联用法和高效液相色谱法^[51]。这些方法具有较高的准确度和灵敏度, 但设备昂贵、不易携带、费力费时且不能实现在线测量, 所以其应用受到很大限制。表 1 中列出了利用光波导传感器法来检测到挥发性有机气体相关的文献报道。

4. 氨气传感器

氨气是一种无色, 有刺激性恶臭味的有毒气体。氨气对环境造成很大的污染, 威胁人类的生命安全, 空气中的氨气因易溶于水而常被吸附在人体皮肤粘

Table 1. Lists of the VOCs detection by optical waveguide sensor
表 1. 光波导传感器法来检测到挥发性有机气体相关的文献报道

VOCs传感器	敏感层	检测的气体	近似检测限	文献
K ⁺ 交换玻璃光波导	全氟聚苯乙烯磺酸薄膜	甲苯	0.97 mg/m^3	[3]
锡掺杂玻璃光波导	聚丙烯树脂薄膜	苯	25.5 mg/m^3	[4]
K ⁺ 交换玻璃光波导	过氧聚钨酸薄膜	氯苯	1.84 mg/m^3	[5]
K ⁺ 交换玻璃光波导	聚乙烯吡咯烷酮 - 硬脂酸复合薄膜	二甲苯	4.33 mg/m^3	[51]
K ⁺ 交换玻璃光波导	NiO薄膜	氯苯	8.27 mg/m^3	[52]
锡掺杂玻璃光波导	LiFePO ₄ 薄膜	二甲苯	216.65 mg/m^3	[53]
锡掺杂玻璃光波导	LiFe _{1-0.01x} Y _{0.005x} Ag _{0.005x} PO ₄ 薄膜	甲醛	0.001 mg/m^3	[54]
K ⁺ 交换玻璃光波导	聚乙烯吡咯烷酮-环糊精	苯乙烯	0.46 mg/m^3	[55]
K ⁺ 交换玻璃光波导	杯芳烃薄膜	苯乙烯	4.6 mg/m^3	[56]
锡掺杂玻璃光波导	NiO-In ₂ O ₃ 复合薄膜	氯苯	45.94 mg/m^3	[57]
锡掺杂玻璃光波导	ZnO薄膜	二甲苯	17.3 mg/m^3	[58]
锡掺杂玻璃光波导	In ₂ O ₃ 薄膜	二甲苯	4.33 mg/m^3	[59]
锡掺杂玻璃光波导	聚乙烯醇薄膜	二甲苯	0.43 mg/m^3	[60]
锡掺杂玻璃光波导	聚乙烯醇-V _C 薄膜	二甲苯	0.04 mg/m^3	[60]
锡掺杂玻璃光波导	Y ₂ O ₃ 薄膜	二甲苯	43.33 mg/m^3	[61]
K ⁺ 交换玻璃光波导	过氧聚钨酸-甲基绿复合薄膜	二甲苯	4.33 mg/m^3	[62]
K ⁺ 交换玻璃光波导	聚偏氟乙烯薄膜	乙醇	37.61 mg/m^3	[63]
K ⁺ 交换玻璃光波导	硫堇-Nafion复合薄膜	二甲苯	4 mg/m^3	[64]
K ⁺ 交换玻璃光波导	亚甲基蓝-硬脂酸复合薄膜	苯乙烯	0.46 mg/m^3	[65]
K ⁺ 交换玻璃光波导	亚甲基蓝 - 聚乙烯吡咯烷酮复合薄膜	甲醛	0.025 mg/m^3	[66]
锡掺杂玻璃光波导	SnO ₂ -La ₂ O ₃ 复合薄膜	氯苯	18.4 mg/m^3	[67]
K ⁺ 交换玻璃光波导	过氧聚钨酸薄膜	甲苯	188 mg/m^3	[68]
K ⁺ 交换玻璃光波导	甲基绿-聚乙烯醇薄膜	丙酮	11 mg/m^3	[69]
锡掺杂玻璃光波导	ZnO薄膜	氯苯	55.13 mg/m^3	[70]
锡掺杂玻璃光波导	LiFe _{1-0.01x} Y _{0.005x} Ag _{0.005x} PO ₄ 薄膜	二甲苯	0.43 mg/m^3	[71]
锡掺杂玻璃光波导	LiFe _{0.99} Y _{0.01} PO ₄ 薄膜	二甲苯	0.43 mg/m^3	[72]
K ⁺ 交换玻璃光波导	聚丙烯酸钠薄膜	苯乙烯	18.63 mg/m^3	[73]
锡掺杂玻璃光波导	镍掺杂过氧聚钨酸复合薄膜	二甲苯	2.16 mg/m^3	[74]
锡掺杂玻璃光波导	SnO ₂ 薄膜	二甲苯	1.08 mg/m^3	[75]
K ⁺ 交换玻璃光波导	甲基绿 - 聚乙烯醇复合薄膜	氯仿	$198.8 \text{ } \mu\text{g/m}^3$	[76]
锡掺杂玻璃光波导	NiO-In ₂ O ₃ 复合薄膜	二甲苯	0.43 mg/m^3	[77]
K ⁺ 交换玻璃光波导	聚乙烯吡咯烷酮 - 环糊精复合薄膜	苯乙烯	4.6 mg/m^3	[78]
K ⁺ 交换玻璃光波导	聚乙烯吡咯烷酮 - 环糊精复合薄膜	二甲苯	43.3 mg/m^3	[78]

