

有机掺杂溶胶-凝胶法制备 pH 敏感膜及其光谱响应的研究

陈曦, 戴媛静, 李伟, 庄峙厦, 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 使用四甲氧基硅烷(TMOS)和二甲基二甲氧基硅烷(DiMe-DMOS)为共先驱体,采用溶胶-凝胶的有机掺杂,制备对pH具有宽程响应的敏感膜。详细考察了包埋溴酚蓝和溴酚绿的敏感膜对pH的响应值、响应时间、泄漏和可逆性等响应性能指标,并进行了溴酚蓝和溴酚绿在水相与膜内吸收光谱的研究。

主题词 溶胶-凝胶法;有机掺杂;pH响应;光谱响应

中图分类号:O657.32 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-0593(2002)01-0096-03

前言

溶胶-凝胶(sol-gel)法是一种新兴的湿化学制备材料的方法,其温和的反应条件、操作的灵活性以及与光活性物质分子水平的均匀引入,在制备光敏传感膜和多功能光学材料方面显示出了巨大的潜力。由于传统sol-gel基质在材料的力学性能等方面尚有许多不足之处,如常规的水解制备过程中易发生弯曲、变形和开裂等现象,导致整个制备过程的失败。有机改性硅酸盐基质具有比纯SiO₂基质更好的光学性能,与染料有更好的相容性及良好的柔韧性而受到人们的关注^[1,2]。有机掺杂改性通常可利用基于有机无机两相间强的化学键合,以有机硅氧烷R_n-Si(OR)_{4-n}(n=1,2,R为烷基或苯基)为先驱体,通过减少可聚合功能基团,降低基质的刚性,提高了基质的柔韧性。

有关pH敏感膜的研制,已有一些报道^[3],但由于敏感物质的泄漏、响应时间和可逆性等问题,使得这些方法存在着一些不尽人意之处。Wolfbeis^[4]等人曾报道利用二甲基二甲氧基硅烷(DiMe-DMOS)和四甲氧基硅烷(TMOS)掺杂,并利用氨基荧光素(AF)制得对NH₃灵敏响应的敏感膜。本文研究了sol-gel掺杂DiMe-DMOS,sol-gel的成膜条件和膜性能,检测了包埋溴酚蓝(BPhB)和溴酚绿(BCG)后,掺杂sol-gel膜对pH的光谱响应。

1 实验部分

1.1 化学试剂及仪器

实验所用分析纯硅氧烷偶联试剂正硅酸乙酯(TEOS)和四甲氧基硅烷(TMOS)购自中国医药(集团)上海试剂化学公司。DiMe-DMOS购自Fluka。溴酚蓝和溴酚绿均购自上海试剂三厂,配制成1.0 mg·mL⁻¹乙醇溶液。所使用pH标准缓冲溶液参照文献[5]方法配制,用ORION828酸度计进行校正。其他试剂均为分析纯,实验用水为石英亚沸蒸馏水。

溶液和sol-gel膜内的BPhB和BCG在不同pH下的吸收光谱,使用DU-7400紫外-可见分光光度计(Backman Inc.)检测。

1.2 实验步骤

实验选用镀膜载基为2.2×2.2 mm²的玻璃片,玻片在浓硝酸中浸泡24 h后,分别用蒸馏水和乙醇冲洗,100℃下烘干3 h后备用。

量取一定体积的TMOS或TEOS与DiMe-DMOS于50 mL三角瓶中,加入等体积的无水乙醇,旋涡振荡5 min,再加入10⁻³ mol·L⁻¹ HCl调节体系的pH,室温搅拌12 h后取0.2 mL,加入0.2 mL无水乙醇和1.0 mol·mL⁻¹指示剂0.1 mL,分取0.1 mL混合液于玻片上涂布成膜,并于60℃下烘干12 h。

