

3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物 薄膜对 pH 的光学响应^①

陶建中^② 许光日 姚树文 刘 培 张裕平

(河南科技学院化工系 河南省新乡市华兰大道 453003)

摘 要 在硫酸介质中, 以氧化铟锡(ITO) 透明导电玻璃为基质材料, 应用循环伏安法制备 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜。用紫外可见光谱方法测定了共聚物薄膜在不同 pH 下的特征吸收光谱, 结果表明, 在 pH 2—12 范围内共聚物薄膜对 pH 的变化表现了极高的光学敏感性, 当 pH 从 2 增加到 12 时, 其 λ_{max} 从 773nm (pH= 2) 变化到 614nm (pH= 12); 由相应的滴定曲线计算共聚物薄膜的表现 $\text{p}K_{\text{a}}$ 为 6. 2; 薄膜对 pH 响应速度快, 光谱变化在 20s 内基本完成; 共聚物薄膜对 pH 响应的重现性较好, 重复使用在最大吸收 773nm 处吸光度的变化为 1. 0%, 在 614nm 处吸光度的变化为 0. 7%。

关键词 氧化铟锡透明导电玻璃, 循环伏安法, 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物, 光学 pH 传感器。

中图分类号: O657. 32; O657. 14

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008) 06-1053-04

1 引言

聚苯胺(PANI) 与聚取代苯胺(PANIs) 由于具有多样化的结构, 较高的导电率, 独特的掺杂机制, 良好的光学性质等, 因而成为最具应用前景的导电高分子材料之一。聚苯胺链存在两个氧化还原电对和一个能质子化的氨基, 其质子化与氧化态的变化可导致其光学光谱发生显著改变, 因此 PANI 和 PANIs 对 pH 的变化和氧化还原物质具有光学敏感性^[1, 2], 可被用于光学 pH 传感器的敏感材料。光学 pH 传感器是依据 pH 的变化而导致的敏感材料的光学性质(如吸光度、反射比、荧光和折射指数) 的可逆变化。Grummt 等报道了将聚苯胺涂在玻璃或聚甲基丙烯酸甲酯玻璃上制作光学 pH 传感器^[3]; Erika 等人在盐酸介质中以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂在聚苯乙烯比色皿的内壁上合成了系列取代聚苯胺薄膜, 并试验对 pH 的光学响应^[4]等。以上光学 pH 传感器的制作一般是以透明有机聚合物为载体, 以苯胺或取代苯胺的化学氧化方法来制备。

目前, 电化学聚合方法常被用来在电极表面上制备具有功能性的聚合物膜。ITO 玻璃具有良好的光透性与导电性, 本实验是以 ITO 玻璃为载体, 利用其导电性通过电化学方法在 ITO 玻璃上进行 3-氨基苯硼酸与苯胺的聚合得到二元共聚物薄膜, 研究了 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜/ITO 对 pH 的光学响应特性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

UV-2550 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)。CH760 电化学工作站(上海辰化仪器公司),

① 本文系中韩国际合作(国科金外资助第 20611140646 号) 资助

② 联系人, 电话: (0) 13598600218; E-mail: tjz@hist.edu.cn

作者简介: 陶建中(1957—), 男, 河南省武陟县人, 教授, 主要从事光谱分析与电化学分析。

收稿日期: 2007-10-30; 接受日期: 2008-06-27

SK1200H 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)pHS-3TC 精密数显酸度计(上海天达仪器有限公司)。三电极系统:ITO 玻璃为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为对电极。

苯胺(天津市化学试剂三厂,使用前重新蒸馏);3-氨基苯硼酸(东京,分析纯);其他所用试剂皆为分析纯,实验用水为二次去离子水。

2.2 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜的制备

ITO 玻璃上3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜的制备采用循环伏安法进行。ITO 玻璃作工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为对电极;ITO 电极(4.5cm^2)先用无水乙醇超声清洗10min,再用二次水超声清洗10min,电解液为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中加入苯胺与3-氨基苯硼酸,聚合前通高纯氮气除氧5min。电位扫描范围:1.5—-0.5V,循环40圈,在ITO 玻璃表面可看到蓝色的3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜形成。

