

研究报告

基于 pH 响应的氨传感器的研究*

蔡志高¹, 戴媛静², 林玲²

(1. 福建省经贸技术学校, 福建, 泉州 362000;

2. 厦门大学化学化工学院分析科学教育部重点实验室, 福建, 厦门 361005)

摘要 本文研究利用二甲基二甲氧基硅烷(DiMe-DMOS)和正硅酸甲酯(TMOS)掺杂, 获得具有好柔韧和透明性的基质材料, 并利用该材料对 pH 指示剂溴酚蓝(BPhB)、溴百里酚蓝(BCB)进行包埋。所获得的敏感膜对水体中的氨浓度的响应范围为 0~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 响应时间为 5 min。

关键词 溶胶-凝胶; pH 响应; 氨传感

Study of ammonia sensor based on pH response

Cai Zhigao¹, Dai Yuanjing², Lin Lin²

(1. Fujian Economic & Commercial Technical School, Quanzhou, Fujian, 362000; 2. The Key Laboratory of Analytical Sciences of MOE and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian, 361005)

Abstract A new kind of organically modified silicate (ormosil) as a matrix for ammonia sensor, in which dimethyldimethoxysilane was selected as an organic modifier in the precursor is described. The new ormosil retains all physical, chemical and optical properties of sol-gel glasses and provides a more desirable environment for pH indicators, bromophenol blue (BPhB) and bromothymol blue (BCB). The pH sensing films based on the two kind of indicators show a good linear response on the concentration of ammonia from 0 to 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the response time is 5 min.

Key words Sol-gel; pH response; Ammonia sensor

当今世界崇尚绿色。经济的进步, 社会的发展, 人民生活水平的提高使环境问题倍受关注。人们越来越关心环境污染对人类健康的影响, 尤其是海洋环境的严重污染与破坏对人类的生存和社会的严重威胁。为了实现可持续性发展, 对海洋环境进行保护、治理已迫在眉睫, 相应的, 海洋污染检测也显得日益重要。

近年来海洋环境水质日趋恶化, 水体中营养盐尤其是氨氮含量的测定日益为人们所重视。海水中营养盐的检测是海洋检测中的常规项目。早期海水中氨氮的测定一般采用纳氏试剂比色法, 但此法灵敏度低, 重现性较差, 干扰严重, 目前已多不采用。次溴酸盐氧化法具有氧化率高、快速、灵敏等优点, 一些国家利用此方法作为测定氨含量的标准方法, 但

此法在氧化海水中的氨氮时, 海水中的氨基酸也大部分被氧化, 所以此法测定结果实际上是氨和部分氨基酸含量的总和。目前氨氮的测定方法常见有分光光度法^[1]、荧光法^[2]、反流动注射分析^[3]以及光纤化学传感器方法^[4]。蒋岳文^[1]利用靛酚蓝分光光度法测定海水中的氨氮, 其最低检出限为 1.48 $\mu\text{g}/\text{L}$, 陆贤昆^[3]报道了利用反流动注射技术对次溴酸钠氧化法进行研究, 检出限达到了 2.21 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

光纤传感器(Fiber Optical Chemical Sensor, FOCS)与传统的电化学传感器相比具有许多特点, 如光纤及探头可微型化, 适于实时、在线检测, 可用于远距离遥测, 也可同时进行多参数或连续多点对多种物质的检测, 成本低, 是非破坏性分析等等。正由于 FOCS 有上述优点, 它已成功地应用于生产过

作者简介: 蔡志高(1964—), 男, 讲师, 主要从事光学传感器研究。

* 福建省自然科学基金资助项目(编号 D0110001)。

程和化学反应过程的自动控制、遥测分析、新型环境污染自动检测网络系统的建立、食品分析、药物分析、生物医学和临床化学中的各种无机和有机物分析以及免疫分析等。

光纤化学传感器有吸收、荧光、化学发光、红外等多种形式。水体中氨传感器多见为电化学和光化学传感器,FOCS的发展,使氨气敏光化学传感器的研究日益受到人们的关注。由于内充液氨气敏传感器在响应时间和响应范围等方面的不足,限制了其研究的发展和运用。发展基于敏感膜而无需内充液的光纤光化学传感器是氨传感器未来发展的方向之一。使用各种载体将可溶性pH指示剂或pH荧光试剂包埋,利用NH₃浓度的变化改变传感膜内环境的pH,通过测定吸收和荧光强度的变化来进行NH₃浓度的检测。其中传感膜的性质对敏感试剂的泄漏以及响应有着很大的影响。各种制膜方法中,溶胶-凝胶(sol-gel)法以其操作的灵活性、温和的反应条件显示出了巨大的优越性。