膜、眼结膜及呼吸道咽喉粘膜，对皮肤组织产生刺激并引发炎症，可麻痹呼吸道纤毛和损害粘膜上皮组织，使病原微生物易于侵入，减弱身体对疾病的抵抗力。如果人体短期内吸入大量氨气，则可出现流泪、咽痛、声音嘶哑、咳嗽、痰带血丝、胸闷、呼吸困难等临床症状，并伴有头晕、头痛、恶心、呕吐、乏力等，严重的可发生肺水肿、呼吸道刺激炎症等^[79]。

氨气在工业生产中广泛应用,据统计每年氨气排放量高达 2.1~8.1 Tg (Trillion gram)^[80]。据美国劳工部职业安全卫生管理局(OSHA)规定,氨气在空气中的最高浓度不能超过 17.35 mg/m³,而美国职业安全与卫生研究所(NIOSH)规定的浓度(体积分数)是 25 ppm^[81]。因此,必须及时检测工作环境中氨气的量,将其浓度控制在一定的范围之内是非常必要的。

目前常用的比色测定方法主要有: 纳氏试剂比色法、靛酚蓝比色法、亚硝酸盐比色法等。由于室内氨气超标对人们身体健康构成的危害较大,故快速、简便地测定室内氨气含量具有重要的意义。目前检测氨气的气敏传感器已被广泛受到重视^[81]。

Klein^[82]等人在离子交换 B-270 型玻璃光波导表面固定 BCP-多孔性 SiO₂ 制作氨气传感器检测浓度为 0.71 mg/m³ 氨气。在 K⁺交换玻璃光波导表面固定 BTB 膜-高分子复合薄膜制作的传感元件能够检测到氨气浓度是 7.1 mg/m³^[83]。传感器的检测线取决于复合光波导的表面灵敏度,通过加大 K⁺交换层与其表面导波层之间折射率的差别来可以提高传感器的灵敏度。Ag⁺/K⁺交换玻璃复合光波导表面固定 BTB 膜 - 高分子复合薄膜的传感元件检测到的氨气浓度达到 71 μg/m³^[84]。

玻璃光波导表面形成薄膜光波导的结构称为复合光波导,制作复合光波导可以提高光波导的表面灵敏度。表 2 给出了利用不同复合光波导传感器检测出来的氨气浓度。

5. 臭氧传感器

测定臭氧的方法有紫外光吸收法,碘元素法,砷(III)直接法,化学发光法和靛蓝法等。有人报道利用金属氧化物 In₂O₃ 薄膜(加热到 200℃)测定臭氧的方法。Abliz Yimit 等人,在 TiO₂膜/K⁺交换玻璃复合光波导表面制备铜化酞菁膜,制作检测臭氧传感器。当臭氧

