

聚丙烯酸钠薄膜/ K^+ 交换玻璃光波导元件的研制 及其对苯乙烯蒸气的气敏性研究*

阿斯娅·克里木^{1**} 米日古力·莫合买提² 阿布力孜·伊米提²

(1. 新疆师范大学化学化工学院, 乌鲁木齐, 830054; 2. 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐, 830046)

摘 要 采用低分子量聚丙烯酸钠作为敏感试剂,通过旋转涂胶法固定在钾离子交换玻璃光波导表面做成纳米级的薄膜,研制了低分子量聚丙烯酸钠薄膜/ K^+ 离子交换玻璃光波导气敏元件. 将该气敏元件固定在光波导气体检测系统中,对挥发性有机物蒸气进行检测. 结果表明,室温下该气敏元件对苯乙烯蒸气具有较高的选择性响应,响应和恢复速度快(分别为6 s和42 s). 该气敏元件还具有容易制作、稳定性好、可以重复使用等优点.

关键词 光波导气敏元件, 聚丙烯酸钠薄膜, 苯乙烯蒸气.

苯乙烯(styrene)是一种反应活性很高、具有刺激性臭味的芳香族烯烃. 1996年,世界卫生组织(WHO)国际癌症研究小组已证实苯乙烯具有致癌作用. 呼吸苯乙烯蒸气会使人产生淋巴瘤、造血系统瘤和非瘤疾病,尤其是中枢神经系统的疾病,后者具有潜伏性. 如果长期呼吸苯乙烯蒸气,其在人体内的剂量积累,导致其危险性更大^[1]. 因此,苯乙烯在大气环境中的存在应该引起我们的高度重视. 目前测定苯乙烯的主要方法有气相色谱法^[2-3],但这种测定方法需要大型仪器,不便于现场和在线检测. 因此,研究开发操作简单、使用方便的苯乙烯检测装置具有重要的现实意义. 光波导(Optical Waveguide,简称OWG)传感器具有灵敏度高、体积小、抗电磁干扰、便于集成等优点^[4-7],在化学、生物传感器等领域的应用研究引起了关注^[8-15]. 在光波导化学传感器的研制中,筛选对某一被测物质具有选择性响应的敏感试剂是最关键的.

在本研究中选择低分子量聚丙烯酸钠作为敏感试剂,固定在钾离子交换玻璃光波导元件表面做成薄膜,研制出了检测苯乙烯蒸气的高灵敏光波导化学传感器. 聚丙烯酸钠(Polyacrylic acid sodium, PAAS)在不同领域有着广泛用途,可作为分散剂、洗涤剂助剂、阻垢剂、增稠剂、絮凝剂、吸附剂、胶粘剂等. 它的作用和它的分子量大小有着密切的关系. 其中低分子量聚丙烯酸钠(分子量范围为1000—5000)的用途极为广泛,可作为水质稳定剂、陶瓷添加剂、颜料分散剂、钻井泥浆降失水剂、水泥减水剂、农药造粒展开剂、油井压裂液等^[16-17]. 但聚丙烯酸钠作为敏感试剂,用于光波导气体传感器的研究尚未见报道.

1 实验部分

1.1 钾离子交换玻璃光波导的制备

将 KNO_3 粉末在400℃的电炉中熔融,并将基板(显微镜载玻片,76 mm×26 mm×1 mm)浸没于其中,在400℃下进行30—40 min离子交换,取出玻璃基板待完全冷却后依次用自来水、蒸馏水洗净待用.

1.2 敏感试剂的合成及气敏元件的制作

根据文献[18]合成了低分子量聚丙烯酸钠. 粘稠的合成物放入真空干燥箱中,于100℃—120℃下干燥8—10 h. 取出后放入干燥器中冷却至室温备用. 以0.1 mol·L⁻¹ NaCl为溶剂配制一定浓度的溶液,

2010年10月21日收稿.

* 国家自然科学基金(209650008);新疆师范大学博士启动基金项目(xjnubs0805)资助.

** 通讯联系人, Tel:13639960911; E-mail: almizarl@sina.com

用粘度法测定了相对分子质量(2000—3000). 用 TENSOR-27 型红外光谱仪测定了红外光谱图, 并对其结构进行了表征^[19].