2 结果与讨论

2.1 水解条件的选择

TMOS与DiMe-DMOS水解过程中,体系的酸度和含水量对敏感膜的性能有很大影响。sol-gel形成时存在水解与缩合的过程,水解时体系的pH控制着sol-gel水解与缩合的速率。在较低pH时,水解速率大于缩合速率,形成高分枝低交联度的结构,而在较高pH(弱酸性,pH=5)时,水解速率降低,有利于较高交联度sol-gel膜的形成^[6]。实验发现体系的水解pH在1~2时,成膜速率快,但膜的脆性及敏感试剂的泄漏增加,而在pH 4左右,虽然成膜时间增长,但膜的韧性和泄漏性均有较大的改善(图1)。

收稿日期:2000-12-10,修订日期:2001-05-25

基金项目:国家863计划海洋领域AA630510课题资助项目

作者简介:陈曦,1964年生,博士,厦门大学化学系副教授

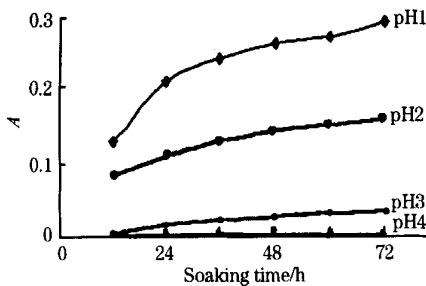


Fig. 1 The BPhB probe leak in different hydrolysis pH for ormosil films

在酸催化水解时,体系中含水量减少时, H₂O 不能保证 TMOS 与 DiMe-DMOS 的足够水解,其水解速率较慢,需依靠 TMOS 与 DiMe-DMOS 脱水缩聚后产生的水继续水解,反应受水解控制。林健曾报道^[7]在较低含水量时,TEOS 的水解易形成具有线性交联的三维无规则网状结构的块状凝胶,而较高含水量的水解 sol-gel 则是由块状向小颗粒堆聚结构转变。实验结果表明当控制体系中含水率为 5% 时,有机杂化的 sol-gel 膜具有较好的韧性与成膜性,过少的含水量,膜的脆性较大,而较高的含水量时,需经过较长时间的水解过程方可成膜。

杂化 sol-gel 成膜过程中,适当的加温有利于缩短成膜时间。但过高的加热 (> 90 °C) 易使膜出现裂纹,甚至不透明。这是由于 sol-gel 形成过程中,醇水溶剂停留在 -Si-O- 形成的骨架孔穴内,由于醇水溶剂的挥发性不同,在干燥过程中,醇先于水挥发,而过速的醇挥发,使得 -Si-O- 骨架形成的微孔出现较大的内应力,出现骨架坍塌而产生裂纹。少量的难挥发的表面活性剂如 OP 的加入和控制干燥温度能有效避免干燥时出现裂纹。

2.2 DiMe-DMOS 掺杂量对膜性能的影响

实验结果表明,单纯使用 TMOS 或 TEOS,在适合的 pH 及含水量的情况下,经过约 72 h 的搅拌水解,也可以形成均匀的 sol-gel 膜,但膜的脆性较大,膜在 pH 8.2 的缓冲溶液中浸泡 1 h 后即出现破裂,同时指示剂的泄漏较严重。DiMe-DMOS 掺杂后,柔韧性、机械性能和防指示剂泄漏等性能随掺杂量的增加而提高,但当 DiMe-DMOS 含量在成膜组分分配比中超过 25% 时,膜的成型性和机械性能反而下降,使用纯粹的 DiMe-DMOS 进行酸水解,无法成膜。

2.3 DiMe-DMOS 掺杂对指示剂 pH 响应的影响

在酸碱水溶液中,酸碱指示剂 BPhB 存在以下平衡(图 2):

