

## Applications of Organically Modified Silicate Films for Stable Optical Fibre pH Sensor With Sol Gel Film<sup>\*</sup>

JING Miao<sup>1,2</sup>, CAO Wei<sup>1,2</sup>, JIN Xing-liang<sup>3</sup>, LI Wei<sup>3</sup>, ZHUANG Shi-xia<sup>1,3</sup>, WANG Xiao-ru<sup>1\*</sup>

1. First Institute of Oceanography, S. O. A., Qingdao Qingdao Shandong 266061, China;  
2. Chemistry and Chemical Engineering Department, Ocean University, Qingdao Shandong 266005, China;  
3. Key Laboratory of Analytical Sciences of MOE, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China

**Abstract:** New methodology and technology of sol gel has been successfully applied in pH sensor film preparation. The pH response range and the sensitive can be elevated by using the organic mixed silicate film. The effect of sample's pH in the range of pH3 ~ 11, response rate at 3 min, the stability of one month is RSD < 18%. With the research, the application range of the sensor was extended, which made the sensor keep a good veracity when it was used in situ.

**Key words:** pH sensor; organically modified silicate; sol gel

EEACC: 7230; 7320T

## 用有机掺杂硅酸盐法制备稳定的 pH 传感膜<sup>\*</sup>

荆 淼<sup>1,2</sup>, 曹 为<sup>1,2</sup>, 金兴良<sup>3</sup>, 李 伟<sup>3</sup>, 庄峙厦<sup>1,3</sup>, 王小如<sup>1\*</sup>

1. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东青岛 266061;  
2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东青岛 266005;  
3. 厦门大学化学化工学院, 福建厦门 361005

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备基于染料吸收原理的光纤化学 pH 传感膜。通过有机掺杂, 获得了对溶液 pH 具有宽范围动态响应的敏感膜。将四乙氧基硅烷和有机硅单体水解后加入 pH 指示剂, 铺成溶胶-凝胶薄膜。该 pH 传感器的 pH 感应范围可达到 pH3 ~ 11, 响应速度 3 min, 一个月稳定性在 RSD < 18%。

**关键词:** pH 传感器; 有机掺杂硅酸盐薄膜; 溶胶凝胶法

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2007)03-0485-04

pH 值的测定在水质分析、化工生产、农业和国防科研等领域十分重要。溴甲酚绿、苯酚红、甲酚红、溴百里香酚蓝和溴酚蓝指示剂对 pH 变化响应灵敏, 可作为可逆型分子识别器, 在 pH 试纸中应用广泛。基于 sol gel 技术通过有机掺杂包埋探针的薄膜可将其做成光纤 pH 传感器, 具有不受电磁影响, 易微型化、集成化、可遥测和原位测量等特点。但不同指示剂指示范围不同, 分子结构不同, 包埋效果不同。课题小组研究了不同指示剂将染料探针在凝胶膜内, 改变指示剂的微环境, 以期获得具有较宽 pH 动态检测范围和稳定性的光纤化学传感膜, 以适应

海洋环境 pH 检测的要求<sup>[1,2]</sup>。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

石英分支光纤、ALS 15 型光纤光源(北京欧普特科技有限公司), S2000 型 CCD 阵列光纤光谱仪(美国 Ocean Optics, Inc.), DU-7400 型分光光度计(美国 Beckman 仪器公司), 828 型台面式 pH/ISE 测试仪(美国 Orion Research 公司), ME 902 型定时恒温磁力搅拌器(上海浦江分析仪器厂), WH 1 型微型旋涡混合仪(上海沪西分析仪器厂)。

四乙氧基硅烷 (tetraethoxysilane, TEOS) 购自中国医药(集团)上海化学试剂公司, 四甲氧基硅烷 (tetramethoxysilane, TMOS) 和甲基三甲氧基硅烷 (methyltrimethoxysilane, MTMOS) 购自武汉大学化工厂, 二甲基二甲氧基硅烷 (dimethyldimethoxysilane, DMDMOS) 购自瑞士 Fluka Chemika 公司, 溴甲酚绿、苯酚红、甲酚红、溴百里香酚蓝和溴酚蓝指示剂均购自上海试剂三厂。

其它试剂均为分析纯, 水为去离子水。

## 1.2 实验步骤

采用 sol gel 法制备传感膜。将适量的聚合物单体 TEOS 或 TMOS, 有机硅交联剂 MTMOS 或 DMDMOS (按照 1:1 的比例) 和酸碱指示剂溶于水与乙醇的混合溶液中, 加盐酸 ( $10^{-3}$  mol/L) 催化, 在室温条件下和密闭容器中反应 24 h, 将其产物涂敷于表面平滑并经酸和有机溶剂处理的盖玻片上, 待溶剂挥发后, 在  $70^{\circ}\text{C}$  下, 恒温干燥 24 h, 即得厚度约为 0.05 mm 的透明传感膜。将制好的传感膜分割成小片, 取其中一片固定并耦合于分光光度计的样品池中。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子探针的选择

