

pH 光纤化学传感器研究进展

陈鑫 顾铮先

(上海理工大学理学院光电功能薄膜实验室, 上海 200093)

摘要 介绍了 pH 光纤化学传感器的检测原理、酸碱指示剂的作用机理及其固定方法, 比较了固定不同酸碱指示剂制备的 pH 光纤化学传感器的性能, 并介绍了 pH 光纤化学传感器的几种光学检测方法, 重点阐述了 pH 敏感材料和 pH 检测方法上的最新进展, 最后展望了 pH 光纤化学传感器今后的研究发展趋势。

关键词 传感器; pH 光纤化学传感器; pH 指示剂作用机理; pH 敏感材料; 光学检测

中图分类号 TP212.14; TP212.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.110603

Progress of Optical Fiber pH Chemical Sensor

Chen Xin Gu Zhengtian

(Laboratory of Photo-Electric Functional Films, College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract The mechanism of optical fiber pH chemical sensor are briefly presented. The mechanism of action and the immobilization of acid-base indicator are expatiated. The analytical performance of the proposed fiber optical pH sensors with different indicators are compared. The optical detection methods of optical fiber pH chemical sensor are illustrated. In addition, the development of pH sensing materials and the detected methods in recent years are emphasized. Finally, this paper gives expectations on the development tendency of optical fiber pH chemical sensor.

Key words sensors; optical fiber pH chemical sensor; mechanism of pH indicator; pH sensing materials; optical detection

OCIS codes 060.2370; 120.0280; 130.6010; 280.1545

1 引言

pH 值是溶液中氢离子浓度的一种标度, 也就是人们所熟知的溶液酸碱度的衡量标准。测量和控制 pH 值在环境检测^[1]、生物工程^[2]、临床化学^[3]、生物医学诊断^[4]等领域都具有很重要的意义。传统测量 pH 值的手段是使用 pH 试纸及 pH 玻璃电极^[5]。随着现代科学技术的发展, 尤其是现代生命科学、环境科学等领域的迅速发展, 用传统的 pH 测量方法在进行 pH 测量时往往会出现测量误差或者无法进行测量。由于 pH 试纸只能进行定性测量, 而 pH 玻璃电极存在阻抗高、易破损, 不能用于测量 HF 溶液, 在高碱度情况下存在“碱误差”^[6], 而且其体积大, 不能在微区或有机生物体中进行检测, 更难在恶劣环境下使用。

pH 光纤化学传感器是由光谱分析技术和光纤传感技术结合而构成的一类新型的 pH 检测装置。与传统的检测方法相比, pH 光纤化学传感器具有体积小、重量轻、抗电磁和无线电频率干扰、动态范围大、响应时间短、测量精度高等优点, 并可进行微区测量、远距离测量及生物体中的测量。本文将简单介绍 pH 光纤化学传感器的检测方法及酸碱指示剂的作用机理和固定方法, 比较固定不同酸碱指示剂制备的 pH 光纤化学传感器的性能, 介绍 pH 光纤化学传感器的发展情况, 并展望今后的发展趋势。

收稿日期: 2011-05-23; **收到修改稿日期**: 2011-07-07; **网络出版日期**: 2011-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(60777035)、教育部科学技术研究重点项目(208040)、上海市教育委员会科研项目(11ZZ131)及上海市重点学科建设项目(S30502)资助课题。

作者简介: 陈鑫(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事光化学 pH、腐蚀传感器及光电功能薄膜等方面的研究。

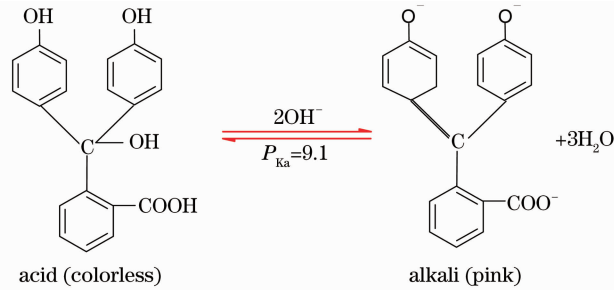
E-mail: chen59188@126.com

导师简介: 顾铮先(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光纤光栅、光电功能薄膜、光化学传感器等方面的研究。

E-mail: zhengtiangu@163.com

2 pH 光纤化学传感器的作用机理及其结构

物质溶于溶剂中能电离或水解出氢离子,这种物质称为酸;能接受氢离子的物质称为碱。酸(HA)失去氢离子后变成碱(A^-),而碱(A^-)接受氢离子后变成酸(HA)。HA 与 A^- 构成共轭酸碱对。化学中有许多物质的颜色受到 pH 影响,可以用作酸碱指示剂来测定溶液的 pH 值。这种酸碱指示剂本身是一种弱酸或弱碱,其共轭酸碱对具有不同的结构^[7]。溶液 pH 的改变可能引起酸碱指示剂结构的变化,从而引起溶剂吸收峰的改变,表现为溶液颜色会发生变化。如酚酞是一种有机弱碱,它在溶液中的离解平衡可表示为^[7]