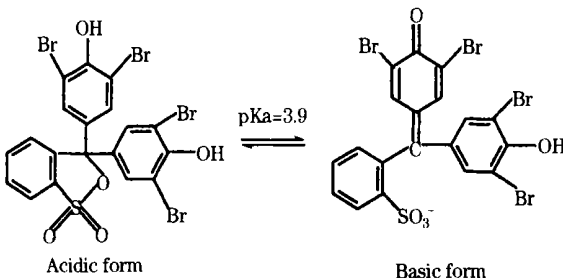


Fig. 2 The reaction scheme of BPhB in different pH solution

在水溶液中,BPhB 的 pH 突跃为 3.8,碱式 BPhB 的最大吸收波长为 591 nm,酸式吸收最大波长为 453 nm。使用 TMOS 成 sol-gel 膜时,pH 的突跃范围向碱性方向移动,为 4.6 ~ 5.2,酸碱变化平衡时间 (t_{95}) 约为 1 min。而使用 DiMe-DMOS 掺杂制膜后,BPhB 的 pH 突跃范围随 DiMe-DMOS 的加入而增大。当 DiMe-DMOS 掺杂量与 TMOS 的摩尔比为 1:3 时,BPhB 的 pH 在 3.0 ~ 10.0 范围内与吸光值呈良好的线性关系,同时其碱式的最大吸收波长红移 12 nm 左右,为 603 nm,酸式吸收波长不变(图 3),酸碱平衡时间 (t_{95}) 为 3 min,碱酸平衡时间 (t_{95}) 增加为 4.5 min。当指示剂更换为 BCG 时,其溶液状态下的 pH 突跃点为 4.4,在 DiMe-DMOS 与 TMOS 摩尔比为 1:3 的掺杂膜内,BCG 的 pH 在 4.3 ~ 10.0 内与吸光值呈良好线性,碱式最大吸收波长红移 13 nm,为 630 nm,酸式最大吸收波长也保持恒定(图 4),酸碱平衡时间 (t_{95}) 为 3.5 min,碱酸平衡时间 (t_{95}) 增加为 5 min。可见吸收光谱实验结果表明,碱式 BPhB 和 BCG 与掺杂膜骨架上的某些原子存在着一定的作用力。

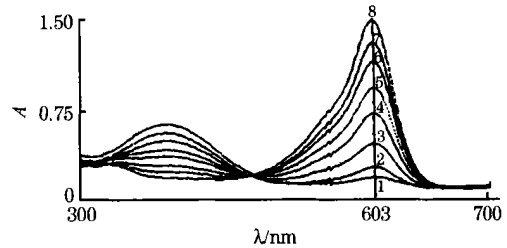


Fig. 3 Absorption spectra of immobilised BPhB at various pH values

1. pH 3.23, 2. pH 4.30, 3. pH 5.18, 4. pH 6.34, 5. pH 7.12, 6. pH 8.23, 7. pH 9.20, 8. pH 9.90
DiMe-DMOS 与 TMOS 的 mol 比 = 1:3, BPhB:20 μg

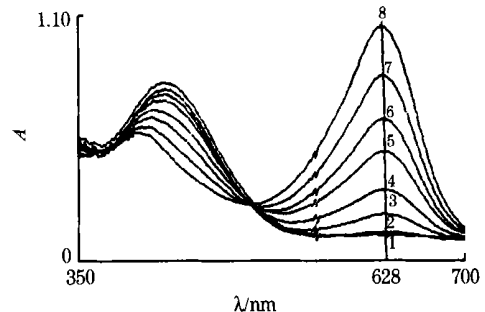


Fig. 4 Absorption spectra of immobilised BCG at various pH values

1. pH 3.23, 2. pH 4.30, 3. pH 5.18, 4. pH 6.34, 5. pH 7.12, 6. pH 8.23, 7. pH 9.20, 8. pH 9.90
DiMe-DMOS 与 TMOS 的 mol 比 = 1:3, BPhB:20 μg

