

## pH 敏感功能聚合物的研究

郭良洽, 谢增鸿\*, 林旭聪, 郑向华, 张茂生, 陈国南

福州大学食品安全与环境监测研究所, 福建 福州 350002

**摘要** 以荧光染料曙红为 pH 指示剂、甲基丙烯酸为单体、双甲基丙烯酸一缩二乙二醇酯为交联剂、庚烷为致孔剂, 利用高分子聚合技术合成了 pH 敏感功能聚合物。考察制备 pH 敏感功能聚合物的影响因素条件及其 pH 响应行为。曙红染料在聚合物介质中由于极性的减弱, 其最大荧光发射波长较在水溶液中红移, 表观解离常数增大, 对 pH 的响应区间向酸性方向移动。在最佳实验条件下, pH 敏感功能聚合物对 pH 的响应范围为 0~3.0, 并且具有较好的可逆性和重现性。

**主题词** pH; 功能聚合物

**中图分类号:** O657.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)08-1483-04

### 引言

pH 测量与现代工业、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。自从 1980 年 Peterson 等<sup>[1]</sup>发表的第一个用于测定 pH 的光纤化学传感器以来, 光纤化学传感器成为分析科学领域中一个蓬勃发展的研究领域。pH 传感探头通常是将 pH 敏感指示剂通过各种物理或化学的方法固定在各种支持体材料如离子交换树脂<sup>[2]</sup>, 醋酸纤维素<sup>[3, 4]</sup>, 聚丙烯酰胺<sup>[5]</sup>, 聚吡咯<sup>[6]</sup>, 溶胶-凝胶<sup>[7, 8]</sup>和 PVC<sup>[9-11]</sup>等中。将指示剂共价结合在传感膜上是一种比较有效的固定方法, 这种方法所制备的敏感膜中的指示剂不容易泄漏。但是作为光纤传感探头的光纤与敏感膜试剂相结合问题仍然有些问题需要解决, 比如敏感膜容易磨损进而影响传感探头的使用寿命。

为了避免敏感膜的磨损而影响传感探头的使用寿命, 人们尝试了一种多孔光纤材料作为传感探头。多孔玻璃光纤就是其中的一种材料。通过加热, 使一小段硼硅玻璃进行相分离, 一个为富硅相一个富硼相放入酸溶液中进行腐蚀, 富硼相浸出, 得到相互交联硅氧骨架的多孔玻璃光纤, 通过将多孔玻璃光纤浸在指示剂溶液中吸附指示剂而制得光纤传感探头。这种多孔玻璃光纤作为传感探头的传感器已经应用于氨<sup>[12]</sup>、湿度<sup>[13]</sup>、pH<sup>[14, 15]</sup>等的测定。但是这种多孔玻璃光纤在制作上比较复杂, 并且在使用过程中容易损坏。Zhou<sup>[16]</sup>和我们的前期研究工作<sup>[17, 18]</sup>提出了一种聚合物形式存在的多孔塑料光纤, 这种多孔塑料光纤具有多孔玻璃光纤无法比拟

的优点, 如制备灵活、有较强的抗冲击和抗振动能力、较大的数值孔径、容易加工和耦合连接。

本文中, 我们以荧光染料曙红为指示剂, 甲基丙烯酸为单体, 双甲基丙烯酸一缩二乙二醇酯为交联剂, 庚烷为致孔剂, 利用高分子聚合技术合成 pH 敏感功能聚合物, 并考察其 pH 响应特性。结果表明这种 pH 敏感功能聚合物的 pH 值在 0~3.0 范围内, 对 pH 有较好的响应。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸(化学纯, 中国医药集团上海化学试剂有限公司), 甲基丙烯酸甲酯(分析纯, 上海五联化工厂), 双甲基丙烯酸二乙二醇酯(分析纯, Sigma 公司), 曙红(分析纯, 上海化学试剂站分装厂), 庚烷(化学纯, 中山市石岐化工厂), 偶氮二异丁氰(化学纯, 上海试剂四厂)。pH 缓冲溶液经过 pH S-2 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)校正。其他试剂均为分析纯, 所有实验用水为二次蒸馏水。

pH 敏感功能聚合物的测试在 970CRT 荧光分光光度计(上海分析仪器总产)上进行。

#### 1.2 pH 敏感功能聚合材料的制备

在聚合之前先除去甲基丙烯酸和双甲基丙烯酸二乙二醇酯中的阻聚剂。将甲基丙烯酸(作为单体, 含有一定量的引发剂偶氮二异丁氰)、双甲基丙烯酸一缩二乙二醇酯(作为交联剂)、曙红的乙醇溶液和庚烷(作为致孔剂)按一定比例混合形成聚合储备液, 用 QL-901 型旋涡混合器(江苏海门市麒