配制质量分数 10% 的聚丙烯酸钠水溶液, 用匀胶机(旋转涂胶机, Spin Processor)在 K⁺ 交换玻璃光波导元件表面制备聚丙烯酸钠薄膜(匀胶机的旋转转速设定为 2500 r·min⁻¹, 旋转时间为 30 s). 然后在水中溶解薄膜两端, 载玻片正中间保留 0.6—0.8 cm 宽的聚丙烯酸钠薄膜, 最终得到聚丙烯酸钠薄膜/K⁺ 交换玻璃光波导气敏元件.

1.3 标准蒸气的制备

用微量注射器取一定量的苯乙烯液体(分析纯), 注入事先洗净、干燥并已置换纯空气的标准瓶(600 mL)中. 在室温下放置 3 h, 让液体完全自然挥发. 然后用苯乙烯气体检测管确定其准确浓度. 利用稀释法得到不同浓度的苯乙烯蒸气.

1.4 光波导检测系统

聚丙烯酸钠薄膜/K⁺ 离子交换玻璃光波导气敏元件固定在光波导蒸气检测系统中, 其结构如图 1 所示.

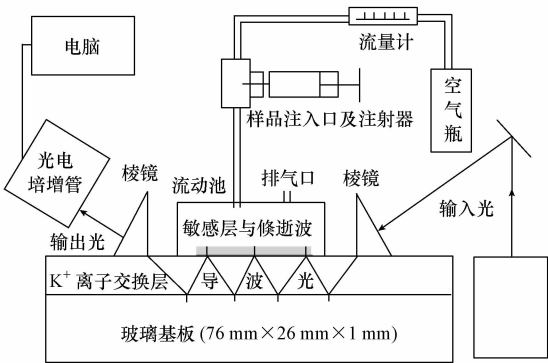


图 1 光波导传感器检测系统结构图
Fig. 1 Optical waveguide detecting system

测试系统由载气、流量计、光源、反射镜、流动池、光波导气敏元件(在本研究中为聚丙烯酸钠薄膜/K⁺ 离子交换玻璃光波导)、光电倍增管和记录仪等部分组成. 为了使被测蒸气和敏感层很好地接触, 采用体积为 2 cm × 1 cm × 1 cm 的流动池, 干燥空气流入流动池的速度为 30 cm³·min⁻¹. 利用棱镜耦合法激励导波光, 为了能使棱镜紧贴于玻璃光波导, 在交界面滴入折射率为 1.74 的二碘甲烷液体(棱镜折射率为 1.78). 将波长为 630—680 nm 的半导体激光通过第一个棱镜输入到导波层内, 在导波层内传播的光发生全内反射时产生的倏逝波穿过交界面进入敏感层. 由棱镜输出的光信号被光电倍增管检测并转换成电信号, 最后被计算机(记录仪)记录光强度随时间的变化数据. 整个步骤在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 玻璃光波导

玻璃的折射取决于玻璃单位体积的离子极化率. 因此, 可以用改变玻璃成分的方法来改变玻璃的折射率. 通常玻璃的结构是在 SiO₂ 和 B₂O₃ 等玻璃骨架材料中, 夹杂着 Na₂O、K₂O 以及 CaO 等辅助性金属氧化物. 在高温下, 这些辅助性金属氧化物离子化成离子, 游荡于玻璃骨架网络结构之中. 当玻璃被加热到某一个温度以上时, 如其外部环境存在其它 +1 价离子, 则它扩散到玻璃内部, 与内部的 Na⁺ 进行交换. 因此, 将含有 +1 价金属离子的中性盐 KNO₃ 加热到其熔点 339 °C 以上, 再将一般的显微镜载玻片浸没于其中, 就可以得到 K⁺ 交换玻璃光波导. 由于 K⁺ 的电子极化率远大于玻璃中 Na⁺ 的电子极化率, 经 30—40 min 后, 玻璃表面附近的 Na⁺ 被熔液中的 K⁺ 取代而形成厚度为 1—2 μm, 折射率从玻璃内部向表面逐渐增大(从 1.510 增加到 1.518)的 K⁺ 交换导波层^[20]. 这样得到的 K⁺ 交换层的折射率(1.518)高于上层空气(折射率为 1.0)和下层基板(折射率为 1.510)的折射率. 当激光通过玻璃棱镜输入到玻