其中 P_{K_a} 为酸度常数。原酚酞分子中只有一个苯环和羰基形成的非共轭体系,吸收峰在紫外区,为无色;离解形成的酚酞阴离子构成一个大的共轭体系,其吸收峰红移到可见光区,为粉红色。当溶液的 pH 由酸到碱变化时,平衡向右移动。因此,在碱性溶液中,平衡向右移动,溶液由无色变为粉红色;在酸性溶液中,平衡向左移动,溶液由粉红色变为无色^[8]。

pH 光纤化学传感器就是利用酸碱指示剂的这一特点,以光纤为传输元件,将酸碱指示剂固定在载体上制成薄膜状固定在光纤的端面或侧面,构成 pH 探针。当溶液中的 H^+ 进入薄膜与薄膜中的酸碱指示剂相互作用时,会改变指示剂分子的结构,薄膜的光学性质(如吸收率、反射率、荧光性、能量转移、折射率等)会发生相应的变化,进而引起光纤传播光诸特性的变化,通过检测光纤传播光诸特性的变化来检测溶液 pH 的变化。

pH 光纤化学传感器的基本组成部分包括光源、传输光纤、传感器探针、光学检测器和信号处理系统。图 1 所示是一个简单完整的 pH 光纤化学传感器检测装置^[9]。传感器探针是 pH 光纤化学传感器中最重要的组成元件,它是一个试剂固定装置,可以将敏感膜(膜成分一般由 pH 敏感指示剂、固定试剂支持剂、增塑剂等构成)固定于光纤末端,也可以将敏感膜直接涂敷在腐蚀掉包层的纤芯上,构成传感器探针。

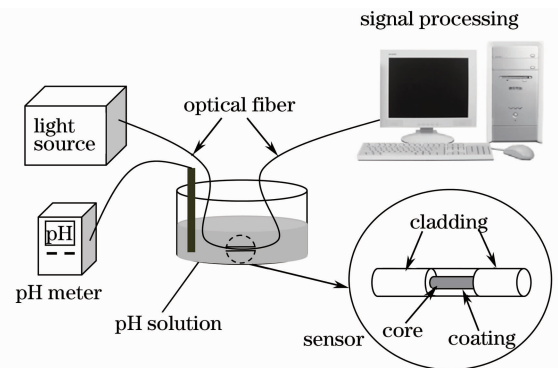


图 1 pH 光纤化学传感器检测装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the optical fiber pH sensor and its experimental setup

3 酸碱指示剂的选择与固定

引起酸碱指示剂变色的 pH 范围越窄越好,这样 pH 稍有变化,指示剂就能改变颜色。通常使用的酸碱指示剂有中性红、溴酚蓝、甲酚红、溴甲酚绿、百里酚蓝、氯酚红等,每种指示剂的变色范围不同,变色幅度一般在 1~2 个 pH 单位^[10]。有些指示剂如甲基橙,变色过程还有过渡颜色,不易于辨别颜色的变化。将指示剂混合,利用颜色互补原理,可以使颜色变化敏锐,增大酸碱指示剂的检测范围^[9]。

多数酸碱指示剂是水溶性的,不宜用于长时间检测 pH,必须将其固定在某载体上。通常固定酸碱指示剂所用的有机载体有:聚合物^[11]、琼脂糖^[12]、水凝胶^[13]、纤维素^[14]等。pH 敏感指示剂的固定是 pH 光纤化学传感器研究中很关键的一个环节,直接影响传感器的性能,如传感器的寿命、可逆性、重现性、响应时间及膜的机械性能。pH 敏感指示剂的固定方法主要有吸附法、化学键合法、物理包埋法、溶胶凝胶法^[15]等。

吸附方法是用物理或化学方法吸附 pH 指示剂。其中物理方法是通过分子间作用力(如取向力、静电力、氢键)将指示剂固定在载体上构成传感器探针;化学方法是通过指示剂与载体之间的化学反应,将指示剂固定在载体上构成传感器探针^[16]。吸附法固定指示剂的优点是方法简便,操作条件温和;缺点是指示剂与

载体表面的结合力弱,使制得的 pH 光纤传感器易发生指示剂泄漏或脱落,致使传感器的灵敏度降低。

包埋法是通过把 pH 指示剂溶解在多孔聚合物载体上,然后通过蒸发溶剂制成膜。这种方法要求指示剂在载体中具有良好的溶解性和亲和性,同时要选择最佳比例的膜成分及适合的膜厚度,否则将直接影响传感器的敏感性和响应时间^[16]。用包埋法固定 pH 指示剂时,加入一些试剂(如增凝剂、增湿剂、表面活性剂等)可以提高敏感膜的性能^[17]。

共价键合法是将 pH 指示剂以共价键方式键合到具有反应活性基团的载体上,构成传感器探针。此种固定方法能提高传感器的稳定性,使其不受 pH 值、离子强度、溶剂或温度的影响。