收稿日期: 2004-12-28, 修订日期: 2005-05-18

基金项目: 福建省自然科学基金(E0310014, D0310010, D0410010), “863”计划(2002AA639140)和福建省教育厅科研项目(JB03010)资助

作者简介: 郭良洽, 1975 年生, 福州大学食品安全与环境监测研究所讲师 \* 通讯联系人

麟医用仪器厂)均匀混合 2~3 min,再通入氮气持续 4~5 min 以除去聚合储备液中的溶解氧。将聚合储备液吸入长 15 cm,直径 1 000  $\mu\text{m}$  的玻璃毛细管中,用玻璃胶密封住玻璃毛细管的两端。待玻璃胶已经凝固,将玻璃毛细管放入温度为 41  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中加热 48 h 聚合,形成透明聚合物后再将温度提高至 85~90  $^{\circ}\text{C}$  加热 3 h,使聚合反应完全,形成均一透明的塑料光纤。从毛细管中取出聚合物,放入丙酮溶液中以除去致孔剂和多余的指示剂。由于功能聚合物中含有亲水基团—COOH,所以其具有一定的亲水性。

### 1.3 测定方法

把 pH 敏感功能聚合物用自制的装置(图 1)固定于比色皿中,将其放入荧光分光光度计的样品室中,在激发波长为 500 nm 的条件下测其在不同 pH 缓冲溶液中的荧光强度。

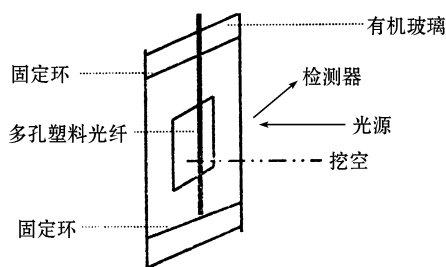


Fig. 1 Setup of the pH sensitive polymer

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合温度和引发剂的影响

功能聚合物的合成速度与聚合温度以及引发剂的含量有关,当聚合温度过低或引发剂的含量太少时,单体和交联剂将无法进行聚合。当温度太高或引发剂过量时,聚合速度加快,导致聚合物分子的链长较短、聚合物分子量变小,聚合物变为白色不透明而严重影响传光性能。本实验选择引发剂在单体中浓度为 0.013  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,初始聚合温度 41~43  $^{\circ}\text{C}$  为最佳聚合条件。

### 2.2 单体和交联剂比例

如果在聚合储备液中没有交联剂,聚合物不能形成交联的结构而无法包埋指示剂,pH 功能聚合物在水溶液中会发生严重的溶胀,造成 pH 指示剂染料产生泄漏。图 2 为单体与交联剂配比不同的 pH 敏感功能聚合物对 pH 的响应曲线。当聚合物储备液中的交联剂增加,pH 敏感功能聚合物内部的交联结构增加,憎水性能的增强,对水溶液中的 pH 响应灵敏度降低,响应时间延长。当聚合储备液中交联剂与单体的体积比例达到 1:1 时,pH 敏感功能材料在溶液中对 pH 基本上不响应。综合考虑灵敏度和响应时间,单体与交联剂的体积比为 3:1 时为最佳的实验配比。即聚合储备液中含甲基丙烯酸为 0.30 mL,双甲基丙烯酸二乙二醇酯为 0.10 mL。

### 2.3 致孔剂

在实验中采用惰性溶剂庚烷为致孔剂,由于在聚合物生成过程中惰性溶剂不参与化学反应,在聚合完成后通过萃取

的方法把惰性溶剂从聚合物中萃取出来,使聚合物形成相互交联的空洞结构,有利于被分析物质扩散进入聚合物的内部与指示剂反应,从而缩短响应平衡的时间。这一点在实验中得到了证实,在聚合储备液中没有加入惰性溶剂时所形成的聚合物的响应时间比在聚合储备液中加入惰性溶剂所形成的聚合物的响应时间长得多。pH 功能聚合物的响应时间随致孔剂的增加而缩短。但是,当致孔剂的量超过一定程度时会引起聚合物中的指示剂发生泄漏,并且由于聚合物中空洞的增大,使得光在聚合物中发生散射而影响功能聚合物的传光性能,甚至导致聚合物光纤变得不透明。实验表明当庚烷为 0.20 mL 时,pH 功能聚合物具有较好的响应性能。