璃光波导层时(图1),在K⁺交换层与上下界面之间发生全反射而传播.为检测某一被测物(气或液),就筛选对其有选择性响应(吸光度、折射率或膜厚发生变化)的敏感试剂,将它固定在导波层表面制作薄膜.当薄膜的折射率大于K⁺交换层的折射率,厚度满足一定的条件,在K⁺交换层全反射传播的主波的一部分进入到薄膜层全反射传播.如果薄膜层的折射率小于K⁺交换层,光在K⁺交换层和薄膜层界面反射时发生Goos-Hänchen位移^[21],指数衰减的光波渗透到薄膜层形成消失波(倏逝波, evanescent wave).因为在本研究中所选择的PAAS薄膜的折射率(1.43)小于K⁺交换层的折射率(1.518),因此只有消失波进入敏感层薄膜.待测物质与敏感层的相互作用(吸附或互相反应等)会引起消失波变化,从而导致导波光强度(相位或波长)的变化并反映在输出光强度的变化上.检测这些变化可得到被测物及其浓度的有关信息.

2.2 苯乙烯的检测原理

用UV-2450型紫外可见分光光度计测定了聚丙烯酸钠薄膜(敏感膜)与苯乙烯饱和蒸气作用前后的吸光度,如图2所示.

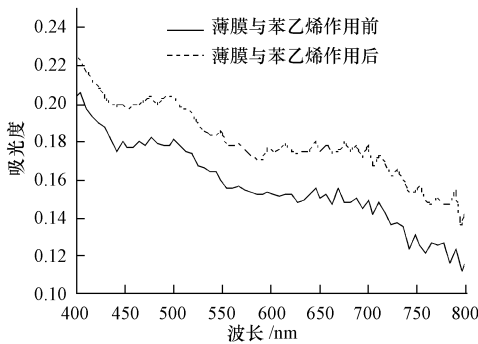


图2 聚丙烯酸钠薄膜与苯乙烯作用前后的可见光吸收光谱图

Fig. 2 Visible absorption spectra of polyacrylic acid sodium thin film before and after exposure to styrene

从图2可见,敏感膜与苯乙烯蒸气作用后,敏感膜的吸光度增大.敏感膜吸光度的微小变化,在光波导测试系统中将会导致输出光强度的很大的变化.将波长为630—680 nm的半导体激光作为光源,通过测定聚丙烯酸钠薄膜/K⁺离子交换玻璃光波导气敏元件与苯乙烯蒸气作用前后输出光强度的变化值,可检测苯乙烯蒸气的浓度,其原理可通过表面灵敏度的概念来解释.

气敏元件的表面灵敏度与表面折射率之间的关系为^[22]:

$$S_{\text{OWG}} = (n_{\text{surf}}^2/2 \times N_{\text{eff}}) E_y(0)^2 / \int_{-\infty}^{+\infty} E_y(x)^2 dx \tag{1}$$

式中, S_{OWG} 为表面灵敏度, $E_y(0)$ 是光波导表面的电场, N_{eff} 是有效折射率, $E_y(x)$ 是导波光的电场分布, n_{surf} 是表面折射率.它可通过下式计算:

$$n_{\text{surf}}^2 = n_f^2 + n_c^2 \tag{2}$$

其中, n_f 为敏感层的折射率, n_c 为覆盖层的折射率(通常情况下覆盖层为空气).当薄膜表面的覆盖层从空气(折射率为1.0)变到苯乙烯蒸气(折射率为1.5469)时,覆盖层的折射率从1.0变到1.5469,即覆盖层的折射率 n_c 变大.从公式(2)可知, n_c 的变大导致表面折射率 n_{surf} 的增大.而从公式(1)可以看到,敏感元件表面灵敏度与表面折射率呈正比.因此, n_{surf} 的增大导致表面灵敏度的增加.在光波导检测系统中随着光波导表面灵敏度的增加,导波光传播状态发生改变而使导波光的传播损失增大,引起输出光强度的减小.

2.3 响应曲线

聚丙烯酸钠薄膜/K⁺离子交换玻璃光波导气敏元件对不同浓度苯乙烯蒸气的响应曲线如图3所示.由图3可见,当空气流入到测定体系的流动池内时输出光强度不发生变化,当一定量的苯乙烯蒸气流入到流动池内使敏感膜表面被苯乙烯蒸气所覆盖时,因敏感膜吸光度变大(图2)导致输出光强度突然减小;苯乙烯蒸气脱离敏感膜表面时输出光强度也随之恢复到原来的强度.从图3还可以看出,输出光强度的变化由苯乙烯蒸气浓度的大小来决定,即苯乙烯蒸气浓度低时输出光强度的变化小,苯乙烯蒸

气浓度高时输出光强度变化大. 该气敏元件对苯乙烯蒸气的响应速度快, 当苯乙烯浓度减少至 4×10^{-6} (体积分数) 时, 仍有很明显的响应.