溶胶-凝胶(sol-gel)法是一种新型的指示剂固定方法,是指将有机化合物或无机化合物形成的溶液进行水解,在此过程中加入酸碱指示剂,溶液通过水解和缩聚反应形成溶胶,进一步的聚合反应形成凝胶,再经过热处理,蒸发掉溶剂和水分,最后形成所需要的 pH 敏感薄膜。如在前驱体溶液中加入适当的表面活性剂,可以防止干凝胶的碎裂而改善敏感膜的性能。

4 pH 光纤化学传感器的检测方法

4.1 基于光吸收、光反射原理

大多数 pH 光纤化学传感器都是基于光吸收原理,通过检测由于待测溶液 pH 的改变引起的光纤探针上固定的敏感薄膜光吸收的变化来进行检测溶液 pH。章竹君等^[5]在离子交换膜上固定溴酚蓝、溴甲酚绿、硝基黄、溴甲酚紫、甲酚红和百里酚蓝 6 种指示剂来制作光吸收式 pH 探针,提出了 6 个可适用于测定值 pH 在 1.6~11.0 范围内不同区间的 pH 光纤传感器,响应时间均为 2 min 之内。

基于光反射原理的 pH 光纤化学传感器也是在光纤端面固定 pH 敏感膜而制成。与光吸收式探针不同的是,光反射式探针的敏感膜反射很强,通过测量直接从敏感膜反射的光信号强度来检测溶液的 pH 值,而光吸收式探针的敏感膜反射能力弱,需要在敏感膜外加反射镜,测量入射光两次透过敏感膜光强的大小。

4.2 基于荧光效应

荧光法是一种高灵敏度的分析方法。当荧光物质具有弱酸性或弱碱性时,溶液的 pH 值的改变将对荧光光谱和荧光强度产生很大影响,可以作为荧光指示剂,固定在载体上,然后将它们固定在光纤的顶端,构成光纤 pH 传感器的探针。在激光光源的激发下,荧光指示剂会发出一定波长的荧光。通过测定荧光强度就能检测分析物的 pH 值。最早的荧光指示剂是氰脲酰氯,近年来,定橙黄荧光素、 β -甲基-噻形酮、中性吡啶黄、5,6-羟基萘等荧光剂也被广泛应用^[17]。

5 pH 光纤传感器的最新进展

近年来,研究者通过选用新的指示剂、新的固定载体、改进 pH 检测方法等各种手段优化 pH 光纤化学传感器性能,使 pH 光纤化学传感器更好地适应于环境检测、生物工艺、临床化学、生物医学诊断等领域。

5.1 pH 敏感材料的进展

5.1.1 不同的 pH 指示剂

固定不同的酸碱指示剂,其传感器的 pH 检测范围是不同的。表 1 中列出了近年来选用不同酸碱指示剂制作的 pH 传感器所需要的响应时间和检测范围。

表 1 各种指示剂制备的 pH 光纤传感器性能的比较

Table 1 Comparison of the performance of the proposed fiber optic pH sensors with different indicators

Sensitive indicator	Response time /s	Detection range	Reference
NPIPA	180~780	7.0~12.0	[18]
CPIPA	180~780	8.0~12.0	[18]
Cresol red	116	9.0~13.0	[19]
Bromocresol green	100	2.0~8.0	[19]
Congo red	18	3.0~7.0	[19]
Neutral red	18	2.5~9.0	[12,20]

近年来,荧光指示剂受到广泛关注。Derinkuyu 等^[18]发现大多数荧光探针工作于中性或酸性的 pH 范围内,他们通过实验合成了两种不同结构的荧光席夫碱(CPIPA/NPIPA),并将它们固定在聚氯乙烯(PVC)基底上,制成的 pH 传感探针,其 pH 检测范围分别是 8.0~12.0 和 7.0~12.0,能够测量碱性较强溶液的 pH 值,避免了传统 pH 传感器存在的碱误差。NPIPA 的酸度常数 $P_{Ka}=8.80$,在检测气态、水环境溶解 CO_2 感应和生理样本方面有很大的应用前景。

5.1.2 不同材料的载体

20 世纪 90 年代,聚合物膜修饰电极以其电化学信号强、活性基团浓度高、稳定性和选择性好等优点逐渐应用到 pH 传感器方面。通过聚合作用制备的传导高分子聚合物薄膜作为载体固定有机染料,制备光纤 pH 传感器,可以增大 pH 光纤化学传感器的检测范围。Jin 等^[11]在室温下通过化学氧化反应制备聚苯胺膜作为传感器的敏感膜,聚苯胺是一种传导高分子膜,pH 检测范围可在 2.0~12.0。Hashemi 等^[20]在环氧活化琼脂糖膜中包埋中性红指示剂制备 pH 光纤传感器,具有较宽的 pH 检测范围 2~8.5。