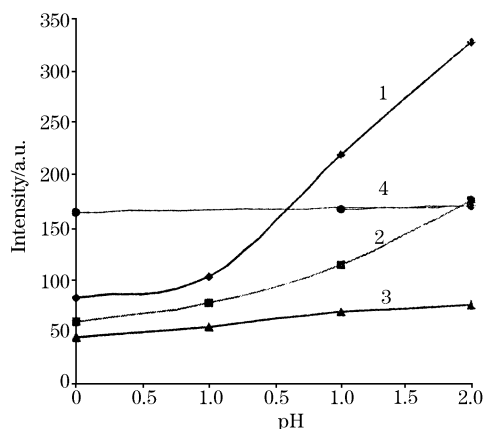


Fig. 2 pH response curves of pH sensitive polymer of different proportion of monomer and cross-linking reagent

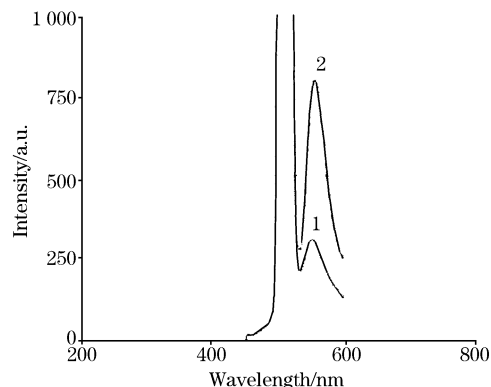
Proportion of monomer and cross-linking reagent( $\varphi$ )  
1: 35:5; 2: 30:10; 3: 25:15; 4: 20:20

### 2.4 指示剂量的影响

实验表明,当随着聚合储备液中指示剂(浓度为:0.651  $\times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )量的增大,pH 功能聚合物的荧光强度逐渐增大,响应灵敏度提高;当指示剂的量增大到一定程度时,pH 功能聚合物的荧光强度不再增加。本实验选择曙红乙醇溶液为 0.30 mL 为最佳。

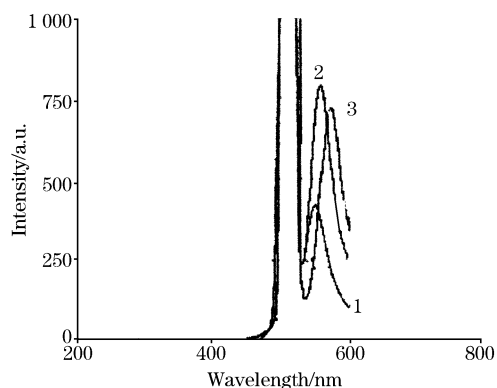
### 2.5 荧光光谱

图 3 为 pH 敏感功能聚合物在 pH 1.0 和 pH 3.0 缓冲溶液中的荧光光谱图(光谱图中荧光发射峰左边的曲线为激发光的散射峰)。从图 3 可以看出,pH 敏感功能聚合物的荧光强度随着缓冲溶液 pH 的增加而增大。在激发波长 500 nm 激发下,曙红染料在 pH 敏感功能聚合物中的最大荧光波长为 552 nm,较之在水溶液介质中的最大荧光发射波长 549 nm 红移了 3 nm。将甲基丙烯酸用甲基丙烯酸甲酯代替,在相同的条件下制备聚合物,同样在 pH 3.0 的缓冲溶液中进行荧光光谱测定。实验发现曙红染料在以甲基丙烯酸甲酯为单体的聚合物中的最大发射波长则红移至 566 nm(如图 4 所示)。以甲基丙烯酸甲酯为单体的聚合物、以甲基丙烯酸甲酯为单体的聚合物和水三者的极性关系如下:水 > 以甲基丙烯酸甲酯为单体的聚合物 > 以甲基丙烯酸为单体的聚合物,说明随着介质极性的减弱,曙红染料的最大荧光发射波长发生红移。



**Fig. 3** Fluorescence spectra of pH sensitive polymer in different pH solutions

1: pH 1.0; 2: pH 3.0

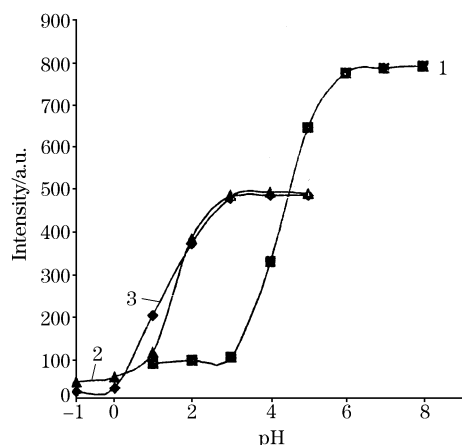


**Fig. 4** Fluorescence spectra of eosin dye in different media

1: Water; 2: Polymer of methacrylic acid as monomer  
3: Polymer of methyl methacrylate as monomer