本文利用溶胶-凝胶的掺杂技术详细考察了不同比例的正硅酸乙酯(TEOS)、二甲基-二甲氧基硅烷(DiMe-DMOS)和甲基三甲氧基硅烷(TMMS)掺杂对膜性能的影响。研究了利用掺杂的(sol-gel)膜进行溴酚蓝(BPhB)和溴百里酚蓝(BCB)的包埋,以及上述几种吸收探针在包埋后对pH的响应情况,同时利用BPhB和BCB膜进行水体中氨含量检测的初步研究。

1 实验部分

1.1 化学试剂及仪器

实验所选用硅氧烷偶联剂正硅酸乙酯(TEOS)[购自中国医药(集团)上海化学试剂公司],二甲基二甲氧基硅烷(DiMe-DMOS)(购自Fluka Switzerland),正硅酸甲酯(TMOS)、甲基三甲氧基硅烷(TMMS)(购自武汉化工厂),溴酚蓝(BPhB)、溴百里酚蓝(BCB)(均购自上海试剂三厂)。所用pH标准缓冲溶液参照文献方法配制,用ORION 828酸度计进行校正。海水经过0.45 μm膜过滤后使用。

以pH=8.6的H₃BO₃-KCl缓冲溶液配制NH₄Cl系列溶液,使溶液中[NH₃]浓度为1~20 μg/mL。[NH₄Cl]与[NH₃]的转换公式^[8]如下:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_3] \{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}\} / 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)} = 50 [\text{NH}_3] / 6.65$$

其中pH=8.6, pK_a=9.4

其它使用试剂均为分析纯,实验用水为亚沸蒸馏水。

实验所用主要仪器为DU-7400紫外-可见分光光度计(Beckmen Inc.)、小型光纤光谱仪(Ocean Optical Inc.)。

1.2 实验步骤

将实验所用铺膜玻片(2.2×2.2 mm)先用浓硝酸浸泡24 h,分别用蒸馏水和乙醇冲洗,100℃烘干3 h后备用。

分别量取一定体积TEOS、TMMS、MiMe-DMOS、TMOS于50 mL三角瓶中,加入等体积的无水乙醇和一定量的指示剂,旋涡振荡5 min。再加10⁻³ mol/L HCl,调节pH,取0.2 mL均匀涂布于玻片上成膜。

2 结果与讨论

2.1 成膜最佳水解条件

实验比较了不同组成的sol-gel成膜中,水解酸度、温度和水含量对其成膜质量的影响。由于sol-gel形成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,成膜速度加快,但脆性也增加;而在较高pH(弱酸性,pH 5)时,水解速度降低,成膜时间增加,有利于较高交联度sol-gel膜的形成^[5]。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。

sol-gel在高于室温的适当温度下,有利于溶剂的挥发,但过高的加热温度(>90℃),易使膜出现裂纹,甚至出现不透明。这是由于过速的溶剂的挥发,sol-gel微孔出现较大的内应力,而使得Si骨架易坍塌而出现裂纹。水解中水含量的大小,对sol-gel成膜过程中溶剂挥发速率也有很大的影响。由于sol-gel形成过程中,醇水溶剂停留在-Si-O-构成的骨架孔穴内,而醇较水易挥发。在干燥过程中,醇先挥发而留下水,水表面张力很高,使gel在干燥过程中易发生开裂,而加入少量难挥发的表面活性剂,使开裂的可能性进一步减小。通过改变水解酸度、水解温度、水解中含水量进行一系列探索实验后,得到成膜最佳水解条件为:酸度pH 4左右,温度小于70℃,含水量控制在20%左右。此时得到的膜在不改变膜成分及配比的情况下机械性能达到最佳,成

膜效果也较好。

2.2 各组分含量对膜泄漏的影响

实验结果表明纯粹以 TEOS 或 TMMS 为骨架水解得到的 sol-gel 膜,脆性大机械强度差,同时在水中均有严重的泄漏。而使用 TMMS/DiMe-DMOS/TMOS 和 DiMe-DMOS/TMOS 掺杂后得到的 sol-gel 膜,柔韧性和机械强度均有很大程度的提高,且在 pH8.2 的缓冲液中浸泡 1 个月未发现有任何光敏试剂的泄漏。1 mg 装载量 BPhB 在不同骨架 sol-gel 中于 pH8.2 缓冲液中泄漏情况见表 1。