近年来,人们发现水凝胶在水溶液中溶剂浓度和溶液 pH 值等变化时表现出很强的溶胀行为。采用适当的传感装置可以把水凝胶发生溶胀过程的体积变化转换成相应的电输出信号,通过检测电输出信号的改变来检测溶液的 pH 值。Triques 等^[21]利用水凝胶在溶液 pH 发生变化时产生的溶胀收缩效应,制备了 pH 传感器,用于间接测量管道的腐蚀情况。Gerlach 等^[13]将聚乙烯酸和聚丙烯酸混合(PVA/PAA),这种水凝胶的溶胀程度是与待测环境的 pH 相关的,在酸性溶液中最小,在碱性溶液中最大。附着在聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)基底上的水凝胶对水溶液中有机成分的浓度表现出敏感性。但这种传感器不宜用在检测 pH 值小于 3 和 pH 跨度很大的测量环境。Rovati 等^[22]利用溶胶凝胶技术制备有机-无机水凝胶(creamers)作为载体固定酸碱指示剂制成敏感膜,固定在纤芯直径为 1 mm 的塑料光纤上制作一次性 pH 传感器,该种传感器 pH 检测范围是 5~8,响应时间低于 2 s,可连续使用 2 天。

随着纳米技术的发展,纳米技术也开始应用到 pH 传感技术中^[23]。由于纳米颗粒自组装体具有独特的物理化学性质,因而其自组装技术一直备受关注。Gui 等^[24]用纳米颗粒自组装多层 PVP/MC/PDDA/PAA 薄膜作为基底固定酸碱指示剂,涂覆在光纤表面制成 pH 光纤传感器,响应时间低于 20 s。

5.2 光学检测方法的进展

随着光纤技术的发展,人们对光在光纤中的传播模式的研究也逐渐深入。由于部分 pH 光纤传感器是将光纤包层腐蚀掉替代以 pH 敏感膜制作而成的,人们开始研究溶液 pH 的变化对光纤中倏逝波、滤光模式、共振波长等的影响来检测溶液的 pH 值。另外,光纤光栅及薄芯光纤等在 pH 传感领域的应用,也推动了 pH 光纤传感技术的发展。

5.2.1 倏逝波检测

光在光纤中传播时,由于纤芯的折射率大于包层的折射率,当入射角大于临界角时,在纤芯与包层的界面会发生全反射。虽然入射光能量被全部反射回来,但在纤芯与包层界面附近的包层中存在一呈指数衰减的表面波,即倏逝波。孟瑜^[25]采用倏逝波检测方法,在腐蚀去掉包层的光纤纤芯表面涂覆一层 pH 敏感膜,制成 pH 光纤传感器的探针。当光通过该区域时,由于 pH 敏感膜的吸收,其能量会部分损失。溶液的 pH 变化会影响膜的吸收,倏逝波强度就会发生变化,因此可通过检测倏逝波能量的变化来检测溶液中的 pH 值。该传感器的 pH 值测量范围为 4.5~10.5,灵敏度高,响应时间短。Wu 等^[26]也是利用倏逝波检测方法,制成一种光纤 pH 化学传感器。他们在腐蚀掉包层的光纤纤芯表面涂覆 pH 敏感指示剂(溴甲酚绿和甲酚红)薄膜,放置在毛细玻璃管中,形成一个溶液流通池结构,如图 2 所示,通过对倏逝波光强进行检测,来检测溶液 pH 的变化。该 pH 传感器的 pH 检测范围分别是 2.0~8.0 和 9.0~13.0,响应时间分别为 100 s 和 116 s,具有较好的稳定性和重复性,但是实验中所使用的光电探测器的噪声影响着传感器测量结果的准确性。

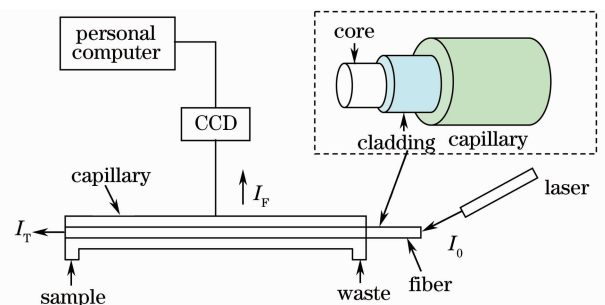


图 2 流通池结构 pH 光纤传感器

Fig. 2 Schematic diagram of the pH optical sensor with the structure of flow cell

5.2.2 等离子体共振

近来,关于镀膜光波导表面发生共振现象的研究越来越多,其中广为人知的是表面等离子体共振现象(SPR)^[27]。另外一种共振现象——损耗模共振现象(LMR)最近也成为人们研究的热点。光在光纤中传播时,当入射光的频率接近截止频率时,导波模的能量有相当大的一部分已转移到包层中,出现损耗模。如在裸光纤表面涂覆某材料薄膜,当薄膜的介电常数的实部是正,且在数量级上大于自身的虚部和光纤的介电常数时,满足共振条件时会出现损耗模共振现象(LMR)。与表面等离子体共振不同的是,损耗模共振既可观察 TM 偏振光,又可观察 TE 偏振光。近来,铜锡氧化物已经从理论上和实验上都证实了可用于利用损耗模共振实现传感目的^[28]。除了铜锡氧化物以外,一些聚合物薄膜也可以代替金属膜产生损耗模共振现象。Zamarreno 等^[29]在腐蚀掉包层的光纤上镀以聚合物(PAH 和 PAA)薄膜包层,利用聚合物 PAH 和 PAA 在酸碱环境下的溶胀收缩效应,当溶液的 pH 发生改变时,薄膜包层的结构也发生改变,损耗模的共振波长也会发生偏移,通过检测透射光强来检测溶液的 pH 值。该技术制备的 pH 光纤化学传感器灵敏度达到 pH 值变化 0.027 mm,精确度为 ± 0.0001 pH 值。

