

# Recent Development and Applications of Optical and Fiber-optic pH Sensors

JING Miao, LI Wei, ZHUANG Zhixia, CHEN Xi, WANG Xiaoru

The Key Laboratory of Analytical Sciences of MOE and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, P. R. China

**Abstract:** This article provides a brief review on the development and applications of fiber-optic pH sensors in recently years. Various methods and materials, different spectroscopic methods are introduced. Several special optical and fiber-optic pH sensors are reviewed.

**Key words:** pH sensors; fiber-optic; pH sensors

## 光纤化学 pH 传感技术的现状和进展<sup>①</sup>

荆 淼, 李 伟, 庄峙厦, 陈 曦, 王小如

(厦门大学化学化工学院现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 本文综述了光纤化学 pH 传感器的现状和发展. 分别从 pH 指示剂的试剂固定化方法和传感信号的产生与检测方式来阐述近年来光纤化学 pH 传感器新技术的发展; 同时也介绍了其他 pH 传感器的发展现状.

**关键词:** pH; 光纤; 化学传感器

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2002)03-0263-07

### 1 引言

在过去的二十年内, 化学和生物传感器的研究发展十分迅速<sup>[1]</sup>. 在这些传感器中, 由于 pH 测量与现在工业, 农业, 医药, 生物工程, 环境及科学研究等领域息息相关, 因此 pH 传感器目前倍受关注. 光纤 pH 传感器针对传统玻璃电极 pH 传感器的不足有了很大的改进, 具有平衡时间快, 测量动态范围宽, 易于标定, 测量信号稳定, 便于推带, 数据远距离传输, 设备工作寿命长, 不易受损等特点<sup>[2]</sup>. 并且由于各种光学硬件在近年变得廉价, 可将传统的光学与纤维光学结合, 通过光纤端部修饰一层化学 pH 识别敏感膜, 来制备新型光纤化学传感器. 当被测组分与试剂作用时, 就会引起敏感膜的光学变化(如吸收, 反射, 荧光, 散射等), 这种变化通过光导纤维收集并导入光检测系统, 从而获得测量信号. 随着光纤化学传感器技术的不断发展, 特别是各种分析物识别器固定化技术的日益成熟, pH 光化学传感器的研

究也取得了突破性进展.

### 2 pH 指示剂的固定化方法:

固定 pH 指示剂是光纤 pH 传感器研究中最重要的一步, 因为传感层不仅要分析物作出选择性识别, 还要将分析物的化学量转换成可测量的光信号. 有机和无机聚合物材料常用于固定分析物识别器, 为其提供保护层, 提高对分析物识别的选择性. 这些材料的形态包括球形、粉末和薄膜. 聚合物材料的选择受试剂固定化的稳定性、分析物的通透性、与光纤的兼容性和传感性能等因素支配. 近十年来, pH 指示剂的固定化方法主要是采用吸附、共价键合和包埋三种方式.

吸附方法是用物理和化学方法吸收 pH 指示剂, 通过水合反应把指示剂固定在底物上, 其中一种是电作用固定法, 利用大量的电子转移把指示剂固定在特定的材料上<sup>[3~9]</sup>. 利用水解反应可把 pH 指示剂吸附在水解有机聚合物上, 如用离子交换树脂

来稿日期: 2002-04-01

① 基金项目: 国家“863”科技攻关海洋领域(818-09-07)资助项目.

Amberlite XAD<sub>2</sub> 和 XAD<sub>4</sub> 固定指示剂<sup>[10~12]</sup>, 将 pH 指示剂固定在磺化聚苯乙烯和聚合电解质的硅上<sup>[7~8]</sup>. 但是在此类研究中, 发现 pH 指示剂在高聚集度的电解质中会泄漏, 因此 pH 传感器的发展可用低聚集度的电解质. 在另一类研究中采用可变化的化合物即把 pH 指示剂吸附在电子转换质上并包埋在有机分子聚合物上. Millar<sup>[9]</sup> 等已用电化学聚合来固定荧光试剂替代亚硫酸苯在包着铂的玻璃上. 电化学聚合具有易于操作, 固定过程能够被电极电势控制, 可以通过精确控制时间来固定 pH 指示剂的量等优点. 近期, Kuswaneli 和 Narayanaswamy<sup>[13, 14]</sup> 发明了一种“聚合压缩膜”, 第一次将 pH 指示剂吸附在以多孔聚合膜(PVC)包裹的 XRD<sub>4</sub> 上, 把吸附和包埋的方法相结合, 试剂的泄漏能够尽可能的减少到最少, 甚至消失. Demas 和 DeGraff 等<sup>[15, 16]</sup>, 在 pH 传感器的研究中用新型的聚合物支持固定 Ru(II) 化合物. 这种新型的聚合物包括以亲水聚苯乙烯氧化物水解的环状硅烷, 亲水层在水中膨胀, 允许水和质子渗透. 但是吸附会产生泄漏, 所以这种简单的方法并不可靠.