Table 2. The approximate detection limits of composite OWGs to ammonia gas
表 2. 复合光波导传感器检测氨气的近似检测限

氨气传感器	敏感层	近似检测限	文献
BTB膜/K ⁺ 交换玻璃复合光波导	纯BTB膜	0.71 μg/m ³	[85]
PTA膜/K ⁺ 交换玻璃复合光波导	纯BTB膜	0.71 μg/m ³	[86]
TiO ₂ 膜/K ⁺ 交换玻璃复合光波导	纯BTB膜	6.95 × 10 ⁻⁷ mg/m ³	[87]
FePO ₄ 膜/K ⁺ 交换玻璃复合光波导	纯BTB膜	0.35 mg/m ³	[88]

与敏感薄膜作用时,敏感薄膜被氧化而退色,由此薄膜对 633 nm 的导波光的吸收减弱,元件具有响应速度快,灵敏度高特点,在室温下能够检测出的臭氧浓度为 0.02 mg/m³^[89]。

6. 结论

随着工业生产及社会的发展,各种天然气、煤制气、液化气的大量开发和使用各种有害,易燃气体散发在工作场所和人们生活当中对环境和人类的生存和健康带来了严重威胁。人们对环境中易燃,有害气体的检测提出了更高的要求。

在光通信方面应用的光波导技术应用于化学传感器领域检测有害气体的研究得到了广泛的关注。光波导传感器具有便于实现多功能集成,紧凑封装和批量生产,稳定可靠,低耗高效,容易实现在线检测等一系列跟其他结构的传感器无法比拟的优势。作为新一代微型化、集成化和智能化传感器系统的重要组成部分,在传感器领域中占有越来越重要的地位。

光波导传感器具有响应速度快、灵敏度高、制作简单、室温工作等特点。目前筛选出能够检测一种气体的专一敏感薄膜,制作高灵敏度的传感器并把它产品化应用到实际工作环境及日常生活中是光波导气体传感器今后的研究方向。光波导传感器法在开发低耗高效,能够现场检测环境中易燃,有害气体的新方法研究工作中将会起重要的作用。

参考文献 (References)

- [1] P. L. Smock, T. A. Orofino, G. W. Wooten, et al. Vapor phase determination of blood ammonia by an optical waveguide technique. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(4): 505-506.
- [2] J. F. Guilian, H. Wohltjen and N. L. Jarvis. Reversible optical