5.2.3 表面增强拉曼散射

自 Fleischmann 等发现吸附在粗糙的银电极上的吡啶分子能产生很强的拉曼散射以后,关于这种不同寻常的拉曼散射增强现象——表面增强拉曼散射(SERS)的研究越来越多,SERS 也被广泛应用于传感技术中^[30]。目前研究发现,在可见光激发条件下,贵金属银、金、铜的 SERS 增强能力较高,其中银的增强能力最强。马娟^[31]对纳米粒子薄膜生长机制及表面增强拉曼散射光纤 pH 传感器进行了研究,将高 SERS 活性银纳米粒子组装在光纤端面上,制备 SERS 活性光纤端面,再将 pH 敏感的 4-巯基吡啶(4-mpy)探针分子吸附到银纳米粒子上,设计制备了一种基于表面增强拉曼散射的光纤 pH 传感器。当光纤中传输光与高 SPER 活性银纳米粒子薄膜作用后,会产生可测量的拉曼散射信号,通过检测由于 pH 引起的拉曼散射信号的变化来检测溶液的 pH。该传感器的 pH 检测范围是 0.15~10,可重复使用 6 次,有望用于在线、原位和远距离酸性环境 pH 检测。

5.2.4 模式滤光检测

自 20 世纪末 Synovec 等^[32]提出模式滤光检测法以来,模式滤光检测技术在光纤传感方面得到了广泛应用。所谓模式滤光是指分析对象进入光纤包层引起光纤的纤芯包层界面的折射率增加,导致光纤内的部分传导光不满足传导条件而从光纤的包层中侧漏出来的光信号。与传统的检测方法相比,模式滤光检测是将光探测器放在光纤的侧面,获取光纤侧面产生的模式滤光信号,且具有很高的信噪比。利用模式滤光检测法的新型光纤传感器被广泛应用于各种有机分析物,其中包括芳族烃、乙醇、氨基酸、甲烷等,近来对于无机分析物的检测也开始受到关注。Wu 等^[26]分别固定溴甲酚绿和甲酚红两种指示剂,制备两种 pH 光纤传感器,进行对分析物中无机离子的检测。两种 pH 传感器的 pH 响应范围分别是 2.0~8.0 和 9.0~13.0,通过对钠、钾、铁、锰等多种无机离子的检测,发现在检测环境为 2.0~8.0 范围内,以溴甲酚绿为固定指示剂的 pH 光纤传感器检测到 Na^+ 和 Pb^+ 的干扰,有力地说明了 pH 光纤传感器也可以对无机离子进行检测。

5.2.5 模式耦合检测

自 20 世纪末长周期光纤光栅诞生以来,长周期光纤光栅在传感器领域得到广泛应用^[33]。光在栅区传播时,纤芯模会被耦合到前向传输的各阶包层模中,在透射谱中可表现为衰减峰,其透射波极易受到包层和周围介质的影响,因此在长周期光纤光栅包层表面涂覆 pH 敏感膜,可以通过检测透射谱中衰减峰位置的变化来检测溶液的 pH 值^[34]。早期,Elster^[35]就对基于长周期光纤光栅的 pH 腐蚀监测进行了研究。近年来,光纤光栅在 pH 监测领域也得到广泛应用。Corres 等^[36]用静电自组装技术将 PAA/PAH 聚合物涂覆在长周期光纤光栅的栅区包层表面,pH 检测范围是 4~7,他们还将铁蓝(PB)包埋在 PAA/PAH 聚合物薄膜中涂覆在光纤光栅包层表面进行对比实验,实验发现,包埋 PB 制成的 pH 传感器响应更迅速^[37]。

除了光纤光栅,薄芯光纤(TCF)也被用于设计制作 pH 传感器。Gu 等^[38]将一段 TCF 嵌入到普通单模光纤中,利用静电自组装技术在这一段 TCF 包层表面涂覆 PAA/PAH 的纳米材料,制作成 pH 传感器,结构如图 3 所示。该传感器的检测范围是 2.5~10.0,分辨率达 0.013pH 单位,而且对温度不敏感,具有很高的稳定性。

5.2.6 比色法

pH 光纤传感器在实际使用中易受到激发源波动、指示剂光褪色和检测器飘移等因素的影响^[39]。利用比色技术制作的 pH 传感器可以弥补外部环境和设备产生的影响,受到研究人员的青睐。Chen 等^[40]利用双色系统制备了比色 pH 光纤传感器,该传感器探针部分是以玻璃载片为载体,镀以包埋荧光指示剂的敏感膜,放置在双发光二极管系统中,一束波长为 465 nm 的 LED 光源用来激发荧光物质,另一束 660 nm 的红色 LED 光源作为参考光,用 CCD 图像传感器在输出端检测光信号,当待测溶液的 pH 发生变化时,输出光信号的颜色也发生改变。该传感器的 pH 检测范围为 1.0~7.7,选用红色的参考光可使检测光在整个检测范围内从红到绿明显地变化。该传感器的优势在于不需要进行复杂的数据处理,方便易读,可在黑暗条件下使用。