共价键合的方法, 是把 pH 指示剂键合在底物上. 这种方法复杂费时, 但是十分可靠, 且指示剂不容易泄漏. 纤维素一直被广泛应用于 pH 传感器的研究中, Wolfbeis<sup>[17~28]</sup> 研究组在此方面做了很多的研究, 纤维素被认为是 pH 探针的理想载体. 由于纤维素具有高的水离子渗透性, 而且它可用于宽 pH 范围测量. 大量的 pH 指示剂以键合方法包埋在纤维素中(也包括水解化合). 在共价键合的方法中, 纤维素先进行水解再与指示剂共价键合.

包埋的方法是通过把 pH 指示剂包埋多孔聚合底物上, 这种方法简单可靠. 多孔聚合物的制作及指示剂的固定是关键<sup>[24~29]</sup>. 在包埋方法中, 一些试剂的加入可以提高传感膜的性能: ① 增凝剂, 如三氯甲烷通过减少厚度增加孔洞来减少反应时间. 但指示剂的缓慢泄漏仍是目前急需解决的问题. ② 增塑剂, 如邻苯二甲酸二乙酯可增加透明度和柔韧性. ③ 增湿剂, 如乙二醇可以增加膜的亲水性. ④ 离子平衡试剂, 如四苯基硼酸盐可以在 pH 改变的范围内通过膜上电子来增强传感器的响应强度. ⑤ 增容剂, 如三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)等, 此类偶联剂结构为 RSi(OR')<sub>3</sub> (其中 R' 为烷基, R 为其它反应基团), 其烷氧基在溶胶-凝胶过程中与无机前体发生水解、缩聚

反应, 从而与无机建立共价键联结, 而 R 基可以与有机高分子反应, 最终在两相间建立共价键作用. Dybko 等<sup>[29]</sup> 已经提高了纤维素膜的孔径, 称为“跟踪聚合膜”. 这种膜的高孔率允许固定大量的 pH 指示剂, 在测量信号上可以有较大的变化范围及短的响应时间. 应用光固定的方法亦有所报导, Walt<sup>[30~35]</sup> 组研究用光聚合方法, 把 pH 指示剂固定在光纤上, 用这种方法构成理想的 pH 光纤传感器. 这种方法中, pH 指示剂可以固定在光纤上, 在光纤的硅烷化的一端通过照射光纤, 进入包含 pH 指示剂的聚合溶液中, Kopelmam 小组用这种方法在无修饰过的光纤上通过光聚合制造出微型 pH 传感器<sup>[36~38]</sup>. 另外, pH 探针的聚合溶液的薄膜能够包裹硅烷化的表面上, 通过光照, 完成聚合粘合过程.

### 3 载体

通过共价键包裹 pH 指示剂的常用有机载体通常有: 聚合物(甲基丙烯酸酯(PMPMA))<sup>[40, 41]</sup>、琼脂凝胶<sup>[42]</sup>、水凝胶和塑料 PVC<sup>[45]</sup>.

溶胶-凝胶(sol-gel)过程制作硅胶薄膜是一种新的化学试剂相固定方法, 它良好的膜通透性和稳定性使其在光纤化学传感器的研究领域中得到越来越广泛的应用<sup>[46~61]</sup>. 溶胶凝胶玻璃可以通过水解在常温下制备. 比如四甲氧基硅 Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 四乙氧基硅烷 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 试剂. 掺杂 pH 指示剂的溶胶-凝胶基质与有机聚合物相比较, 溶胶凝胶玻璃作为无机固体载体有以下几点优点: ① 光学透明度好, 从紫外到近红外, 整个波长范围内透明, 而聚合物基质在近紫外有吸收. ② 具有光化学稳定性, 二聚合物基质因化学稳定性和光稳定性较差, 会逐步丧失其机械强度而变得不透明. ③ 处于 sol-gel 基质中的光活性物质, 如基质中的 Si-O-Si, Si-OH 及 Si-OR 作用较小, 而处于激发态的光活性物质, 可和塑料等基质发生作用, 造成光活性物质的失活. ④ sol-gel 基质使掺杂分子和外界隔绝, 形成了一种很好的保护性基质, 如  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 的 e-Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> 在溶液中的寿命为 0.3 μs. 另外在室温下, 不采用特殊条件而难以初选的室温磷光现象在 sol-gel 基质中也得以发生. 聚合物基质则易受到外界杂质如氧的影响, 造成有机分子的分解, 而分解产物又可能再加剧这种作用. ⑤ 掺杂 sol-gel 基质中的光活性物质, 由于受到笼效应(cage effect)的影响, 掺杂分子之间相互孤立, 减少