## 2.6 pH 响应曲线

图 5 分别为曙红染料在水溶液中、以甲基丙烯酸甲酯为单体的功能聚合物中、以甲基丙烯酸为单体的功能聚合物中的 pH 响应曲线, 在相同的激发波长 500 nm 下, 曙红染料对 pH 的响应区间在 pH 3.0~6.0, 而在以甲基丙烯酸甲酯为



**Fig. 5** pH response curves of eosin dye in different media

1: Water; 2: Polymer of methyl methacrylic acid as monomer  
3: Polymer of methacrylic acid as monomer

单体的功能聚合物和以甲基丙烯酸为单体的功能聚合物中其对 pH 的响应区间为 pH 0~3.0。

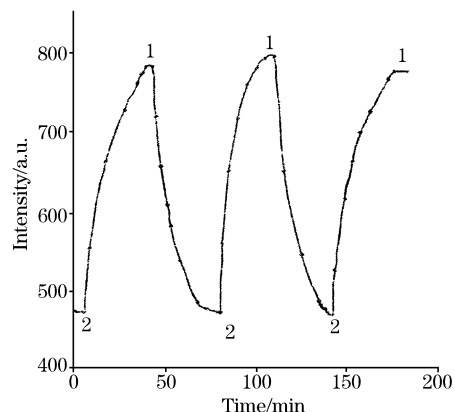
表观  $pK_a$  根据下一方程计算

$$pK_a = pH_s - \log(I_{acid} - I_s) / (I_s - I_{base})$$

式中  $I_s$  为在给定的 pH 下传感膜的荧光强度,  $I_{acid}$ ,  $I_{base}$  分别为指示剂全部以酸性、碱性形式存在的荧光强度,  $pH_s$  为样品 pH 值。根据曙红的 pH 响应曲线, 可以得到曙红染料在 pH 缓冲溶液中的表观  $pK_a$  为 4.42, 在以甲基丙烯酸甲酯为单体的功能聚合材料中的表观  $pK_a$  为 1.51, 在以甲基丙烯酸为单体的功能聚合材料中的表观  $pK_a$  为 1.53。结果表明, 由于介质的极性降低, 曙红染料的解离平衡常数逐渐增大, 对 pH 的响应区间向酸性方向移动。因此可以通过改变曙红染料的介质环境而改变其 pH 响应范围。

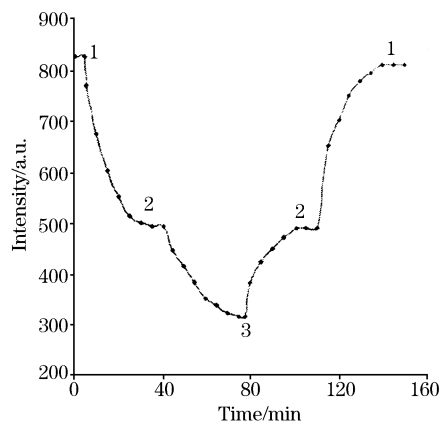
## 2.7 重现性与可逆性

将以甲基丙烯酸为单体的 pH 敏感功能聚合物交替放入 pH 2.00 和 3.00 的缓冲溶液中, 对其荧光强度进行时间扫描测定, 重复测定 3 次(如图 6 所示), 在两种 pH 缓冲溶液中其荧光强度的测定标准偏差分别为 0.3%, 1.1%, 结果表明以甲基丙烯酸为单体的 pH 敏感功能聚合物对 pH 的响应具有较好的重现性和稳定性。图 7 为 pH 敏感功能聚合物依



**Fig. 6** Response curves of pH sensitive polymer of methacrylic acid as monomer in pH 2.0 and pH 3.0 buffer solutions

1: pH 3.0; 2: pH 2.0



**Fig. 7** Response curves of pH sensitive polymer of methacrylic acid as monomer in different buffer solutions

1: pH 3.0; 2: pH 2.0; 3: pH 1.0

次在 pH 3.00, pH 2.00, pH 1.00 缓冲溶液中响应曲线。实验表明以甲基丙烯酸为单体的 pH 敏感功能聚合物对 pH 的响应具有较好的可逆性。