表 1 不同配比的 TEOS、TMMS、DiMe-DMOS 和 TMOS 膜泄漏情况(pH8.2 缓冲溶液)

前驱物	BPhB (mg)	TEOS (mL)	TMMS (mL)	DiMe-DMOS (mL)	TMOS (mL)	泄漏情况
S ₁	1	4	0	0	0	+++
S ₂	1	2	2	0	0	++
S ₃	1	0	0	2	2	--
S ₄	1	2	0	2	0	--
S ₅	1	0	1	1	2	--

注:+++;严重泄漏;++;中等泄漏;--:不泄漏

2.3 不同膜成分配比、不同指示探针的 pH 响应情况

2.3.1 以 BPhB 为指示探针研究膜配比对 pH 响应的情况:在酸碱水溶液中,BPhB 有以下酸碱平衡(见图 1)。其 pKa 为 3.9,水溶液中其 pH 的突跃变化在 3.8~4.2 之间。当 BPhB 作为吸收指示剂与 sol-gel 混合后,其突跃点随膜孔径的大小而发生变化。选用纯 TEOS (S₁) 膜时,响应时间和酸性溶液 (pH≈5) 中可逆回复时间均小于 1 min,但 pH 突跃点在弱酸性范围内。

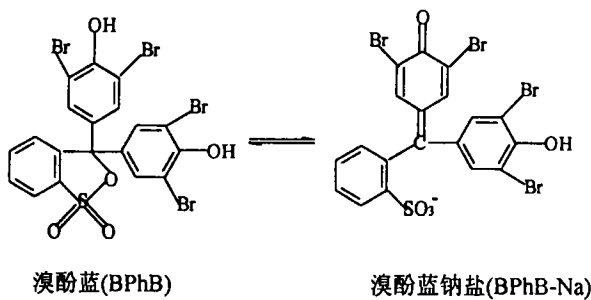


图 1 溴酚蓝的酸碱结构式

对 TMOS/DiMe-DMOS 掺杂的 sol-gel 膜,BPhB 的 pH 响应突跃随 DiMe-DMOS 掺杂量增加而增加。DiMe-DMOS 的加入量增大到一定程度时,BPhB 的突跃范围为中性至弱碱性范围。进一步研究发现当 TMOS/DiMe-DMOS 成膜过程加入少量 TMMS 时,在表 1 所示条件下,响应时间 t₉₅ 小于 3 min,机械性能更为改善,pH 响应时间减少,吸光度与 pH 在 3.23~9.90 之间呈良好的线性关系(图 2、3)。

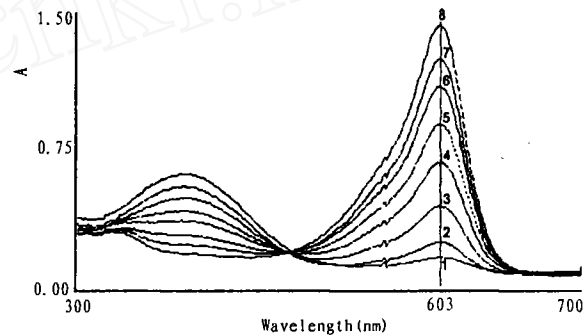


图 2 加入 TMMS 后 BPhB 膜的 pH 响应情况

1. pH 3.23, 2. pH 4.30, 3. pH 5.18, 4. pH 6.34, 5. pH 7.12, 6. pH8.23, 7. pH 8.23, 7. pH9.20, 8. pH 9.90