了聚集体的生成和浓度促灭, 如 Rh6G 在水溶液中浓度为  $10 \sim 4 \text{ mol/L}$  时, 即产生聚集态, 而在 sol-gel 基质中浓度为  $10 \sim 2 \text{ mol/L}$  数量级时, 仍无聚集态出现, 因此可大幅度提高其掺杂浓度。<sup>⑥</sup> 掺杂于 sol-gel 基质中的光活性物质, 由于受到基质的保护作用, 不会被水或其它溶剂浸出, 而在聚合物基质中, 则有可能被浸出。<sup>⑦</sup> 与塑料基质相比, sol-gel 基质具有较强的刚性, 从而降低了非辐射去活化过程。然而, 溶胶凝胶也有一些不足, 像低响应和试剂的泄漏。一些进一步的研究已经进行, 用于减少泄漏问题, 比如在测试前先加热溶胶凝胶玻璃, 在制备溶胶凝胶时采用较强酸进行水解, 以及用前驱体作引子, 比如三甲氧基硅烷甲基红  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-MR}$ 。基于 sol-gel 固定化方法的光纤 pH 传感器, 已展现出很好的应用前景。Lobnik 等<sup>[53, 57, 58]</sup> 将氨基荧光素 (aminofluorescein, AF) 包埋在由正硅酸甲酯和三甲氧基硅烷经水解、缩合、聚合等一系列过程而形成的聚合物框架中, 用于 pH 传感膜的制备。之所以选择 AF 为 pH 识别剂, 是因为它的最大激发光波长在  $490 \text{ nm}$  处, 可用廉价和易于微型化的蓝光 LED 作为光纤化学传感器的光源。实验结果表明, 该传感器的动态检测范围为  $\text{pH} 5.6 \sim 9.4$ , 当 pH 从  $4.7$  变化到  $8.3$  时, 到达稳态响应  $95\%$  的时间为  $120 \text{ s}$ , 6 个月内, 试剂无明显泄漏。Makote 等采用 sol-gel 技术制备基于溴甲酚绿和溴甲酚红光吸收原理的 pH 传感膜, 传感器的动态检测范围分别为  $\text{pH} 5 \sim 8$  和  $\text{pH} 7 \sim 11$ , 响应时间均在  $60 \text{ s}$  以内。Takahashi 等采用溶胶凝胶方法包埋香豆素 (Coumarin 6) 及罗丹明 6G (Rhodamine 6G), pH 响应范围可达  $\text{pH} 1 \sim 10$ , 应用溶胶凝胶技术同时包埋两种指示剂, 香豆素作为主体, 罗丹明 6G 作为客体, 随所测的 pH 增强发射波强度增强。

多孔聚合物作为载体, 用 pH 指示剂渗入多空聚合物, 采用透射式光纤传感方式。张靖<sup>[59]</sup> 等采用控制三醋酸纤维素制成横向连接的多空活性聚合纤维, 直接用刚果红染色。多空纤维聚合物中的活性羟基团可与刚果红染料中的胺和偶氮基团构成氢键, 而形成固定结构。测量动态范围宽可达  $\text{pH} 0 \sim 13$ , 平衡时间小于  $1.3 \text{ s}$ , 信号稳定, 但此方法局限性是只能采用此种指示剂, 且固定过程复杂。Serra<sup>[60]</sup> 选择聚合物 XAD-2 和疏水树脂 (安伯来特树脂) 作为载体吸附 pH 染料酚红, 工作范围与指示剂浓度有关,  $\text{pH} 6 \sim 9$  达稳定  $95\%$  响应时间为  $30 \text{ s}$ 。董鼎伟等人

在一束光纤头部以聚苯乙烯微球构成 pH 传感器, 将苯酚红指示剂衍生到乙烯基上, 外面再包裹一层聚四氟乙烯渗透膜, 传感器插入待测溶液时因苯酚红指示剂在不同 pH 值溶液中呈现不同颜色而获得可检测的反射光谱变化量。

Bacci 和 Baldini 等人已经发现一种硅烷化技术用固定 pH 指示剂在 CPG 上, 然而, 固定过程是十分复杂和费时的, 而整个 CPG 的前体要和 pH 指示剂共价键合过程包括淀粉化和重氮化。

## 4 检测方法

大多数和 pH 光纤传感器是基于吸收原理和荧光原理的。第一个光导纤维 pH 传感器是 Peterson 等人制的基于光吸收的 pH 传感器。近年来, 章竹君等研究了离子交换膜上以共价键固定溴酚蓝、溴甲酚绿、硝氮黄、溴甲酚紫、甲酚红和百里酚蓝等六种染料的 pH 响应行为<sup>[61]</sup>, 提出了测量 pH 值在  $1.60 \sim 11.00$  不同范围的六个光导纤维 pH 传感器, 响应时间均在  $2 \text{ min}$  以内。进入上世纪 90 年代以后, 基于光吸收的光导纤维 pH 传感器得到迅速发展: 如选择新指示剂, 改进探头结构, 采用新的多孔高聚物薄膜, 以缩短响应时间。Tzonkov 研究了光导纤维 pH 传感器的动力学模型, 将响应时间提高到  $30 \text{ s}$ 。在技术上, 采用消失波技术使检测范围扩大, 采用光学波导技术进行远距离遥测。此外 Holler 介绍了测量湿蒸汽的光导纤维 pH 传感器的制作方法, Lindner 简述了基于近红外吸收的光导纤维 pH 传感器技术。