表 1 列出了 5 种酸碱指示剂经有机掺杂的氧化硅固定化成膜后对水中 pH 的响应。其中, 大多数已有文献报道<sup>[1]</sup> 光纤化学 pH 传感器的分析物识别器。结果显示溴甲酚绿对 pH 具有较宽的线性响应范围, 同时又能覆盖海水 pH 的变化 ( $\text{pH}6\sim9$ ), 加之其碱式色的最大吸收波长在 630 nm 处, 可用廉价和易于微型化的黄光 LED 作为光纤化学传感器的光源。因此本文选择溴甲酚绿作为海洋环境检测的光纤化学 pH 传感器的分析物识别器。

表 1 5 种分子探针对 pH 线性响应范围的比较

分子探针	最大吸收波长 /nm		线性响应范围
	酸式	碱式	
溴甲酚绿	431	630	6~10
苯酚红	422	569	8~11
甲酚红	423	583	8~11
溴百里香酚蓝	421	632	4~7
溴酚蓝	425	606	4~8

### 2.2 传感膜配方的优选

本文以 TEOS、TMOS、蒸馏水以及无水乙醇为原料, 稀盐酸为催化剂, 选取 MTMOS 和 DMDMOS 为有机硅交联剂, 对指示剂溴甲酚绿进行包埋。通过共聚, 形成有机掺杂的氧化硅 pH 传感膜。调节单体和有机硅交联剂的相对比例, 改变膜的韧

性及体系内的孔隙, 根据传感膜的响应特征, 优选合适的膜配方。本文运用正交试验法进行传感膜配方的优选。指标是传感膜对 pH 的响应范围、响应时间和成膜质量。第一次初筛时考察的因素包括单体和交联剂的种类, 各选取 2 个水平; 第二次初筛时考察的因素包括单体、交联剂及分子探针的用量, 各选取 3 个水平; 选用正交表  $L_9(3^4)$  安排实验。通过初筛和精选步骤, 进行了 16 种膜配方的对比试验, 本文获得了较优的传感膜配方。当单体 (TMOS) 与交联剂 (DMDMOS) 的体积比为 1:1 和每毫升单体含 3 mg 溴甲酚绿时, 可以获得响应范围、响应时间和成膜质量具佳的传感膜。当加入更多的有机硅, 干燥后的薄膜其透明性变差, 对 pH 的响应变慢。固定了溴甲酚绿的凝胶在干燥后的颜色为黄色; 将其浸入 pH7.0 的缓冲溶液中, 它的颜色很快就变为蓝色。以 TMOS 为单体, 分别以 MTMOS 和 DMDMOS 参与共聚制膜, 都会显示肉眼可见的颜色快速变化。

实验结果表明, 选择不同的有机硅交联剂, 除了改变膜的韧性外, 同时也将影响指示剂的变色点及响应范围。分别以 MTMOS 和 DMDMOS 参与共聚制膜, 传感膜的线性响应范围分别为  $\text{pH}4\sim7$  和  $\text{pH}4\sim10$ 。当不掺杂有机交联剂时传感膜的线性响应范围为  $\text{pH}4\sim6$ 。表明 DMDMOS 参与共聚制膜可显著地提高传感膜的线性响应范围, 而 MTMOS 的作用则较有限。图 2 为按优选配方制备的光纤化学传感膜在  $\text{pH}3\sim11$  范围内变化的吸收光谱。

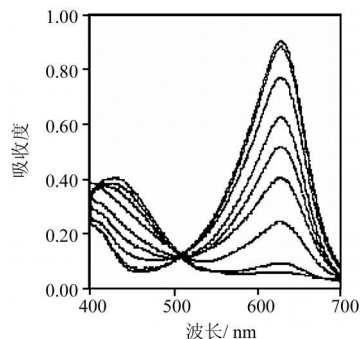


图 2 传感器对不同 pH 溶液的响应光谱  
pH 从下到上依次为 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11

### 2.3 响应时间及稳定性

作为传感器应当对分析物有快速和稳定的响应, 用本仪器系统测定 pH 值从 3~11 范围内吸收度在 0 min、1 min、3 min 和 5 min 测量时间序列下的变化轨迹, 结果表明, 在测定条件下, 传感膜在接触溶液的瞬间, 其响应信号就可达到稳态响应值的 90%, 3 min 内响应即可达到稳态。如此快的响应速度表明, 质子可快速地扩散到膜基体中。图 3 是以

