

基于染料吸收的光导纤维 SO₂ 传感器

张志琪 章竹君*

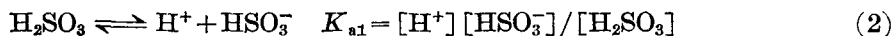
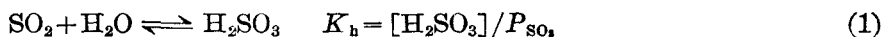
(陕西师范大学化学系, 西安)

建立于气液两相平衡的气敏电极已为人们所熟知. 近年来研究了气液两相平衡的光纤化学传感器. 作者之一曾报道了 CO₂ 荧光传感器^[1]. 本文在文献 [2] 基础上对基于染料吸收的光纤 SO₂ 传感器进行了探讨性的研究.

光纤 SO₂ 传感器在其结构上与气敏电极相似, 所不同是采用感应膜光信号变化的特征而不用指示电极进行测定. 由于测定方法不同才使它具有光纤化学传感器的特殊优点^[3].

理 论

二氧化硫传感器的结构如图 1 所示. 当传感器与含有 SO₂ 的样品接触时, SO₂ 将透过硅橡胶膜进入内充液, 直至传感器内外分压 (P_{SO_2}) 相等. 有下述平衡



式中 K_h 为 Henry 定律常数, K_{a1} 为 H_2SO_3 的一级解离常数.

试液中各种存在形式的亚硫酸总浓度 (以 $[\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)}$ 表示) 和 P_{SO_2} 的关系可表示为

$$[\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)} = K_d \cdot P_{\text{SO}_2} \quad (3)$$

将式 (1)、(2)、(3) 合并得:

$$[\text{H}^+] = K_{a1} K_h \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)} / K_d \cdot [\text{HSO}_3^-] \quad (4)$$

内充液中 HSO_3^- 浓度显著高于 H_2SO_3 离解产生的 HSO_3^- , 故可视为恒定. 在一定实验条件下 K_{a1} 、 K_h 、 K_d 均为常数. 因此内充液中的 pH 值就仅仅决定于试液中各种亚硫酸形式的总浓度.

$$[\text{H}^+] = K \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)} \quad (5)$$

式中 $K = K_{a1} \cdot K_h / K_d \cdot [\text{HSO}_3^-]$.

根据前述理论^[2], 碱式染料吸收波长 λ 上的透光强度 I 与试液中 $[\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)}$ 的关系可表示为:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon T L K_a / (K_a + K [\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)})} \quad (6)$$

$$\text{或 } \log I = \log I_0 - \varepsilon T L K_a / (K_a + K [\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)}) \quad (7)$$

式中 I_0 为 λ 的入射光强度, ε 为感应于 pH 的染料的碱式摩尔消光系数, T 为 pH 感应膜上染料摩尔数, K_a 为染料酸解离常数, L 为入射光透过试剂层的有效光程.

对于一特定传感器而言, ε , T , K_a 和 L 为常数, 实验条件一旦确定, K , I_0 不变, 任一浓

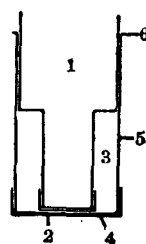


图 1 光纤 SO₂ 传感器示意图

- 1—光导纤维;
- 2—pH 感应膜;
- 3—亚硫酸氢钠的内充液;
- 4—硅橡胶膜;
- 5—玻璃套管;
- 6—封圈

度的 $[\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)}$ 试液都有对应的光信号强度. 根据光信号强度的大小就可以进行试液中 $[\text{H}_2\text{SO}_3]_{(s)}$ 的测定.

实 验

装置 去掉前述装置^[2]中的密闭样品室, 在传感器探头上方装一橡皮塞用以封盖样品池 (20 mL 烧杯). 池底外部粘有铝箔, 起反射镜的作用. 测量时用黑布将样品池包住以隔离环境光的影响.

试剂 SO_2 标准溶液: 称取分析纯亚硫酸钠用 5% (v/v) 甘油配成浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的储备液, 使用时用 1% (v/v) 甘油溶液稀释至适当浓度; 传感器内充液分别为 10^{-3} 、 10^{-2} 和 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 亚硫酸氢钠溶液; SO_2 气体释放液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液; 溴酚蓝、溴甲酚绿 pH 感应膜制法见文献[2]. 上述溶液均用去离子水, 并经通氮除氧处理.

SO_2 浓度的测量 在样品池中加入 8 mL 水, 2 mL SO_2 释放液, 插入 SO_2 传感器, 用橡皮塞将烧杯盖严. 然后将微量注射器从橡皮塞上穿过加入 $100 \mu\text{L}$ SO_2 标准溶液. 测量一定波长的光信号强度. pH 感应膜为溴酚蓝时选用 624 nm, 为溴甲酚绿膜时选用 600 nm.