## 2.8 泄漏测试

敏感指示剂在敏感功能聚合物中的固定程度决定敏感试剂的负载量和泄漏程度,直接影响 pH 敏感功能聚合物的传感性能。取两根一定长度的以甲基丙烯酸为单体的敏感功能聚合物,将其浸泡在 pH 1.00 和 pH 3.00 缓冲溶液中,经过 96 h 后,按照工作曲线相同条件下,检测不到浸泡缓冲溶液的荧光信号,表明在测量区间内该 pH 敏感功能聚合物中指

示剂的泄漏程度可以忽略不计,对 pH 测量结果不造成影响。但是,如果将其浸泡在碱性的 pH 缓冲溶液(pH 13.0)中,实验发现,在浸泡开始阶段,由于功能聚合物中含有亲水基团—COOH,能与 OH<sup>-</sup> 发生反应,使得 pH 敏感功能聚合物发生溶胀,引起曙红染料产生泄漏,当聚合物溶胀完全,曙红染料的泄漏速度加快,直至泄漏趋于完全。结果表明,由于曙红染料通过包埋作用固定于聚合物,其固定化程度与聚合物的溶胀程度有关,要使曙红染料泄漏减小,必须降低聚合物在溶液中的溶胀程度。

## 参 考 文 献

- [1] Peterson J I, Goldstein S R, Fitzgerald R V, et al. *Anal. Chem.*, 1980, 52: 864.
- [2] Serra G, Schirone A, Boniforti R. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 232: 337.
- [3] Kostov Y, Tzonkov S, Yotova L, *Analyst*, 1993, 118: 987.
- [4] Safavi A, Abdollahi H. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 367: 167.
- [5] CHEN Wei, ZHANG Zhu-jun, LI Jian-zhong(陈 玮, 章竹君, 李建中). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, 19(1): 35.
- [6] Marcos S D, Wolfbeis O S. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 334: 149.
- [7] Lin J, Liu D. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 408: 49.
- [8] CHEN Xi, DAI Yuan-jing, LI Wei, et al(陈 曦, 戴媛静, 李 伟, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(1): 96.
- [9] Guo L Q, Nie Q Y, Xie Z H, et al. *Chem. Res. in Chinese Universities*, 2002, 18(1): 8.
- [10] GUO Liang-qia, NIE Qiu-yan, XIE Zeng-hong, et al(郭良洽, 聂秋艳, 谢增鸿, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(6): 1210.
- [11] XIE Zeng-hong, GUO Liang-qia, LIN Xu-cong, et al(谢增鸿, 郭良洽, 林旭聪, 等). *Chinese J. Appl. Chem. (应用化学)*, 2003, 20(8): 800.
- [12] Shahriari M R, Zhou Q, Sigel G H, et al. *Optics Letters*, 1988, 13(5): 407.
- [13] Zhou Q, Shahriari M R, Kritz D, et al. *Anal. Chem.*, 1988, 60: 2317.
- [14] Fuh M R S, Burgess L W, Hirschfeld T, et al. *Analyst*, 1987, 112: 1159.
- [15] Baldini F, Bracci S, Cosi F, et al. *Applied Spectroscopy*, 1994, 48(5): 549.
- [16] Zhou Q, Kritz D, Bonnell L, et al. *Applied Optics*, 1989, 28(11): 2022.
- [17] XIE Zeng-hong, GUO Liang-qia, LIN Xu-cong, et al(谢增鸿, 郭良洽, 林旭聪, 等). *Chinese J. Envi. Chem. (环境化学)*, 2003, 22(3): 289.
- [18] Xie Z H, Guo L Q, Zheng X H, et al. *Sensors and Actuators B*, 2005, 104(2): 173.

## Study of the pH Sensitive Polymer

GUO Liang-qia, XIE Zeng-hong\*, LIN Xu-cong, ZHENG Xiang-hua, ZHANG Mao-sheng, CHEN Guo-nan  
Institute of Food Safety and Environment Monitoring, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

**Abstract** A pH sensitive polymer was prepared by copolymerization of methacrylic acid as monomer, diethylene glycol dimethacrylate as cross-linking reagent, heptane as porogen, and fluorescent dye eosin as indicator. The factors of influence on the preparation, and the character of the pH sensitive polymer for pH were studied. The maximal emission wavelength of eosin was red shifted in the polymer than in solution, the apparent  $K_a$  largened, and the dissociation equilibrium of indicator was shifted to acidity direction, because the polarity of polymer diminished. Under the optimal condition, the calibration curve of the pH sensitive polymer covered the range of pH 0-3.0 with good reproduction and reversibility.

**Keywords** pH; Functional polymer

\* Corresponding author

(Received Dec. 28, 2004; accepted May 18, 2005)