2.4 气敏元件的再现性

体积比为 1.25×10^{-4} 的苯乙烯蒸气连续 3 次注入同一个气敏元件时, 光波导输出光强度的变化情况如图 4 所示. 图 4 表明, 气敏元件对相同浓度苯乙烯蒸气的响应曲线基本相同, 说明该气敏元件对苯乙烯的检测具有很好的可逆性和再现性, 而且其响应和恢复时间快, 响应和恢复时间分别为 6 s 和 42 s. 所以, 利用该气敏元件可以重复并连续检测苯乙烯蒸气.

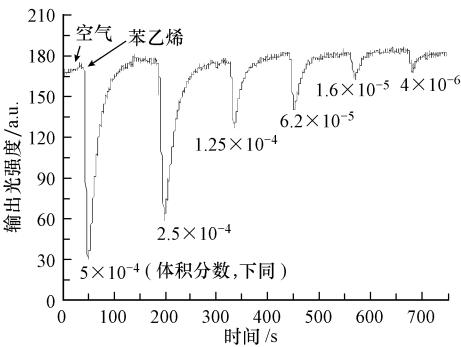


图 3 不同浓度(体积分数)苯乙烯蒸气的响应曲线
Fig. 3 Response curve of styrene vapor at different concentrations

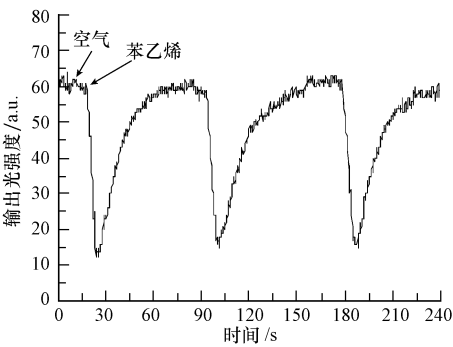


图 4 气敏元件检测相同浓度苯乙烯蒸气时的再现性
Fig. 4 The response of sensor after repeated exposure to styrene vapor with same concentration

2.5 气敏元件的选择性

几种挥发性有机物的摩尔折射率^[23]以及该气敏元件对浓度为 5×10^{-4} (体积分数) 的这些挥发性有机物蒸气的输出光强度如表 1 所示.

表 1 挥发性有机物的摩尔折射率及气敏元件对这些有机物蒸气的输出光强度
Table 1 Molar refraction of volatile organic compounds and the light output of the sensor

化合物	苯	甲苯	氯苯	苯乙烯	三氯乙烯	1,2-二氯乙烷	三氯甲烷	二氯甲烷
摩尔折射率/($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	26.2	31.1	31.2	35.9	22.5	21.0	21.0	16.4
输出光强度/(a. u.)	15	46	60	103	10	21	11	5

从表 1 可知, 该气敏元件与苯乙烯作用时输出的光强度最大. 这是由于苯乙烯的摩尔折射率比其它挥发性有机物的摩尔折射率大的缘故. 摩尔折射率大的苯乙烯蒸气导致的敏感薄膜表面灵敏度的增加值大于其它挥发性有机物.

3 结论

将低分子量聚丙烯酸钠的水溶液利用旋转涂胶法涂膜在 K^+ 交换玻璃光波导元件表面, 研制出一种能检测苯乙烯蒸气的光波导气敏元件. 实验结果表明, 该气敏元件对低浓度 4×10^{-6} (体积分数) 的苯乙烯蒸气具有较好的选择性和重复性响应. 本文所研制的气敏元件具有一定的选择性、响应和恢复时间短、灵敏度高、容易制备、可以在室温下工作等特点.