- waveguide sensor for ammonia vapors. *Optics Letters*, 1983, 8(1): 54-56.
- [3] H. Ablat, A. Yimit, M. Mahmut, et al. A Nafion gilm/ K^+ -exchanged glass optical waveguide sensor for BTX detection. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(20): 7678-7683.
- [4] R. Kadir, A. Yimit, H. Ablat, et al. Optical waveguide BTX gas sensor based on poly acrylate resin thin film. *Environmental Science Technology*, 2009, 43: 5113-5116.
- [5] R. Abdurahman, A. Yimit, H. Ablat, et al. Optical waveguide sensor of volatile organic compounds based on PTA thin film. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 658(1): 63-67.
- [6] R. Bernini, S. Campopiano, L. Zeni, P. M. Sarro. ARROW optical waveguides based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 100: 143-146.
- [7] H. Hisamotoa, K.-H. Kimb, Y. Manabea, et al. Ion-sensitive and selective active waveguide optodes. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 342: 31-39.
- [8] M. Puyol, I. Salinas, I. Garces, et al. Improved integrated waveguide absorbance optodes for ion-selective sensing. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(14): 3354-3361.
- [9] P. J. Skrdla, S. S. Saavedra, N. R. Armstrong, et al. Sol-gel-based planar waveguide sensor for water vapor. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(7): 1332-1337.
- [10] V. J. Cadarso, C. Fernandez-Snchez, A. Llobera, M. Darder, et al. Optical biosensor based on hollow integrated waveguides. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(9): 3498-3501.
- [11] K. T. Kim, I. S. Jung, J. P. Mah and K. R. Sohn. Investigation of the fiber-to-planar waveguide coupler as a sensor for measuring the optical properties of metal films. *Sensors and Actuators A*, 2005, 117: 82-87.
- [12] R. A. Potyrailo, S. E. Hobbs and G. M. Hieftje. Optical waveguide sensor in analytical chemistry today's instrumentation applications and trends for future development. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 362: 349-373.
- [13] 初凤红, 韩秀友, 庞扶飞等. 集成光波导传感器的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, 43(3): 21-27.
- [14] W. Lukosz. Integrated optical chemical and direct biochemical sensors. *Sensors and Actuators B*, 1995, 29: 37-50.
- [15] 西元浩等. 集成光路[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 152-159.
- [16] 方俊鑫, 曹庄琪, 杨傅子. 光波导技术物理基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1987: 2-3.
- [17] D. Toomre, D. J. Manstein. Lighting up the cell surface with evanescent wave microscopy. *Trends in Cell Biology (S0962-8924)*, 2001, 11(7): 298-303.
- [18] G. J. Veldhuis, O. Parriaux, H. J. W. M. Hoekstra, et al. Sensitivity enhancement in evanescent optical waveguide sensors. *Lightwave Technology*, 2000, 18(5): 677-682.
- [19] L. Yang, S. S. Saavedra and N. R. Armstrong. Sol-gel based planer waveguide sensor for gaseous iodine. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(11): 1834-1836.
- [20] M. Zourob, S. Mohr, B. J. Trevers Brown, et al. The development of a metal clad leaky waveguide sensor for the detection of particles. *Sensors and Actuators B*, 2003, 90(1-3): 296-297.
- [21] R. G. Hunsperger. *Integrated optics: Theory and technology*. Berlin: Springer, 1995, 4:91-92.
- [22] 潘小青, 刘庆成. 气体传感器及其发展[J]. *东华理工学院学报*, 2004, 27(1): 89-93.