pH 荧光传感器, 荧光法是一种高灵敏度的分析方法, 用作测定 pH 值的光导纤维 pH 荧光传感器多用荧光试剂作固定相。这类 pH 传感器响应时间较短, 最早的荧光指示剂是靛脲酰氨, 近年来许多新的荧光指示剂如: 啉橙黄荧光素、 $\beta$ -甲基-噻形酮、中性  $\gamma$  啉黄、5, 6-羟基萘等被采用, 研制了荧光 PET pH 传感器。Opitz 和 Lubbers 利用 HOPSA 作为指示剂分析不同激发波长产生荧光信息测定 pH 和离子强度。此外, Draxler 用水溶胶作基体固定试剂相制造了稳定期长, 重现性好的 pH 荧光猝灭传感器, 它是基于对水凝胶处理过程, 如将固定在素瓷上的荧光染料作溶胶凝胶处理制作成玻璃基底固定指示剂染料, 而且还讨论了荧光猝灭光导纤维 pH 传感器的指示剂的必备条件。

吸收方法<sup>[62]</sup>和荧光法<sup>[69]</sup>比较, 大多数的光纤

pH 传感器是基于吸收和荧光方法. 吸收方法是十分简单及容易应用的, 但它的灵敏性不高, 需要用高浓度的 pH 指示剂或厚的载体. 并且基于吸收的光纤传感器很难小型化, 特别是传送方式, 其传送方式是把敏感膜放在两个面对面的光纤之间, 是反射结构, 有时用反射镜来解决这个问题, 也用短波或减弱总反射的方法. 相反, 荧光检测法比较灵敏, 可用于小型传感器或低浓度的指示剂. 基于荧光增强或猝灭原理的光纤 pH 传感器, 其灵敏度和选择性均优于吸收型. Healey 等将丙烯荧光素作为 pH 识别剂共价键合到由聚丙烯酰胺网络形成的固相支持剂中, 构成光纤化学传感层. 该传感器的动态检测范围为 pH5.5~7.5. 当 pH 变化 1.5 个单位时, 到达稳态响应 90% 的时间为 0.3 s. 可将两种基于荧光响应原理的光纤 pH 和 O<sub>2</sub> 探头集成化, 用于水体氢离子浓度和溶解氧的同时检测.

由于包埋在传感膜中的 pH 指示剂会泄露, 并且光源的强度在光纤传输过程中会损耗, 而使光纤 pH 传感器测量不稳定. 对于吸收方法来说, 光源的损耗也是产生衰减及信号不稳定的原因, 解决这个问题可以通过用双波长来检测, 例如, 测量吸收的最高点即 pH 响应点的波长, 及最低点波长, 利用两点吸收之差来解决信号衰减问题. 对荧光传感器来说, 测量比例一直被用来解决以上的问题(比如用两荧光强度的比例), 这种问题也可以用测量荧光寿命作为分析信号的方法来解决<sup>[63-69]</sup>.

pH 传感器的荧光方法测量提出一些增加灵敏度的可行性. Walt 和他的工作组已经开始研究如何提高荧光 pH 传感器的灵敏度. 其中一种方法是, 他们使用第一、第二内过滤作用, 使得荧光 pH 指示剂信号成功的提高了 1.43~4.00 倍<sup>[67]</sup>; 在另一方面的研究中, 他们使用 pH 支持剂的能量转换, 用两种 pH 指示剂混合来增强荧光信号效率提高 2.5 倍<sup>[68]</sup>.

## 5 pH 传感器概况

大多数光学 pH 传感器的发展是基于 pH 指示剂固定在固体载体上或内, 制造膜的组成或薄膜包在透明固体支持剂上. 大多数的光纤 pH 传感器的制造是通过附着敏感元素如与光纤一端结合的膜或薄膜直接包在光纤的中心部分. 然而, 一些光纤 pH 传感器在它们的原则设计、应用上有特殊的地方. 一

些类型的 pH 传感器在以下有介绍.

传导性聚合物的 pH 传感器<sup>[70-72]</sup>, 在 pH 改变的情况下, 一些传导性聚合物可以改变它们的颜色, 这样可以用于 pH 测量. 聚苯胺、取代聚苯胺和聚吡咯已用于不断发展的光、光纤中. 这类 pH 传感器是基于在可见和近 IR 区的吸收. 这种传感器有许多优点: ① 由于聚合物就是测量试剂, 这种传感器制造简单. ② 由于这些聚合物在高 p<sub>Ka</sub> 值是聚电解质, 动力范围宽. ③ 在近 IR 区测量, 很少的光谱干扰和很少的散射光在紫外和可见区. 然而, 它也有许多的缺点: ① 由于在聚合物中扩散慢, 因此有较长的响应时间. ② 易受到其它离子的干扰, 减少和氧化试剂. ③ 需要在每次测量前修复(例如以 0.1 mol HCl)来克服由于在 pH 改变时聚合物链结构的变化滞后现象.