结果与讨论

传感器对 SO_2 的响应

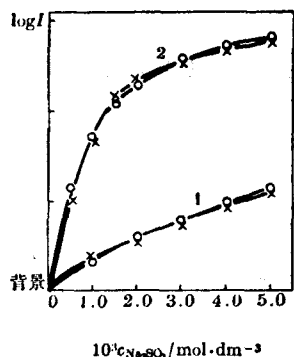


图2 光纤 SO_2 传感器响应结果
1— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaHSO}_3$ 内充液;
2— $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaHSO}_3$ 内充液;
○—从式(7)计算的理论曲线;
×—实验结果;
溴酚蓝化离子交换膜作 pH
感应膜; $\lambda = 624 \text{ nm}$

图2分别示出了以固定化溴酚蓝离子交换膜 ($\text{pK}_a = 2.9$) 作 pH 感应膜, 从式(7)计算的理论曲线和传感器实验结果吻合. 内充液中亚硫酸氢钠浓度高时, 对较高浓度的 SO_2 响应较好; 亚硫酸氢钠浓度低时, 对较低浓度的 SO_2 响应也较好. 因此在测量不同浓度的 SO_2 时应采用不同浓度的亚硫酸氢钠作内充液.

pH 感应膜对 SO_2 传感器的响应范围也有很大影响. 当内充液亚硫酸氢钠浓度低至 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, pH 值较高, 微小的 pH 变化不能引起溴酚蓝膜上光信号的变化, 因而也就不能很好地对 SO_2 浓度作出响应. 若改用 $\text{pK}_a = 4.4$ 的溴甲酚绿膜作感应膜, 便可反映出内充液中 pH 值随较稀浓度 SO_2 变化的情况.

响应时间 SO_2 的响应时间为 2—5 min, 它受透气膜种类及厚度、pH 感应膜与透气膜间的内充液薄层厚度、pH 感应膜对 pH 的响应时间以及试液搅拌与否等因素的影响.

0.025 mm 厚度的聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯等微孔膜及硅橡胶膜 (均为美国 Durafilm 公司产品) 都可使用. 微孔膜对 SO_2 的 DK 值 (气体在膜中的扩散系数 D 及气体在膜与水相中分配系数 K 的乘积) 虽然很大, 但其表面静电很难消除, 这就降低于 SO_2 向膜内的扩散速度并增大了记忆效应. 在均相膜中, 硅橡胶膜对 SO_2 的 DK 值较大, 且能降低渗透效应, 表面静电也容易除去 (事先用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ EDTA}$ 煮沸 10 min, 用蒸馏水洗净备用), 因而有最快的响应速度. 二膜之间的内充液薄层厚度愈薄, 传感器响应愈快.

温度的影响 温度增高, SO_2 扩散速度增大, 响应时间缩短. 由于 pH 膜在常温和膜材料允许的高温下都有很好的传感, 光纤传感器与电传感器不同, 可在 0—100°C 范围内使用.

内充液中甘油的影响 在内充液中加入 1% (v/v) 甘油作抑制剂, 可以防止亚硫酸氢钠被空气氧化, 且不影响光纤传感器对 SO_2 的响应.

干扰 亚硫酸比碳酸和氢硫酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值小得多, 因此 CO_2 和 H_2S 不影响 SO_2 的测定. 干扰气体主要是氧化氮, 在试液中可加入氨基磺酸消除. 乙酸和氢氟酸也干扰测定, 使结果偏高, 但在大气及一般水样中并不常见.

参 考 文 献

- [1] Zhang, Z. -J.; Seitz, W. R., *Anal. Chim. Acta*, **1984**, 160, 305.
- [2] 张志琪, 章竹君, 化学学报, **1987**, 45, 239.
- [3] Seitz, W. R., *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 16A.

Sulfur Dioxide Optic Sensor Based on Absorption of Immobilized Dye

Zhang Zhi-Qi Zhang Zhu-Jun*

(Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xian)

Abstract

A sulfur dioxide fiber optic sensor has been prepared. It consists of combination of a pH optic sensor based on absorption of immobilized dye and a piece of silicone rubber membrane with a reservoir of bisulfite solution. When sulfur dioxide diffuses across the membrane, the pH of internal bisulfite solution is changed. The observed pH change is a measure of the total sulfur dioxide in the sample. Agreement between theory and experiment is excellent. The response range depends on the concentration of bisulfite in internal solution and the pH range which can be responded with the pH optic sensor.