- [23] 吴玉锋, 田彦文, 韩元山等. 气体传感器研究进展和发展方向[J]. *计算机测量与控制*, 2003, 11(10): 731-734.
- [24] 阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 阿布力孜·伊米提. 基于硫磺掺杂的聚乙烯醇薄膜的光波导传感器检测硫化氢气体[J]. *应用化学*, 2010, 27(8): 960-964.
- [25] 阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 肖开提·阿布力孜, 阿布力孜·伊米提. 高灵敏光波导传感器检测 H_2S 气体[J]. *传感技术学报*, 2007, 20(9): 1937-1939.
- [26] A. Abdukayum, A. Yimit, M. Mahmut1, et al. A planar optical waveguide sensor for hydrogen sulfide detection. *Sensor Letters*, 2007, 5: 1-3.
- [27] 热娜古丽·阿不都热合曼, 阿布力孜·伊米提. 光波导传感元件在检测酸性气体中的应用[J]. *化学研究与应用*, 2012, 24(3): 395-399.
- [28] A. V. Leontiev, D. M. Rudkevich. Revisiting noncovalent SO_2 -amine chemistry: An indicator—Displacement assay for colorimetric Ddetection of SO_2 . *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(41): 14126-14127.
- [29] 温维丽, 黄济民. 碘量法与非分散红外吸收法测定二氧化硫浓度的对比[J]. *环境研究与监测*, 2009, 22(3): 51-53.
- [30] 沙代提古丽·买合苏提, 海日沙·阿布来提, 阿达来提·阿不都热合曼等. 碱性品红薄膜光波导传感元件检测二氧化硫气体的研究[J]. *化学传感器*, 2010, 30(2): 47-51.
- [31] 麦麦提依明·马合木提, 阿达来提·阿不都热合曼, 玛丽娅·马木提等. 掺杂三乙醇胺铜配合物的 PVA 复合薄膜/ K^+ 交换玻璃光波导器件检测 SO_2 气体[J]. *传感技术学报*, 2008, 21(10): 1665-1668.
- [32] 买里克扎提·买合木提, 麦麦提依明·马合木提, 玛丽娅·马木提等. 光波导元件检测二氧化硫气体的方法研究[J]. *光谱实验室*, 2008, 25 (3): 435-439.
- [33] 王玉平, 李晶. 环境空气氮氧化物的测定 Saltzman 法[J]. *中国环境监测*, 1995, 11(6): 2-4.
- [34] 何振江, 杨冠玲, 艾锦云等. 低浓度氮氧化物的化学发光和检测[J]. *光电工程*, 2004, 31(8): 27-29.
- [35] 应波, 李淑敏, 岳银玲. 离子色谱法同时测定空气中的二氧化硫和二氧化氮[J]. *中国预防医学杂志*, 2006, 7(2): 137-138.
- [36] 阿达来提·阿不都热合曼, 麦麦提依明·马合木提, 海日沙·阿不来提等. 氮氧化物光波导传感元件的研究[J]. *化学传感器*, 2010, 30(4): 54-57.
- [37] 玛丽娅·马木提, 麦麦提依明·马合木提, 买里克扎提·买合木提等. 光波导二氧化氮气敏传感元件的研究[J]. *影像科学与光化学*, 2010, 28(2): 104-110.
- [38] 迪丽拜尔·阿合买提, 肖开提·阿布力孜, 阿布力孜·伊米提. 基于玻璃光波导检测氯化氢气体方法的研究[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*, 2007, 24(2): 200-203.
- [39] 麦麦提依明·马合木提, 阿布力孜·伊米提, 肖开提·阿布力孜. 刚果红交联聚乙烯醇薄膜/ K^+ 交换玻璃光波导检测氯化氢气体[J]. *分析化学研究简报*, 2008, 36(10): 1435-1439.
- [40] 艾拜拉·热合曼, 阿斯娅·克里木, 帕提曼·亚森等. MB-硬脂酸复合薄膜光波导传感器检测氯化氢气体[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(10): 2173-2177.
- [41] 秦宏兵, 顾海东, 尹燕敏. 吹扫捕集气相色谱质谱法测定土壤中挥发性有机物[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(4): 39-41.
- [42] S. V. Patel, T. E. Mlsna, B. Fruhberger, et al. Chemicapacitive micro sensors for volatile organic compound detection. *Sensors and Actuators B*, 2003, 96: 541-543.
- [43] 杜振辉, 翟雅琼, 李金义等. 空气中挥发性有机物的光谱学在线监测技术[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(12): 3199-3203.
- [44] 张覃秩, 谢长生, 李登峰等. 基于纳米 ZnO 气体传感器阵列的乙醇、丙酮、苯、甲苯、二甲苯的识别研究[J]. *传感技术学报*, 2006, 19(3): 552-554.
- [45] Y. Ueno, T. Horiuchi, T. Morimoto, et al. Microfluidic device for airborne BTEX detection. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(19): 4688-4690.
- [46] 彭夫敏, 谢品华, 邵士勇等. 差分吸收光谱法对大气中挥发性有机物光化学作用指示剂的监测与反演[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(3): 507-511.
- [47] 郑光云, 侯健, 蒋洁敏等. 非平稳态等离子体降解流动态低浓度甲苯气体的研究[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2001, 40(4): 364-367.
- [48] R. S. Khadayate, J. V. Sali and P. Patilp. A cetone vapor sensing properties of screen printed WO_3 thick films. *Talanta*, 2007, 72(3): 1077-1081.
- [49] V. K. Sharma, D. Mohan and P. D. Sahare. Fluorescence quenching of 3-methyl 7-hydroxyl coumarin in presence of acetone. *Spectrochimica Acta A*, 2007, 66(1): 111-113.