5.2.7 人工神经网络

人工神经网络是模拟人的神经网络行为特征,进行分布式并行信息处理的数学模型,具有自学习和自适应的能力,能通过预先提供的一批相互对应的输入-输出数据,分析两者之间的规律,最终根据这些规律,用新的输入数据来推算输出结果。因此,pH 光纤传感器可应用人工神经网络来预测溶液的 pH 值。Capel-Cuevas 等^[41]用 11 个固定了敏感指示剂(刚果红、结晶紫、靛蓝、甲基红、溴百里酚蓝、溴甲酚紫、二甲酚橙、酚红、百里酚蓝、甲酚紫、中性红)的敏感元件组成光纤 pH 传感器阵列,这 11 个敏感元件作为 11 个输入神经元与一个输出神经元和一个隐含层(介于输入层和输出层之间,神经网络使用者不可见)构成神经网络结构,输入色彩参数可通过程序进行预测,结构如图 4 所示。此种传感器的 pH 检测范围是 0~14。人造神经网络数据处理的方法在光纤 pH 传感器中的应用,使得 pH 光纤传感器的测量更精确,预测 pH 传感器的响应误差为 0.06pH 单位。

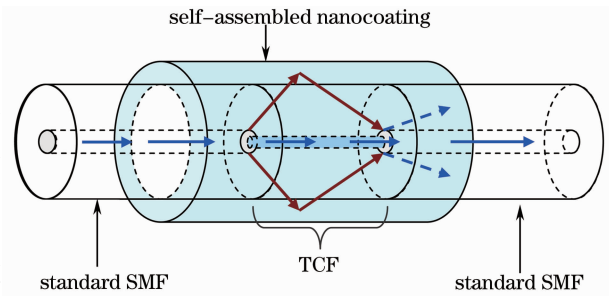


图 3 TCF 光纤 pH 传感器结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the pH sensor with TCF

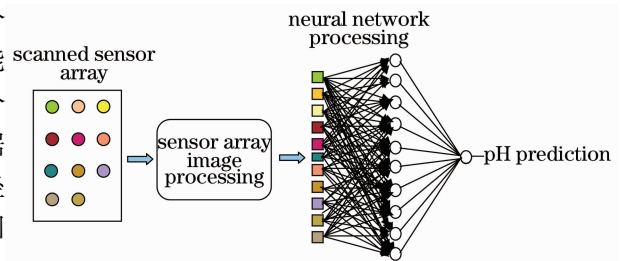


图 4 排列传感元件通过神经网络预测色彩过程

Fig. 4 Procedure for hue acquisition from the sensing elements in the array

6 总结与展望

近年来,国内外在 pH 光纤传感器研发领域取得了长足进展。pH 敏感膜的制备、pH 传感检测方法以及光谱处理方法等方面都涌现出新的成果。

研究人员利用不同材料制备敏感膜,固定不同的染料指示剂或用混合指示剂来提高传感器的响应时间、灵敏度、重复性、稳定性,并在此诸多方面有了很大的突破。高分子聚合物及水凝胶已被广泛应用于 pH 传感器制备中,越来越多的 pH 敏感指示剂如萘酰亚胺类、香豆素衍生物、席夫碱、含钆荧光物等荧光敏感物^[42]被用于制作 pH 光纤传感器的探针,这大大扩展了 pH 传感器的应用空间。

在 pH 传感检测方法方面,检测信号越来越多样化。人们不仅通过检测光纤中反射光、透射光强的变化来进行测量,还通过检测倏逝波、滤过波以及金属表面共振信号的变化来检测 pH。损耗模共振检测的提出,使得 pH 光纤化学传感器的测量精度和灵敏度有了更大的提高,此种检测方法将越来越受到研究人员的重视。光纤光栅在 pH 传感中的应用也会越来越多。表面增强拉曼散射在 pH 传感技术中的应用,预示着非线性光学现象也将会越来越多地受到 pH 传感研究人员的青睐。

在制备纳米尺寸的薄膜技术中,层层自组装技术可制得结构均一、厚度在纳米尺度可控的多层膜。将纳米材料层层自组装技术与光纤传感技术集合,通过组装对不同参数敏感的薄膜,有望在单根光纤上实现多参数光化学传感探测,有利于向多功能及集成化方向发展。长周期光纤光栅能提供多个传感点,可以实现光纤传感阵列或分布式检测,在 pH 光纤传感技术中有很好的应用前景。