亚微米传感器<sup>[73-76]</sup>在 1992 年由 Kopelman 及其小组人员研制成, 制造过程包括以下几个步骤: ① 把光学光纤用拉出器拉制成为 0.1~1 μm 的光纤. ② 光纤头用铝膜包裹. ③ 光纤表面硅烷化. ④ 荧光 pH 指示剂通过光引发的聚合反应固定在光纤头上. 这种亚微米光纤传感器可以在很少量的样品内进行 pH 测量, 并且响应时间达到毫秒级. 这种特殊的设备, 用于用亚微米光纤 pH 传感器测量, 亚微米光纤 pH 传感器已被证明可以在微米级孔洞中测量 pH 缓冲溶液. 微米孔洞存在于多元碳酸盐膜和生物细胞内. 类似微米和亚微米 pH 传感器已由 McCulloch 等<sup>[77]</sup>研制. Samuel<sup>[78]</sup>等已研制的微米型 pH 传感器用于拉成微米吸管(在光纤中已充满是溶胶凝胶). Naraing<sup>[79]</sup>等已制备溶胶凝胶微型光纤用于 pH 测定.

传像光纤的 pH 传感器<sup>[80-81]</sup>, Walt 及其研究小组已在研究开发把传像光纤用于 pH 传感器及其它传感器方面(CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)作了大量的工作. 一个可传像的光纤包括上千个已溶化的单个光纤. 把它们以一定的规则束在一起, 这样影像可以被光纤从一头传递到另一头. 例如一个 350 μm 直径的影像传输光纤可以容纳 6 000 个 3~4 μm 直径的独立光纤, 可以控制亮度. 大量 pH 敏感试剂或多成份分析敏感试剂<sup>[82]</sup>(如 pH, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)可以通过光聚合物固定在单根影像传输光纤头上, 可选择的进入影像传输光纤的末端. 用敏感膜缠绕包在光纤末端. 这样制造出的传感器可用于粗测样品和不间断的 pH 测量.

微粒和小区域 pH 传感器, Walt 和其工作小组

研制出 pH 微粒子<sup>[83]</sup>, 用 37 ~ 74 $\mu\text{m}$  的氨基丙基多孔玻璃粒子, 为了证明所测 pH 的值, 敏感粒子可以分散在移动的物样品中, 用 GRIN 观察仪器测量荧光信号. 这种仪器通过附加一个微波指示透镜在影像传输光纤末端. Kopelman 和其工作组研制成微小圆粒子的传感器称为 PEBBLE (小圆石). 遗传素质探针通过生物嵌入包成胶囊状. 这些传感器通过嵌入荧光指示剂在聚合丙烯酸酯的微孔内 (20 ~ 200 $\mu\text{m}$  直径) 制成. 它们是生物相的, 以很小的生物作用, 可以注射到单个生物细胞中, 通过荧光微观察仪器进行细胞内检测 pH<sup>[84, 85]</sup>.

分布式的光纤 pH 传感器通常是把 EW 传感器包上 pH 敏感制成的, 这部分光纤中心间隔一个光纤的长度, 它们可以测量 pH 的光纤<sup>[86~89]</sup>. 测量是基于 EW 的相互影响, EW 上嵌入敏感试剂, 测量技术被称为光时间响应测量或荧光强度的荧光改变. 10cm 空间分析在 20-m 光纤上和 1 m 在 100-m 光纤上的研究已经成功.

光和光纤 pH 传感器一般是用于特定的酸碱范围, 如 pH = 10 ~ 14. 玻璃电极将会出现“碱中毒”和化学性质退化<sup>[90~95]</sup>. 当 pH < 1 时也会出错, 纤维素和溶胶凝胶玻璃在 pH 传感器中应用的发展被一些工作组研究组利用于高酸和高碱性的条件下, 有一些基于共价键合的纤维素包括① Merck 染料 N8 用于 pH 10 ~ 13. ② 噻唑黄用于 pH 2.0 ~ 13.5. ③ 茜素黄 G-G 用于 pH 9.5 ~ 13. ④ 二苦胺用于 pH 0.0 ~ 3.2. 另一些基于包埋的 pH 溶胶凝胶玻璃包括: ① 溴甲酚红紫在纯溶胶凝胶硅膜中可测很高的酸,  $[\text{H}^+] = 1 \sim 1 \text{ mol}$ . ② 铬聚蓝 R 在纯溶胶凝胶硅中用来测  $\text{HNO}_3$  可达到 1 ~ 10 N. ③ 噻唑黄 GGM 在溶胶凝胶有机聚合物中可测强碱 ( $[\text{OH}^-] = 1 \sim 10 \text{ mol}$ ).