- [50] I. Liska. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis—Historical development and overview. *Chromatography A*, 2000, 885: 3-16.
- [51] 艾拜拉·热合曼, 帕提曼·亚森, 帕提曼·尼扎木丁等. 硬脂酸复合薄膜光波导元件的气敏性研究[J]. *传感技术学报*, 2012, 25(2): 162-165.
- [52] H. Abulaiti, A. Yimiti, D. Talifu, et al. Highly sensitive and selective NiO film/K⁺-exchanged glass composite optical waveguide sensor for chlorobenzene vapor detection. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, 307: 1-6.
- [53] P. Nizamidin, A. Yimit, J. D. Wang, et al. Optical properties and sensing applications of lithium iron phosphate thin films. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 6250-6255.
- [54] P. Nizamidina, A. Yimit, A. Abdurrahmana, et al. Formaldehyde gas sensor based on silver-and-yttrium-co doped-lithium iron phosphate thin film optical waveguide. *Sensors and Actuators B*, 2013, 176: 460-466.
- [55] Y. Patime, Y. Abliz, R. Ebeyla, et al. Cyclodextrin polymer films optical waveguide sensor for volatile organic gas detection. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2012, 28(4): 1-4.
- [56] 帕提曼·亚森, 阿达来提·阿不都热合曼, 阿布力孜·伊米提. 杯芳烃薄膜光波导元件对挥发性有机气体的检测[J]. *应用化学*, 2011, 28(增刊): 269-270.
- [57] 姑丽各娜·买买提依明, 阿布力孜·伊米提. NiO-In₂O₃ 复合薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件及其对氯苯的气敏性研究[J]. *喀什师范学院学报*, 2012, 5: 55-62.
- [58] 米日古力·莫合买提, 阿斯娅·克里木, 帕提曼·尼扎木丁等. 溶胶-凝胶法制备氧化锌薄膜/锡掺杂玻璃光波导及其气敏性研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(15): 1840-1844.
- [59] 姑丽各娜·买买提依明, 海日沙·阿不来提, 阿布力孜·伊米提. In₂O₃ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件及其气敏性研究[J]. *光电工程*, 2011, 38(1): 107-111.
- [60] 帕提曼·尼扎木丁, 阿布力孜·伊米提. PVA 薄膜光波导气敏元件及其应用研究[J]. *高分子学报*, 2011, 4: 425-430.
- [61] 米日古力·依明, 帕提曼·尼扎木丁, 米日古力·莫合买提等. Y₂O₃ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导气敏元件及其气敏性[J]. *中国稀土学报*, 2011, 29(6): 754-758.
- [62] 热娜姑丽·阿不都热合曼, 阿布力孜·伊米提. 光波导传感元件及其对二甲苯的气敏性[J]. *仪表技术与传感器*, 2010, 3: 6-8.
- [63] 玛丽娅·马木提, 买买提依明·马合木提, 买里克扎提·买合木提等. 光波导乙醇气体传感器的研究[J]. *影像科学与光化学*, 2008, 26(4): 285-290.
- [64] 海日沙·阿不来提, 阿达来提·阿不都热合曼, 买买提依明·马合木提. 挥发性有机物气体光波导气敏元件的研究[J]. *化学传感器*, 2009, 29(1): 32-35.
- [65] 艾拜拉·热合曼, 帕提曼·亚森, 海日沙·阿不来提等. 硬脂酸复合薄膜光波导传感器检测苯乙烯[J]. *化学传感器*, 2012, 32(1): 53-58.
- [66] 热扎克·卡地尔, 海日沙·阿不来提, 阿布力孜·伊米提. MB/PVP 薄膜光波导传感元件对甲醛的气敏性研究[J]. *传感技术学报*, 2009, 22(9): 1239-1242.
- [67] 努尔比亚·衣布拉音, 海日沙·阿不来提, 热扎克·卡地尔等. SnO₂-La₂O₃ 复合膜/玻璃光波导气敏元件与性能研究[J]. *传感器与微系统*, 2010, 29(8): 12-14.
- [68] 热娜姑丽·阿不都热合曼, 阿布力孜·伊米提. 玻璃光波导传感元件及其在检测挥发性有机气体中的应用[J]. *喀什师范学院学报*, 2011, 32(3): 28-31.
- [69] 阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 如克亚·沙吾提, 阿布力孜·伊米提. 基于 K⁺ 交换平面光波导气体传感器检测丙酮蒸气[J]. *传感器与微系统*, 2010, 29(1): 105-107.