根据大工业自动化微机控制及生物医学、临床化学等领域的需要,光纤 pH 传感器将向高精度、微型化、集成化、智能化方向发展,使得测量更方便、快捷。

参 考 文 献

- 1 Musa Ahmad, Harun Hamzah, Elya Sufliza Marsom. Development of an Hg (II) fiber-optic sensor for aqueous environmental monitoring[J]. *Talanta*, 1998, **47**(2): 275~283
- 2 Haley R. Kermis, Yordan Kostov, Peter Harms *et al.*. Dual excitation ratiometric fluorescent pH noninvasive bioprocess monitoring: development and application[J]. *Biotechnology Progress*, 2002, **18**(5): 1047~1053
- 3 T. H. Grove. Effect of reagent pH on determination of high-density lipoprotein cholesterol by precipitation with sodium phosphotungstate-magnesium[J]. *Clin. Chem.*, 1979, **25**: 560~564
- 4 F. Baldini, P. Bechi, S. Bracci *et al.*. In vivo optical-fibre pH sensor for gastro-oesophageal measurements[J]. *Sens. Actuators B*, 1995, **29**:164~168
- 5 Zhang Zhujun, Zhang Zhiqi. pH optrode as a new pH sensor[J]. *Chin. J. Anal. Lab.*, 1986, **7**(1): 59~64
章竹君, 张志琪. 新型 pH 敏感器件——pH 光极[J]. 分析实验室, 1986, **7**(1): 59~64
- 6 Cheng Guanglu. Research on response mechanism of glass electrodes—theory of electric double layer and dual-capacity[J]. *Chem. Sens.*, 1990, **10**(2): 1~10
程广禄. 玻璃电极响应机理的研究——双电层双电容理论[J]. 化学传感器, 1990, **10**(2): 1~10
- 7 Sun Yuqing. Analytical Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2003. 53~66
孙毓庆. 分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 53~66
- 8 Deng Qingying, Liu Lan, Deng Huimin. Course of Spectrum Analysis[M]. Beijing: Science Press, 2003. 1~26
邓芹英, 刘 岚, 邓慧敏. 波谱分析教程[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 1~26
- 9 Saying Dong, Ming Luo, Gangding Peng *et al.*. Broad range pH sensor based on sol-gel entrapped indicators on fibre optic [J]. *Sens. Actuators B*, 2008, **129**(1): 94~98
- 10 Fan Yue. Analytical Chemistry[M]. Beijing: Chinese Metrology Press, 2006. 77~132
范 跃. 分析化学[M]. 北京: 中国计量出版社, 2006. 77~132
- 11 Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan. An improved optical pH sensor based on polyaniline[J]. *Sens. Actuators B*, 2000, **71**(1-2): 118~122
- 12 Payman Hashemi, Razihe Afzari Zarjani. A wide range pH optical sensor with mixture of neutral red and thionin immobilized on an agarose film coated glass slide[J]. *Sens. Actuators B*, 2008, **135**(1): 112~115
- 13 Gerald Gerlach, Margarita Guenther, Joerg Sorber *et al.*. Chemical and pH sensors based on the swelling behavior of hydrogels[J]. *Sens. Actuators B*, 2005, **111-112**: 555~561
- 14 Ali A. Ensafi, A. Kazemzadeh. Optical pH sensor based on chemical modification of polymer film[J]. *Microchem. J.*, 1999, **63**(3): 381~388
- 15 Yao Shouzhu. Chemical and Biological Sensors[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 140~143
姚守拙. 化学与生物传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 140~143
- 16 Zuo Boli, Liu Guohong. Principle and Application of Chemical Sensors[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007. 10~17
左伯莉, 刘国宏. 化学传感器原理及应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007. 10~17
- 17 Jing Miao, Li Wei, Zhuang Zhixia *et al.*. Recent development and applications of optical and fiber-optic pH sensors[J]. *Chinese J. Sens. Actuators*, 2002, (3): 263~268
荆 淼, 李 伟, 庄峙夏等. 光纤化学 pH 传感技术的现状和进展[J]. 传感技术学报, 2002, (3): 263~268
- 18 Sibel Derinkuyu, Kadriye Ertekin, Ozlem Oter *et al.*. Fiber optic pH sensing with long wavelength excitable Schiff bases in the pH range of 7.0-12.0[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2007, **588**(1): 42~49
- 19 Luo Faliang, Liu Zhihong, Chen Tianlu. An optical chemical sensing membrane for the determination of pH[J]. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2005, **33**(4): 483~486
罗发亮, 刘志宏, 陈天禄. 用于 pH 测定的光化学敏感膜[J]. 分析化学, 2005, **33**(4): 483~486
- 20 P. Hashemi, R. A. Zarjani, M. M. Abolghasemi *et al.*. Agarose film coated glass slides for preparation of pH optical sensors[J]. *Sens. Actuators B*, 2007, **121**(2): 396~400
- 21 A. L. C. Triques, D. M. Gonzalaz, J. Gelnik *et al.*. Development of pH sensor for indirect evaluation of pipeline corrosion[J]. *Optical Fiber Sensors*, 2006, **94**:1~3
- 22 L. Rovati, P. Fabbri, Luca Ferrari *et al.*. Construction and evaluation of a disposable pH sensor based on a large core