大多数的光和光纤传感器都是基于 pH 指示剂的吸收和荧光的方法, 一些 pH 传感器是基于 pH 敏感试剂量的改变<sup>[96]</sup>, 另外其它分光镜的方法如 Raman 很少用 pH 敏感试剂. Niwa 等人研究的 pH 传感器是基于在聚合膜 (甲基丙烯酸) 折射信号上的改变<sup>[97]</sup>. 这种变化是由于甲基丙烯酸在 pH 改变下由紧密透明状态下流动液体透明态之间的结构变化. Seitz 和其工作组研制的传感器是基于聚苯乙烯的膨胀, 聚合物的膨胀是由于氨基组份的质子化<sup>[98~100]</sup>. 这伴随着聚合物的透明化减弱了, 光反射的强度减弱. Egami 等人研究 pH 的改变吸收光谱

波长位移的改变来测量 pH<sup>[101, 102]</sup>. 用 EW 光纤 pH 传感器. 包埋甲基红和刚果红, Doboux 等研制的光纤 pH 传感器是基于 pH 吸收以甲基蓝为指示剂改变硅光纤中心的表面, 使得 pH 达到 3 ~ 9<sup>[103]</sup>.

## 6 发展趋势

随着光检测技术进一步应用, 光纤 pH 传感器朝实用化方向发展. 利用光纤对物质的非光学测试, 从而实现对被分析物的分析检测; 被分析物与化学试剂传感系统的作用, 常伴随温度, 压力或体积的变化, 这些变化可以通过适当的光纤传感器检测出来; 高灵敏、高选择性指示剂系统和指示反应以及指示剂固定化方法和固定化基质的研究等, 都是值得注意的方面. 研究和制作多功能光纤传感器, 探索在单根光纤或数根光纤上进行多参数同时检测的途径, 将有利于 FOCS 向多功能及集成化方向发展.

## 参考文献

- [1] 范世福, 陈莉, 赵玉春等. 光导纤维化学传感器[J], 分析仪器, 1995. 1
- [2] 张靖, 李先立. 光纤 pH 计的设计[J], 环境科学与技术, 1999, 2; 84
- [3] Dybko, Romaniuk R S. J. Maciejewski, Z Brzozka, Int J Optoelectron, 1992; 7; 443
- [4] Vishnoi G, Goel T C, PHillai P K C. Proceedings SPIE [J], 1998; 3538; 319
- [5] Dybko, Maciejewski J, Romaniuk R S, Wroblewski W, SPIE 1993; 2085; 131
- [6] Zhang S, Tanaka S, Wickramasinghe Y A B D, Rofe P. Med Biol Eng Comput [J], 1995; 33; 152
- [7] Igarashi S, Kuwae K, Yotsuyanagi T, Anal Sci [J], 1994; 10; 821
- [8] Shi Y, Seliskar C J. Chem Mater [J] 9(1997)821
- [9] Millar D, Uttamlal M, Henderson R, Keeper A. Chem Commun [J]. 1998; 477
- [10] Serra G, Schirone A, Boniforti R, Anal Chim Acta [J], 1990; 232; 337
- [11] Motellier S, Michels M H, Dureault B, Toulhoat P, Sens Actuators [J], 1993; B11; 467
- [12] Motellier S, Noire M H, Pitsch H, Dureault B, Sens Actuators [J]. 1995; B29; 345
- [13] Kuswandi B, Narayanasway R, Fresenius J. Anal Chem [J]. 1999; 364; 605
- [14] WH Chan et al, Analyst [J], 1997, 7, 122 (657-661) (PVC)