参 考 文 献

[1] 李子东, 李广宇. 对苯乙烯毒性的新评价[J]. 沈阳化工, 1999, 28(4): 7-8
[2] 励玉贞. 苯乙烯的气相色谱法测定[J]. 上海环境科学, 1991, 10: 28-30
[3] 朱晓超, 陈桂贻. 气相色谱法测定工作场所空气中苯乙烯[J]. 实用预防医学, 2005, 6: 1446-1447
[4] Potyrailo Radislav A, Hobbs Steven E, Hieftje Gary M. Fresenius[J]. Journal of Analytical Chemistry, 1998, 362: 349-373

- [5] 阿布力孜·伊米提,迪丽努尔·塔力甫,艾尔肯·吐尔逊. 高灵敏复合光波导在检测臭氧的应用研究[J]. 分析化学,2005,33(11):1663-1665
- [6] 初凤红,蔡海文,瞿荣辉,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,2009,11:58-64
- [7] Razak Kader, Abliz Yimit, Hayrensa Ablat, et al. Optical waveguide BTX gas sensor based on poly acrylate resin thin film[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 5113-5116
- [8] Renagul Abdurahman, Abliz Yimit, Hayrensa Ablat, et al. Optical waveguide sensor of volatile organic compounds based on PTA thin film[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 65: 63-67
- [9] 麦麦提依明·马合木提,阿布力孜·伊米提,肖开提·阿布力孜,等. 刚果红交联聚乙烯醇薄膜/ K^+ 交换玻璃光波导检测 HCl 蒸气[J]. 分析化学,2008,36(10):1435-1439
- [10] Hayrensa Ablat, Abliz Yimit, Mamtimin Mahmut, et al. Nafion film/ K^+ exchanged glass optical waveguide sensor for BTX detection[J]. Anal Chem, 2008, 80: 76-78
- [11] Horvath R, Pedersen H C, Skivesen N. Optical waveguide sensor for on-line monitoring of bacteria[J]. Opt Lett, 2003, 28: 1233-1235
- [12] Abliz Yimit, Kiminori Itoh, Masayuki Murabayashi. Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide pH sensor[J]. Sens Actuators B, 2003, 88: 239-245
- [13] Mamtimin Mahmut, Abliz Yimit, Abdukader Abdukayum, et al. Highly sensitive and selective optical HCl gas sensor based on polymer thin film with Immobilized congo red[J]. Sensor Lett, 2008, 6: 290-293
- [14] Taya S A, Shabata M M, Khalil H M. Enhancement of sensitivity in optical waveguide sensors using left-handed materials[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, doi:10. 1016/j. ijleo. 2007. 12. 001
- [15] 沙袋提古丽·买合苏提,热扎克·卡地尔,阿布力孜·伊米提. SnO_2 薄膜光波导传感元件检测二甲苯蒸气[J]. 环境化学,2010,29(4):726-728
- [16] 韩慧芳,崔英德. 聚丙烯酸钠的评述[J]. 广东化工,2002,5:23-25
- [17] 廖列文,尹国强,黎新明,等. 水溶性聚丙烯酸钠的应用[J]. 化学世界,2006,3:188-190
- [18] 周斌. 低分子量聚丙烯酸钠的合成新工艺[J]. 制造化学品,2003,1:20-21
- [19] 武成利,李寒旭. 低分子量聚丙烯酸钠的合成研究及表征[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版),2004,1:71-74
- [20] 热娜古丽·阿不都热合曼,阿布力孜·伊米提. 光波导传感元件及其对二甲苯的气敏性[J]. 仪表技术与传感器,2010,3:6-8
- [21] 曹庄其. 导波光学[M]. 北京:科学出版社,2007:9
- [22] Abliz Yimit, Rossberg A G, Amemiya T, et al. Thin film composite optical waveguides for sensor applications: a review [J]. Talanta, 2005, 65: 1102-1109
- [23] 周公度,段连运. 结构化学基础(第二版)[M]. 北京:北京大学出版社,1995:199-200

THE POLYACRYLIC ACID SODIUM THIN FILM/ K^+ ION-EXCHANGED GLASS OPTICAL WAVEGUIDE SENSOR FOR STYRENE VAPOR DETECTION

Asiya Kerim¹ Miriguli Mohemaiti² Abliz Yimit²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, 830054, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, 830046, China)

ABSTRACT

The polyacrylic acid sodium with low-molecular weight was synthesized and used as sensing materials. The sensing element was fabricated by coating the thin film of polyacrylic acid sodium on the surface of K^+ ion-exchanged glass optical waveguide. This optical waveguide sensor was employed to detect styrene vapor as a representative of Volatile Organic Compounds (VOCs). The experimental results show that the polyacrylic acid sodium thin film / K^+ ion-exchanged glass optical waveguide sensor has selective response to styrene vapor with short response time and fast recovery time (6 s and 42 s). At the same time, the sensor also has good reversibility, good stability and easy fabrication.

Keywords: optical waveguide sensor, polyacrylic acid sodium thin film, styrene vapor.