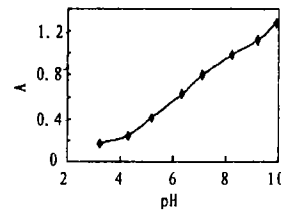


图 3 BPhB 膜响应线性图

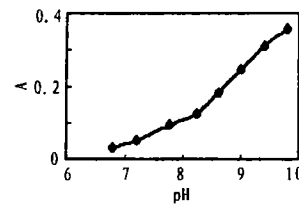


图 5 BCB 膜的响应线性图

2.3.2 固定膜配比,以不同物质为分子探针研究其对 pH 的响应情况:选择较好的 TMMS/DiMe-DMOS/TMOS 掺杂膜对溴酚蓝 (BPhB)、溴百里酚蓝 (BCB) 进行包埋,实验结果表明其对 pH 的响应情况较为理想,响应时间小于 5 min,BPhB、BCB 在 pH 4.30~9.90 之间吸光度 A 与 pH 呈较好的线性关系,BCB 则在 pH6.79~9.90 之间 A 与 pH 呈较好的线性关系(见图 4、5)。以上两种指示探针 sol-gel 膜均有较好的可逆性,其回复时间均少于 5 min。通过可见区光谱 pH 响应测试,实验得到了以 DiMe-DMOS/TMOS/TMMS 掺杂的 sol-gel 膜,以 BPhB 为指示探针,其 pH 响应线范围为 4.30~9.90,响应时间 (t₉₅) 小于 3 min。

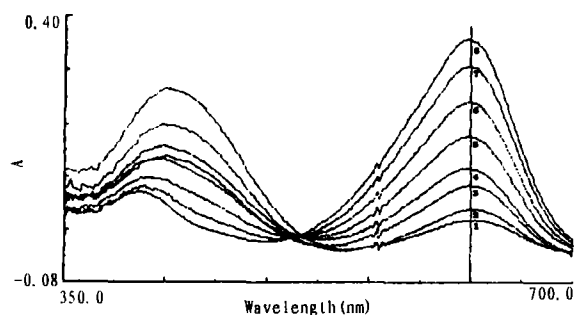
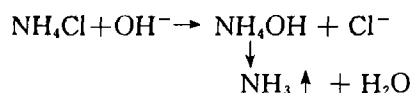


图4 BCB膜 pH 响应情况

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. 9. pH 9.0

2.4 氨传感探头对水体中氨的响应

以 pH 8.6 的缓冲溶液配制的 NH_4Cl 溶液中存在以下反应:



NH_3 逸出的浓度与溶液中 NH_4Cl 的浓度成正比。逸出 NH_3 透过 $0.1\mu\text{m}$ 孔径的聚四氟乙烯透气膜进入反射探头, 与 sol-gel 敏感膜接触, 进入 sol-gel 膜后, 改变膜内环境 pH 的值, 导致指示探针 BPhB 或 BCG 形式的变化, 从而使膜的吸光度发生变化。于固定波长处 (BPhB 这 603nm , BCB 为 630nm) 测其透光率的变化, 可获得外部溶液中氨浓度的变化。实验结果表明, 吸光度与 $[\text{NH}_3]$ 在 $0\sim 20\mu\text{g/mL}$ 内呈线性关系 (图 6), 方法检测限为 $1\mu\text{g/mL}$, 响应时间约 5min 。

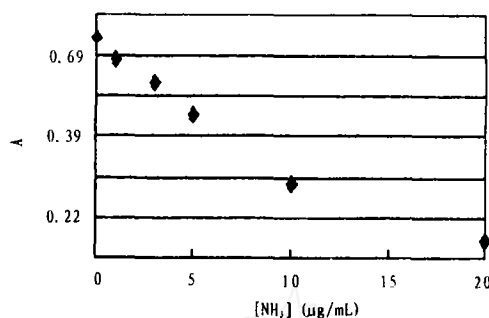


图6 吸光度与氨浓度的线性关系图

使用 TMMS/DiMe-DMOS/TMOS 和 DiMe-DMOS/TMOS 掺杂, 在最佳水解条件下得到的 sol-gel 膜柔韧性及机械强度好, 不泄漏。进行合适的指示探针包埋后对 pH 的响应也较为灵敏, 线性范围宽, 响应时间短, 可逆性好。其中 BPhB、BCG、BCB 均是对 pH 有较好的响应的指示探针。而通过将 sol-gel pH 敏感膜装入反射探头来检测水样中氨的浓度的变化的实验结果表明, 其对 NH_3 的响应范围为 $0\sim 20\mu\text{g/mL}$, 响应时间 (t_{95}) 为 5min , 检测限为 $1\mu\text{g/mL}$ 。

参 考 文 献

- [1] 蒋岳文. 海洋环境科学, 1990, 9, 75.
- [2] Wolfbeis O S and Posch H E. Anal. Chim. Acta, 1986, 185, 321.
- [3] 陆贤昆, 康代温, 洪伟良. 海洋与湖沼, 1991, 22, 389.
- [4] 王柯敏, 徐远金, 朱元保. 上海环境化学, 1995, 14, 26.
- [5] Novak BM. Adv Mater, 1993, 6, 22.