- [15] Price J M, Xu W, Demas N, DeGraff B A, Anal Chem[ J] . 1998; 70: 265
- [16] Xu W, Mehlmann J, Rice J, Collins J E, Fraser C L, Demas J N, DeGraff B A, Bassetti M, Proceedings SPIE [ J] 1999; 3534: 456
- [17] Kostov Y, Tzonkov S, Yotova L, Krysteva M, Anal Chim Acta[ J] . 1993; 280: 15
- [18] Werner T, Wolfbeis O S, Fresenius J. Anal Chem[ J] . 1993; 346: 564
- [19] Mohr G J, Wolfbeis O S. Anal Chim Acta[ J], 1994; 292: 41
- [20] Safavi, Pakniat M. Anal Chim Acta[ J] , 1996; 335: 227
- [21] Safavi, Abdollahi H. Anal Chim Acta[ J] , 1998; 367: 167
- [22] Ensac A A, Kazemzadeh A. Microchem J[ J], 1999; 63: 381
- [23] Kostov Y V. Sens Actuators [ J] , 1992; B8: 99
- [24] Cardwell T J, Catrall R W, Deady L W, Dorkos M, O'Connell G R. Talanta 1993; 40: 765
- [25] Wroblewski W, Roznicka E, Dybko A, Brzozka Z, Sens Actuators[ J] , 1998; B48: 471
- [26] Wolfbeis Rodriguez N V, Werner T. Mikrochim Acta [ J], 1992; 108: 133
- [27] Pringsheim E, Wolfbeis OS et al. Optical sensing of pH using thin films of substituted poly anilines. Anal Chim Acta[ J] . 1997; 357: 247 ~ 252
- [28] Lobnik A, Wolfbeis OS, et al. Anal Chim Acta[ J] . 1998; 367: 159 ~ 165
- [29] Dybko, Wroblewski W, Maciejewski J, Romaniuk R, Brzozka Z. Sens Actuators[ J] . 1997; B38 ~ 39: 207
- [30] Ferguson J A, Healey B G, Bronk K S, Barnard S M, Walt D R. Anal Chem[ J] . 1997; 340: 123
- [31] Healey B G, Walt D R. Anal. Chem[ J] . 1997; 69: 2213
- [32] Bronk K S, Michael K L, Pantano P, Walt D R. Anal Chem[ J] , 1995; 67: 2750
- [33] Barnard S M, Walt D R. Nature[ J] , 1991; 353: 338
- [34] Bronk K S, Walt D R. Anal Chem[ J] , 1994; 66: 3519
- [35] Pantano P, Walt D R. Anal Chem[ J] , 1995; 67: 481A
- [36] Song Parus S, Kopelman R. Anal. Chem[ J] . 1997; 69: 863
- [37] Tan W, Shi Z Y. Kopelman R. Anal Chem[ J] . 1992; 64: 2985
- [38] Tan W, Shi Z, Smith S, Birnbaum D, Kopelman R. Science [ J] , 1992; 258: 778
- [39] Rao B S, Puschett J B, Matyjaszewski K, Appl J. Polym. Sci[ J] , 1991; 43: 925
- [40] Egami, Takeda K, Isai M, Ogita M, Opt. Commun [ J] , 1996; 122: 122
- [41] Egami, Suzuki Y, Sugihara O, Fujimura H, Okamoto N. Jpn Appl PHys[ J] , 1997; 36: 2902
- [42] Hao T, Xing X, Liu C-C, Sens Actuators[ J] , 1993; B10: 155
- [43] Werner T, Huber C, Hein S, Kollmannsberger M, Daub J, Wolfbeis O S. Fresenius J Anal Chem[ J] , 1997; 359: 150
- [44] Draxler S, Lippitsch M E, Proceedings SPIE[ J] , 1995; 2388: 363
- [45] Papkovsky D B, Ponomarev G V, Wolfbeis O S, Photochem J. Photobiol A Chem 1997; 104: 151, (1993) 2335
- [46] Zusman R, Rottoman G, Ottolenghi M, Avnir D. J Non-Cryst Solid[ J] , 1990; 122: 109
- [47] Wolfbeis Reisfeld R, Oehme I, Struct Bonding [ J] . 1996; 85: 51
- [48] Lin J, Brown C W, Trends Anal Chem[ J] , 1997; 16: 200
- [49] Brinker C J, Scherer G W. Sol-gel Science: the Physic-sand Chemistry of Sol-gel Processing[ M] . Academic Press, New York, 1990
- [50] Shahriari M R, Ding J Y. In: Klein L C (Editor). Kluwer Academic Publishers[ J] , Boston, MA, 1994; Ch. 13, p. 279
- [51] Aharonson N, Altstein M, Avidan G, Avnir D, Broshtein A, Lewis A, Liberman K, Ottolenghi M, Pol-evaya Y, Rottman G, Samuel J, Shalom S, Strinkovski A, Turniansky A. In: Mat Res Soc Symp Proc. 1994; 346: 519
- [52] Rottman Turniansky A, Avnir D. J Sol-Gel Sci Technol [ J] , 1998; 13: 17
- [53] Lobnik, Oehme I, Murkovic I, Wolfbeis O S. Anal Chim Acta[ J] . 1998; 367: 159
- [54] Badini GE, et al. Analyst[ J] . 1995; 120: 1025— 1028
- [55] Nivens DA, et al. Anal Chim Acta[ J] . 1998; 376: 235— 245
- [56] Nostell P, et al. Thin Solid Films[ J] . 1999; 351: 170— 175
- [57] Lobnik, et al. Sensors and Actuators [ J] . 1998; B51: 203— 207
- [58] Lobnik, et al. Sensors and Actuators[ J] . 2001; B74: 200— 206
- [59] 张靖, 李先立. 环境科学与技术[ J] . 1999; (84): 2
- [60] Giorgio Serra et al. Analytica Chimica Acta[ J] . 1990; 232: 337— 344
- [61] Zhang A J, et al. International Pittsberg Conference of Analytical Chemistry and applied [ J] . Spectroscopy,