- [70] 米日古力·莫合买提, 阿布力孜·伊米提, 尤努斯江·吐拉洪. 氧化锌薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件及其对氯苯的气敏性研究[J]. *分析化学研究简报*, 2011, 39(1): 120-124.
- [71] 帕提曼·尼扎木丁, 阿布力孜·伊米提, 米日古力·依明. 热处
- 理对 LiFe_{1-0.01x}Y_{0.005x}Ag_{0.005x}PO₄ 薄膜光波导传感元件气敏性的影响[J]. *中国稀土学报*, 2012, 30(3): 343-349.
- [72] 帕提曼·尼扎木丁, 阿布力孜·伊米提, 米日古力·莫合买提等. 钇掺杂对磷酸亚铁锂薄膜光波导传感元件气敏特性的影响[J]. *分析化学研究报告*, 2011, 39(12): 1871-1876.
- [73] 阿斯娅·克里木, 米日古力·莫合买提·阿布力孜·伊米提. 聚丙烯酸钠薄膜/K⁺ 交换玻璃光波导元件的研制及其对苯乙烯蒸气的气敏性研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(9): 1553-1557.
- [74] 热娜姑丽·阿不都热合曼, 阿布力孜·伊米提. 二甲苯蒸气玻璃光波导传感元件的研制[J]. *分析科学学报*, 2011, 27(5): 635-638.
- [75] 沙代提古丽·买合苏提, 热扎克·卡地尔, 阿布力孜·伊米提. SnO₂ 薄膜光波导传感元件检测二甲苯蒸气[J]. *环境化学*, 2010, 29(4): 726-728.
- [76] 阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 买买提依明·马合木提, 买买提·阿不都拉等. 玻璃光波导元件检测氯仿蒸汽的研究[J]. *微纳电子技术*, 2007, 7-8: 404-406.
- [77] 姑丽各娜·买买提依明, 阿布力孜·伊米提. NiO-In₂O₃ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导传感元件及其气敏性[J]. *科学通报*, 2012, 57(1): 47-51.
- [78] 帕提曼·亚森, 艾拜拉·热合曼, 阿布力孜·伊米提. 环糊精复合薄膜光波导元件的气敏性研究[J]. *光学技术*, 2011, 37(5): 528-532.
- [79] 郑春生, 张培, 王建清等. 室内空气中氨气快速测定方法的研究[J]. *《职业与健康》*, 2004, 20(5): 34-35.
- [80] P. Warneck. *Chemistry of the natural atmosphere*. San Diego: Academic Press Inc., 1998: 422-423.
- [81] 郑建旭, 管永川, 冉慧丽, 等. 氨气传感器的应用和研究进展[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(2): 6-8.
- [82] R. Klein, E. Voges. Integrated-optic ammonia sensor. *Sensors and Actuators B*, 1993, 11(1-3): 221-223.
- [83] C. R. Lavers, K. Itoh, S. C. Wu, et al. Planer optical waveguides for sensing applications. *Sensors and Actuators B*, 2000, 69(3): 85-86.
- [84] X. M. Chen, K. Itoh, M. Murabayashi, et al. A highly sensitive ammonia gas sensor based on an Ag⁺/K⁺ composite ion doped glass optical waveguide system. *Chemistry Letters*, 1963, (3): 103-104.
- [85] Z. M. Qi, A. Yimit, K. Itoh, et al. Composite optical waveguide composed of a tapered film of bromohymol blue evaporated on to a potassium ion-exchanged waveguide and its application as a guided wave absorption-based ammonia gas sensor. *Optics Letters*, 2001, 26(19): 629-630.
- [86] A. Yimit, K. Itoh and M. Murabayashi. A highly sensitive optical waveguide applied to ammonia sensor. *Electrochemistry*, 2001, 69(11): 863-865.
- [87] A. Yimit, K. Itoh and M. Murabayashi. Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide PH sensor. *Sensors and Actuators B*, 2003, 88(1): 239-240.
- [88] 迪丽拜尔·阿合买提, 艾尔肯·吐尔逊, 肖开提·阿布力孜等. 磷酸铁纳米薄膜复合光波导氨气传感元件的制备[J]. *应用化学*, 2010, 27(8): 965-969.
- [89] 阿布力孜·伊米提, 迪丽努尔·塔力甫, 艾尔肯·吐尔逊. 高灵敏复合光波导在检测臭氧的应用研究[J]. *分析化学*, 2005, 33(11): 1663-1665.