TMOS 和 DiMe-DMOS 掺杂膜的红外实验结果(图 5a)表明,当掺杂 sol-gel 膜内加入 BPhB 并呈碱性显色后,920 cm⁻¹ 的 Si-OH 键的振动波数减少 17 cm⁻¹,振动吸收强度增强(图 5b)。该实验结果表明,掺杂 sol-gel 膜内加入 BPhB 后,BPhB 中的氢与 Si-OH 中 O 产生氢键,同时 Si-OH 中的 H 与 BPhB 电负性较大的原子 O 和 N 与 Si-OH 中氢也会产生氢键,该氢键作用使得碱式 BPhB 和 BCG 的最大吸收波长发生红移,pH 响应的线性范围增大,同时碱酸平衡时间增加。

TMOS 和 DiMe-DMOS 掺杂膜的红外实验进一步表明,当包埋 BPhB 后,掺杂膜的 Si—O—Si 骨架的振动吸收降低 ($1\ 080\ \text{cm}^{-1}$),该波数的振动吸收随 DiMe-DMOS 的掺杂量增加而减少。虽然 DiMe-DMOS 的加入,可能形成更加致密的微孔结构的杂化膜,并改善膜机械性能和减少指示剂的泄漏,但过量的 DiMe-DMOS 加入,掺杂膜较难形成,对 pH 的响应时间增加,同时由于膜内环境的极性减少,对 pH 响应的灵敏度降低。

通过 DiMe-DMOS 的有机掺杂大大改善了单纯水解 TMOS 或 TEOS 所获得的 sol-gel 膜的机械性能,以及 pH 吸收指示剂 BPhB 和 BCG 的响应范围。通过适当的工艺可以利用这种方法制得对 pH 有广泛响应的光纤光导传感器探头。

致谢:本工作得到了厦门大学化学系林竹光和李小波同志的帮助,谨此致谢。

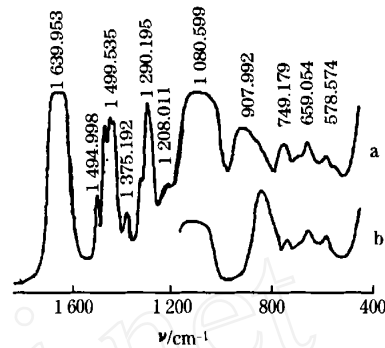


Fig. 5 Infrared spectra for ormosil films
a. TOMS + DiMe-DMOS; b. TOMS + DiMe-DMOS + BPhB

参 考 文 献

- [1] M D Rahn, T A King, C A Capozzi, et al. *SPIE*, 1994, **2288**:364.
- [2] C Sanchez J Livage, M Irenry, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**:65.
- [3] G E Badini, KTV Grattan, ACC Tseung, et al. *Sensor Mater*, 1998, **10**:29.
- [4] A Robnik, O S Wolfbeis. *Sensors and Actuators*, B, 1998, **51**:203.
- [5] 杭州大学化学系. 分析化学手册(第二分册), 化学工业出版社, 1984.
- [6] B M Novak. *Adv. Mater*, 1993, **6**:422.
- [7] LIN Jian(林 健). *Journal of Building Material (建筑材料学报)*, 1998, **1**:155.

pH Sensors Based on Rubbery Ormosils Preparation and Their Spectrum Studies

CHEN Xi, DAI Yuan-jing, LI Wei, ZHUANG Zhi-xia, and WANG Xiao-ru

The Key Laboratory of Analytical Sciences of MOE and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract A new type of methyl substituted ormosils as a matrix for bromophenol blue (BPhB) and bromocresol green (BCG) is described. The new ormosils combine features of classical TEOS sol-gel material such as solvability in organic solvent and those of sol-gel glasses such as transparent and a porous structure, the ormosils also make a good mechanical stability. The influence of the conditions during the polymerisation process on the photochemical properties of BPhB and BCG has been studied. This sol-gel material was used to immobilize pH-sensitive absorption dyes, bromothymol blue and bromocresol green, to prepare pH sensing films. The several aspects of the sensing films, including the leaching of the dye from gel, response time to different pH buffer solution, absorption spectra and the improvement of the immobilization of the dyes to films, were also discussed.

Keywords Sol-gel; Ormosil; pH response; Spectra responses

(Received Dec. 10, 2000; accepted May. 25, 2001)