2.3 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜的吸收光谱测定

将3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜/ITO 放入盛有不同pH 缓冲溶液的比色皿中,浸泡一定时间后,将比色皿放入UV-2550 紫外可见分光光度计的样品架上,在400—900nm 范围内记录吸收光谱。考查共聚物薄膜对pH 的光学敏感性。

3 结果与讨论

3.1 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜的制备

图1为3-氨基苯硼酸-苯胺共聚时的循环伏安图(只显示10圈)。实验表明,在电位扫描范围1.5—-0.5V 内,可观察到两对氧化还原峰 a/a' 和 b/b' ,峰电位分别在0.256V/0.170V 和0.518V/0.440V 处。 a/a' 氧化还原峰归属于苯胺的自由基阳离子的可逆反应, b/b' 氧化还原峰归属于在酸性电解液中苯醌/氢醌对的形成^[5]。随着电位循环圈数的增加,峰电流随之增大,这时因为苯胺的电聚合具有自催化的特点,新生成的聚合物使单体不断聚合到电极表面^[6],表明导电的二元共聚物薄膜在ITO 玻璃电极上的形成。薄膜的厚度可通过控制电位循环圈数来调节。

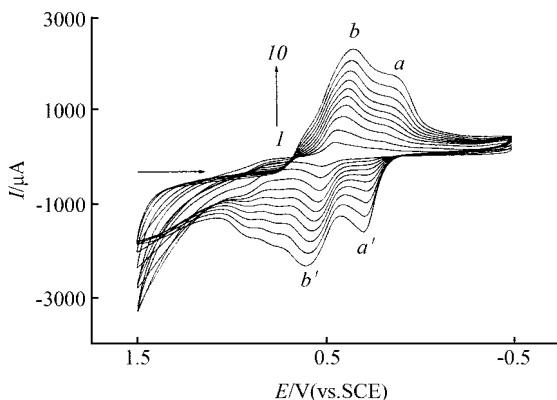


图1 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中形成3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物的循环伏安图,扫描速度:100mV/s

在聚合物薄膜形成过程中,随着电位在1.5—-0.5V 区间循环,可观察到薄膜颜色在淡黄—绿—蓝—紫黑色之间可逆变化,薄膜具有很好的电致变色性能。当电位 $\leq 0.0\text{V}$ 时显淡黄色,0.0—0.2V 显黄绿色,0.2—0.4V 显深绿色,0.4—0.6V 显蓝绿色,0.6—0.8V 显蓝色,电位 $> 0.8\text{V}$ 显紫黑色。电致变色过程与氧化还原反应及质子和掺杂阴离子的加成与消除等因素有关^[7,8]。

3.2 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜对pH 的光学响应

将3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜/ITO 分别放入pH2—12的BR 缓冲溶液中,考察了pH 的变化对3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜吸收光谱的影响,结果如图2所示。

当pH 从2增加到12时,3-氨基苯硼酸-苯胺二元共聚物薄膜的光谱特征发生了明显的变化,其 λ_{max} 从773nm (pH=2)变化到614nm (pH=12)。这些在pH 敏感性和相应的光谱特征的改变反映出3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜从质子化形态转变为去质子化形态。3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄

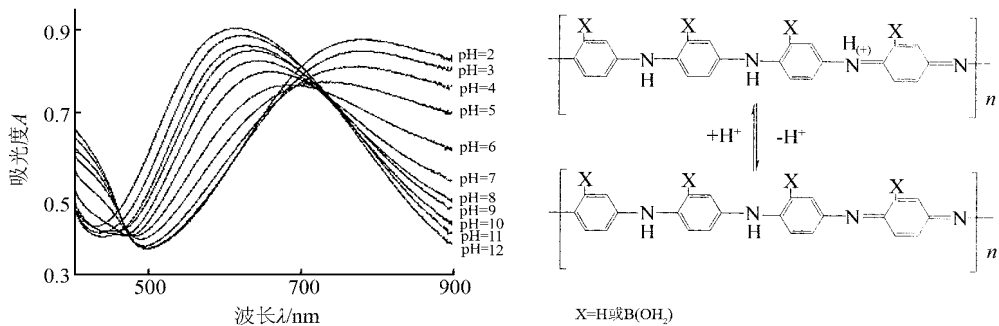


图 2 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜在不同 pH 时的吸收光谱

膜在溶液中存在质子化和去质子化两种形态间的平衡, 两者结构不同, 光谱特征不同, 颜色不同。伴随着介质 pH 的改变, 质子化/去质子化平衡发生移动, 使 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜的特征光谱发生变化^[4, 9]。

3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜在最大吸收波长 773nm 和 614nm 处的吸光度随 pH 变化(滴定曲线)如图 3 所示。滴定曲线代表了聚合物薄膜质子化/去质子化过程吸收数值的变化^[3, 9, 10]。利用图 3 滴定曲线和文献[6]可计算 3-氨基苯硼酸-苯胺二元共聚物薄膜的表现 pK_{α} 为 6.2。

3.3 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜对 pH 的响应时间

将 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜/ITO 插入不同 pH 的溶液中, 在 614nm 处进行时间扫描测量, 测定吸光度随时间的变化。当把在二次去离子水(pH= 6.7)中浸泡的薄膜/ITO 插入 pH= 2 的缓冲溶液中时, 薄膜的响应速度较慢, 质子化达到平衡所需时间较长, 其吸光度在 300s 后基本不变; 然后依次将溶液的 pH 从 2 改变至 12, 薄膜对 pH 的改变的响应速度加快, 质子化平衡迅速建立, 响应时间一般小于 20s。为了增加光谱测定的重现性和可比性, 所有光谱测定均在薄膜插入溶液 5min 后进行。

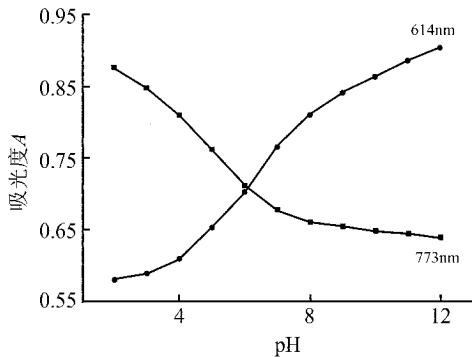


图 3 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜在 773nm 和 614nm 处的吸光度随 pH 的变化

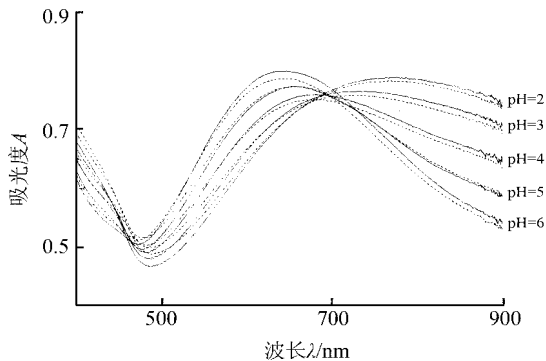


图 4 3-氨基苯硼酸-苯胺二元共聚物薄膜对 pH 响应的重现性
实线: 首次使用; 虚线: 重复使用

3.4 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜对 pH 响应的重现性

将新制备的 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜/ITO 依次放入 pH= 2—12 的 BR 缓冲溶液中浸泡 5min 后测定其吸收光谱。用二次去离子水淋洗薄膜, 然后再依次放入 pH2—12 的 BR 缓冲溶液中重复上述操作; 两次测定光谱的对比如图 4 所示(只显示 pH2 至 6 的吸收光谱)。由图 4 可见两次结果