DMDMOS为有机硅交联剂,按优选配方制备的传感膜在不同pH值缓冲溶液中、不同测量时间下和膜中指示剂最大吸收波长处( $\lambda=630\text{ nm}$ )的吸收度,表明本传感器对pH具有响应速度快,动态范围宽的特点,宽范围的响应曲线可归因于由于氧化硅薄膜非均质性所引起的化学作用点的不均匀分布<sup>[3]</sup>。

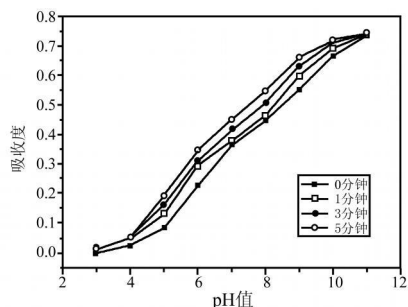


图3 传感膜在不同测量时间下对pH的响应曲线

指示剂的泄露是影响传感膜稳定性的重要因素。由于常见指示剂分子的直径一般都小于凝胶毛孔的平均孔径,这使得指示剂在相当短的时间里就会从氧化硅母体中扩散到溶液中去,这不利于传感膜的长期使用。可通过以下途径解决分子探针的泄露问题:(1)将传感膜浸泡在溶液中进行老化,以便去除那些与固相支持剂结合松散的指示剂分子;(2)优化sol gel过程的条件,减小固相支持剂微观结构的物理尺寸;(3)将指示剂分子与大分子化合物键合,增加分子探针的体积;(4)将特定的探针与硅烷耦联剂的活性基团相连接,使其共价键合到单体与硅烷耦联剂所形成的氧化硅框架上;(5)采用有机改性硅凝胶技术实现有机-无机网络的复合,为分子探针提供良好的固定化环境。

本文通过改变有机硅交联剂的类型和掺杂比例,构造出对溴甲酚绿具有良好包埋特性的主体网格结构。实验考察了按优选配方制备的pH传感膜的稳定性,将该传感膜浸泡在pH7.0的0.2 mol/L磷酸盐缓冲液和不同盐度的人工海水中,结果显示一个月内该传感膜在630 nm处的吸收度除有轻微波动外( $RSD < 18\%$ ),未出现明显的衰减,溶液中也未检出指示剂的泄露。上述结果表明本传感膜对pH的响应具有良好的稳定性和较长的使用寿命。与之相比较,在单纯用TMOS制备的氧化硅薄膜中,24 h内就会出现明显的溴甲酚绿泄露。由此可见,溴甲酚绿在氧化硅膜中稳定性的提高可直接归因于有机硅交联剂的掺杂。事实上,有机掺杂sol gel法提高对指示剂包埋的稳定性,是数种因素的综合作用,它包括网格平均尺寸的减少<sup>[4,9]</sup>、基体疏水

性的提高。而后者将有助于加强有机分子探针与基体间的相互作用力。

## 2.4 响应曲线及其线性

配制pH范围在4~10区间内的缓冲溶液。待传感膜接触样品溶液3 min时,测定其对pH的响应曲线,共测定6次。根据最小二乘法原理求得下列响应信号A与pH的线性回归方程:

$$A = -0.009 + 0.122 \text{ pH}, r = 0.9958 \quad (1)$$

式中截距和斜率在95%水平上的置信区间分别为 $-0.009 \pm 0.043$ ,  $0.122 \pm 0.010$ 。结果表明,在测定的浓度范围内,响应信号与浓度间存在良好的线性关系。

## 2.5 干扰因素考察

配制按文献报道的标准海水主要离子浓度放大1倍后的样品溶液,盐度在0, 7, 14, 21, 28, 35和49范围内的人工海水作为本法干扰因素考察的分析对象。测定不同pH(4.00, 6.86, 9.13)的人工海水接触pH传感器时的吸收度,由外标两点法给出溶液的pH值。作为对照,每个样品的pH值也同时用电位分析法(平行实验三次)给出,按照t-检验可以看出,共存离子视其对氢离子的影响,pH随之有一定的波动,但是无显著影响。(见表2)  $t_{0.05} = 2.57$