- 1985; 993
- [ 62] R Makote, et al. *Anal Chim Acta*[ J], 1999; 394: 195—200
- [ 63] MA Villegas, et al. *Thin Solid Films*[ J], 1999; 351: 103—108
- [ 64] Lev, et al. *Anal Chem*[ J]. 1995; 67: 22A—30A
- [ 65] F Nakajima, et al. *Anal Chem*[ J], 1999; 71: 2262—2265(pH)
- [ 66] Bacci M, Baldini F, Bracci S. *Appl Spectrosc*[ J]. 1991; 45: 1508
- [ 67] Baldini, Bracci S, Cosi F. *Sens Actuators*[ J]. 1993; 37—38: 180
- [ 68] Baldini, Bracci S, Cosi F, Bechi P, Pucciani F. *Appl Spectrosc*[ J]. 1994; 48: 549
- [ 69] LA Saari, WR Seitz. pH sensor based on immobilized fluoresceinamine. *Anal Chem*[ J], 1982; 54: 821—823 863
- [ 70] Gabor, Walt D R. *Anal Chem*[ J], 1991; 63: 793
- [ 71] Gabor, Chadha S, Walt D R. *Anal Chim. Acta*[ J], 1995; 313: 131
- [ 72] T Kobayashi, et al. *J Membrane Science*[ J], 2000; 164: 157—166
- [ 73] Grummt U W, Pron A, Zagorska M, Lefrant S. *Anal Chim Acta*[ J], 1997; 357: 253
- [ 74] Sotomayor M D P T, de Paoli M A, Oliveira W A D. *Anal Chim. Acta*[ J]. 1997; 353: 275
- [ 75] Pringsheim E, Terpetschnig E, Wolfbeis O S. *Anal Chim. Acta*[ J], 1997; 357: 247
- [ 76] de Marcos S, Wolfbeis O S. *Anal Chim Acta*[ J], 1996; 334: 149
- [ 77] McCulloch S, Uttamchandani D. *IEEE Proc Optoelectron*[ J], 1997; 144: 162
- [ 78] Samuel, Strinkovske A, Shalom S, Lieberman K, Ottolenghi M, Avnir D, Lewis S. *Mat Lett*[ J], 1994; 21: 431
- [ 79] U. Narang, Gvishi R, Bright F V, Prasad P N, *J Sol-gel Sci Technol*[ J], 1996; 6: 113
- [ 80] Samuel, Strinkovski A, Shalom S, Lieberman K, Ottolenghi M, Avnir D, Lewis D, *Mat. Lett*[ J], 1994; 21: 431
- [ 81] Narang U, Gvishi R, Bright F V, Prasad P N, *Sol-GelSci J. Technol*[ J]. 1996; 6: 113
- [ 82] Michael K L, Walt D W. *Anal Biochem*[ J], 1999; 273: 168
- [ 83] Michael K L, Taylor L C, Walt D R. *Anal Chem*[ J], 1999; 71: 2766
- [ 84] Suzuki H. An integrated module for sensing pO<sub>2</sub>, pCO<sub>2</sub> and pH[ J], *Anal Chim Acta* 2000; 405: 57—65
- [ 85] Clark H A, Hoyer M, Phibert M A, Kopelman R. *Anal Chem*[ J], 1999; 71: 4831
- [ 86] Clark H A, Kopelman R, Tjalkens R, Philbert M A. *Anal. Chem*[ J], 1999; 71: 4837
- [ 87] Mendoza E A, Sorenson J, Iossi A, Sun Z, Robinson D, Lieberman R A, *SPIE*[ J], 1996; 2836: 242
- [ 88] Wallace P A, Uttamlal M, Elliot N, Holmes-Smith A S, Campbell M, *Proceedings SPIE*[ J], 1998; 3483: 128
- [ 89] Browne C A, Tarrant D H, Olteanu M S, Mullens J W, Chronister E L. *Anal Chem* 1996; 68: 2289
- [ 90] Wallace P A, Campbell M, Yang Y, Holmes-Smith A S, Uttamlal. M. *J Lumin*[ J]. 1997; 72 ~ 74: 1017
- [ 91] Bakker E, Lerkus M, Rosatzin T, Rusterholz B, Simon W, *Anal. Chim. Acta*[ J]. 1993; 278: 211
- [ 92] Ding J Y, Shahriari M R, Sigel G H. *Electron. Lett*[ J], 1991; 27: 1560
- [ 93] Butler T M, MacCraith B D, McDonagh C M, *Proceedings SPIE*[ J], 1995; 2508: 168
- [ 94] Gupta B D, Sharma S. *Opt Commun*[ J]. 1998; 154: 282
- [ 95] Schulman S G, Chen S, Bai F, Leiner M J P, Lewis L, Wolfbeis. O S. *Anal Chim Acta*[ J]. 1995; 304: 165
- [ 96] Lin, D, Liu, *Anal. Chim. Acta*[ J]. 2000; 408: 49
- [ 97] Allain L R, Sorasaene K, Xue Z. *Anal. Chem*[ J]. 1997; 69: 3076
- [ 98] Mullen K I, Wang D, Crane L G, Carron K T, *Anal. Chem*[ J]. 1992; 64: 930
- [ 99] Niwa, Yamamoto T, Higashi N. *Chem J Soc Chem Commun*[ J], 1991; 444
- [ 100] Shakhsher Z, Seitz W R, Legg K D, *Anal. Chem*[ J], 1994; 66: 1731
- [ 101] Zhang, Langmuir M E, Bai M, Seitz W R. *Talanta*[ J]. 1997; 44: 1691
- [ 102] Flannery D, James S W, Tatam R P, Ashwell G J. *Opt Lett*[ J], 1997; 22: 567
- [ 103] Deboux B J C, Lewis E, Scully P J, Edwards R. *Lightwave J Technol*[ J], 1995; 13: 1407

## 作者简介

荆 淼(1977-09)女, 厦门大学化学系 2000 级分析化学硕士研究生, 研究方向为光纤化学传感器。