的光谱特征和对 pH 的响应规律相同, 相同 pH 下吸收值变化不大, 在最大吸收 773nm 处吸光度的平均变化为 1.0%, 在 614nm 处吸光度的平均变化为 0.7%。测定的偏差可能与在碱性溶液中薄膜稍有溶解有关。多次重复实验说明 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜对 pH 响应具有较好的重现性。

4 结论

在硫酸介质中, 应用循环伏安法可在 ITO 玻璃上制备 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物薄膜, 制备方法简单, 薄膜厚度可通过控制电位循环圈数进行调节。在 pH2—12 范围内共聚物薄膜对 pH 的变化表现了极高的光学敏感性, 共聚物薄膜的表观 pK_a 为 6.2, 对 pH 响应速度快, 响应的重现性较好。因此 3-氨基苯硼酸-苯胺共聚物是一种较好的光学 pH 传感器的敏感材料。

参考文献

- [1] Bossi A, Piletsky S A, Piletska E V *et al.* An Assay for Ascorbic Acid Based On Polyaniline-Coated Microplates[J]. *Anal. Chem.*, 2000, **72**(18): 4296—4300.
- [2] Castelletti L, Piletsky S A, Turner P F *et al.* Development of an Integrated Capillary Electrophoresis/Sensor for L-Ascorbic Acid Detection[J]. *Electrophoresis*, 2002, **23**(2): 209—214.
- [3] Grummt U W, Pron A, Zagorska M, Lefrant S. Polyaniline Based Optical pH Sensor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, **357**(3): 253—259.
- [4] Pringsheim E, Terpetschnig E, Wolfbeis O S. Optical Sensing of pH Using Thin Films of Substituted Polyanilines[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, **357**(3): 247—252.
- [5] Prakash R. Electrochemistry of Polyaniline: Study of the pH Effect and Electrochromism[J]. *Applied Polymer Science*, 2002, **83**(2): 378—385.
- [6] 蔡林涛, 姚士冰, 周绍民. 聚苯胺的成核及生长机理[J]. 化学学报, 1995, **53**: 1150—1156.
- [7] 汤琪, 马利. 聚苯胺-邻甲氧基苯胺电致变色性能的探讨[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2005, **28**(3): 114—116.
- [8] 夏都灵. 聚苯胺导电膜电致变色机理研究[J]. 电子科技大学学报, 2000, **29**(6): 669—672.
- [9] Tsai Y T, Wen T C, Gopalan A. Tuning the Optical Sensing of pH by Poly(Diphenylamine) [J]. *Sensors and Actuator B*, 2003, **96**(3): 646—657.
- [10] Marcos S D, Wolfbeis O S. Optical Sensing of pH Based on Polypyrrole Films[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, **334**(1—2): 149—153.

Optical Response of Copolymer of 3-Aminophenylboric Acid with Aniline Film against pH

TAO Jian-Zhong XU Guang-Ri YAO Shu-Wen LIU Pei ZHANG Yu-Ping

(Department of Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

Abstract In sulfuric acid medium, on indium-tin oxide transparent conductive glass, a copolymer of 3-aminophenylboric acid and aniline film was formed by cyclic voltammetry. The characteristic absorption spectrum of this film under different pHs was determined by UV-Visible spectrometry. The film showed very high optical sensitivity against pH variation. The characteristic spectrum changed remarkably from 773nm at pH 2 to 614nm at pH 12. The corresponding titration curve was done, and the apparent pK_a of this film was calculated as 6.2. The response time of copolymer film against pH is quick, and the relaxing time of the response being within 20 seconds. The reproducibility of the response was good. The characteristics and pH response showed the same when experiments were repeated, and absorption spectrum changed marginally, 1.0% deviation at 773nm, and 0.7% at 614nm.

Key words Indium-Tin Oxide Transparent Conductive Glass, Cyclic Voltammetry, Copolymer of 3-Aminophenylboric Acid and Aniline, Optical pH Sensor.