表2 水中不同因素对pH响应的影响

共存离子	浓度 /mol·L <sup>-1</sup>	pH=4.00			pH=6.86			pH=9.04					
		T=0.267	T=0.904	T=0.612	T=0.500	T=2.132	T=1	T=0.187	T=0.379	T=0.707			
Na <sup>+</sup>	0.96	T=0.267	T=0.904	T=0.612	T=0.500	T=2.132	T=1	T=0.187	T=0.379	T=0.707			
K <sup>+</sup>	0.021	T=0.500	T=2.132	T=1	T=0.988	T=-0.718	T=1	T=0.0002	T=0.868	T=-0.177	T=-2.213		
Mg <sup>2+</sup>	0.11	T=0.187	T=0.379	T=0.707	T=1.2	T=1.919	T=0.353	T=-0.229	T=0.002	T=2.109	T=0.569	T=0.679	
Ca <sup>2+</sup>	0.021	T=0.988	T=-0.718	T=1	T=0.0002	T=0.689	T=0.962	T=1.562	T=1.2	T=1.919	T=0.353	T=-0.229	
Sr <sup>2+</sup>	0.0002	T=0.868	T=-0.177	T=-2.213	T=1.2	T=1.919	T=0.353	T=-0.229	T=0.002	T=2.109	T=0.569	T=0.679	
Cl <sup>-</sup>	1.2	T=1.919	T=0.353	T=-0.229	T=0.0002	T=0.689	T=0.962	T=1.562	T=1.2	T=1.919	T=0.353	T=-0.229	
Br <sup>-</sup>	0.002	T=2.109	T=0.569	T=0.679	T=0.0002	T=0.689	T=0.962	T=1.562	T=1.2	T=1.919	T=0.353	T=-0.229	
F <sup>-</sup>	0.0002	T=0.689	T=0.962	T=1.562	T=0.0002	T=0.689	T=0.962	T=1.562	T=1.2	T=1.919	T=0.353	T=-0.229	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.06	T=1.634	T=-0.569	T=0.663	T=0.004	T=0.639	T=1.223	T=0.169	T=0.0005	T=0.659	T=0.796	T=1.369	
HCO <sup>-3</sup>	0.004	T=0.639	T=1.223	T=0.169	T=0.0005	T=0.659	T=0.796	T=1.369	T=1.3	T=-0.369	T=1.596	T=0.966	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.0005	T=0.659	T=0.796	T=1.369	T=1.3	T=-0.369	T=1.596	T=0.966	0-49	T=0.369	T=-0.159	T=0.789	
B(OH) <sup>4-</sup>	1.3	T=-0.369	T=1.596	T=0.966	Salinity	0-49	T=0.369	T=-0.159	T=0.789	(salinity unit)	T=0.369	T=-0.159	T=0.789

## 3 结论

有机掺杂法制备pH传感膜,可有效地提高传感膜的稳定性、响应速率和动态响应范围,这为sol gel技术制备pH及其他光纤化学传感膜提供了值得借鉴的方法和思路<sup>[7,8]</sup>。

为获得对溶液pH具有宽范围动态响应的光纤化学传感器,本文选择了以酸碱指示剂溴甲酚绿为主体的化学传感膜用于对水中pH的响应。采用

sol gel 法制备传感膜, 通过有机掺杂和优化传感膜配方, 使该传感器对 pH 的线性响应范围达到了 6 个 pH 单位. 进一步优化包括指示剂、聚合物单体、有机硅交联剂和其他试剂在内的传感膜配方, 以及成膜过程中各个环节的条件, 以便缩短稳态响应时间, 全面提高此类传感器对 pH 响应的各项性能是今后本项目的努力方向.

#### 参考文献:

- [1] 杭州大学分析化学教研室. 分析化学手册(第二分册) [M]. 北京, 化学工业出版社, 1984; 16-32.
- [2] Lin J, Liu D. An optical pH Sensor with a Linear Response Over a Broad Range [J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 408: 49-55.

- [3] Makote R, Collinson M M. Organically Modified Silicate Films for Stable pH Sensors [J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 394: 195-200.
- [4] Li Wei, Hong Jiangxing, Chen Xi et al. A Fiber Optic Chemical Sensor with Pyrenebutyric Acid as Sensing Material for Dissolved Oxygen. [J] *Analytical Sciences*, 2001, 17: 243-246.
- [5] 庄峙厦, 李伟, 陈曦, 等. 海洋环境监测中的光纤化学/生物传感器技术[J]. *厦门大学学报*, 2001, 40(2): 477-485.
- [6] 荆淼, 李伟, 庄峙厦, 等. 溶胶-凝胶技术在光化学传感器中的应用[J]. *传感技术学报*, 2002(15)3: 263-270.
- [7] 金兴良, 荆淼, 赵英等. 温度对 Nafion 结晶紫光纤湿度传感器性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, (5)26: 844-845.
- [8] 荆淼, 李伟, 庄峙厦, 等. 光纤化学 pH 传感技术的现状和发展[J]. *传感技术学报*, 2002, 3: 263-269.



荆淼(1978), 女, 中国海洋大学博士生, 主要研究方向为化学传感器, 传感膜技术研究, 工作于国家海洋局第一海洋研究所. 承担 863 溶解氧传感器定型项目研究, [jingmiao@fio.org.cn](mailto:jingmiao@fio.org.cn)

王小如(1949), 女, 国家海洋局第一海洋研究所教授, 从事海洋环境监测研究, [mt2elp@fio.org.cn](mailto:mt2elp@fio.org.cn)