- plastic optical fiber[J]. *Rev. Sci. Instrument*, 2011, **82**(2): 023106
- 23 Chu Fenghong, Cai Haiwen, Di Ronghui *et al.*. Applications of gold nanocomposite in optical and electronic sensor[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(11): 58~64
初凤红, 蔡海文, 翟荣辉 等. 纳米金在光学和电化学传感器中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2009, **46**(11): 58~64
- 24 Zhangliang Gui, Jinwen Qian, Mingjie Yin *et al.*. A novel fast response fiber-optic pH sensor based on nanoporous self-assembly multilayer films[J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**: 7754~7760
- 25 Meng Yu. Fiber Optic pH Sensor Based on Evanescent Wave Absorption[D]. Jilin: Jilin University, 2009. 25~36
孟 瑜. 基于倏逝波吸收的光纤 pH 传感器[D]. 吉林: 吉林大学, 2009. 25~36
- 26 Suozhu Wu, Wenping Cheng, Yan Qiu *et al.*. Fiber optic pH sensor based on mode-filtered light detection[J]. *Sens. Actuators B*, 2010, **144**(1): 255~259
- 27 A. Kobori, S. Horie, H. Sude *et al.*. The SPR sensor detecting cytosine-cytosine mismatches[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(2): 557~562
- 28 M. Hernaez, I. D. Villar, C. R. Zamarreno *et al.*. Optical fiber refractometers based on lossy mode resonances supported by TiO₂ coatings[J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(20): 3980~3985
- 29 C. R. Zamarreno, M. Hernaez, I. Del Villar *et al.*. Optical fiber pH sensor based on lossy-mode resonances by means of thin polymeric coatings[J]. *Sens. Actuators B*, 2010, **155**(1): 290~297
- 30 Liu Renming, Zi Xingfa, Wu Yanchun *et al.*. Studies and preparation of surface enhanced Raman scattering substrate of two-dimensional silver nanofilms[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(10): 2657~2661
刘仁明, 自兴发, 武延春 等. 二维纳米结构银膜表面增强拉曼散射基底的制备与研究[J]. 中国激光, 2009, **36**(10): 2657~2661
- 31 Ma Juan. Investigations on the Mechanism of Nanoparticle Film Growth and SERS-based Optical Fiber pH Sensor[D]. Hunan: Hunan University, 2010. 29~41
马 娟. 纳米粒子薄膜生长机制及光纤 SERS-pH 传感器的研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2010. 29~41
- 32 R. E. Synovec, A. W. Sulya, L. W. Burgess *et al.*. Fiber optic based mode filter light detection for small volume chemical analysis[J]. *Anal. Chem.*, 1995, **67**(3): 473~481
- 33 Luo Tao, Gu Zhengtian. Progress of biological and chemical sensors based on long period grating in photonic crystal fiber [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*. 2009, **46**(11): 34~40
罗 涛, 顾铮无. 光子晶体光纤光栅在生物和化学传感器领域研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2009, **46**(11): 34~40
- 34 Qian Jingren. Coupled-mode theory and its application to fiber optics[J]. *Acta Optica Sinica.*, 2009, **29**(5): 1188~1192
钱景仁. 耦合模理论及其在光纤光学中的应用[J]. 光学学报, 2009, **29**(5): 1188~1192
- 35 Jennifer L. Elster. Long Period Grating-Based pH Sensors for Corrosion Monitoring[D]. Blacksburg, Virginia: Virginia Tech, 1999. 47~59
- 36 J. M. Corres, I. del Villar, I. R. Matias *et al.*. Fiber-optic pH-sensors in long-period fiber gratings using electrostatic self-assembly[J]. *Opt. Lett.*, 2007, **32**(1): 29~31
- 37 J. M. Corres, I. R. Matias, I. del Villar *et al.*. Design of pH sensors in long-period fiber gratings using polymeric nanocoatings[J]. *IEEE Sens. J.* 2007, **7**(31): 455~463
- 38 B. Gu, M. Yin, A. P. Zhang *et al.*. Low-cost high-performance fiber-optic pH sensor based on thin-core fiber modal interferometer[J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(25): 22290~22302
- 39 D. Wencel, B. D. MacCraith, C. McDonagh. High performance optical ratiometric sol-gel-based pH sensor[J]. *Sens. Actuators B*, 2009, **139**(1): 208~213
- 40 H. Chen, X. Wang, X. Song *et al.*. Colorimetric optical pH sensor production using a dual-color system[J]. *Sens. Actuators B*, 2010, **146**(1): 278~282
- 41 S. Capel-Cuevas, M. P. Cuellar, I. de Orbe-Paya *et al.*. Full-range optical pH sensor array based on neural networks[J]. *Microchem. J.* 2011, **97**(2): 225~233
- 42 Xue Lina, Wang Juanjuan, Fei Qiang. Recent development of research on fluorescence probe molecules for optical pH sensor[J]. *Anal. Instrument*, 2010, (5): 11~17
薛丽娜, 王娟娟, 费 强. 光纤 pH 传感器用荧光探针分子研究近况[J]. 分析仪器, 2010, (5): 11~17