文章编号:1007 - 4252(2022)05 - 0005 - 463　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0054

meso-四(4-甲氧基苯基)卟啉在传感元件中的应用研究

姑丽各娜·买买提依明[1],热萨莱提·伊敏[1],古丽巴哈尔·达吾提[1],阿布力孜·伊米提[2,*]
(1.喀什大学 化学与环境科学学院,新疆特色药食用植物资源化学自治区重点实验室,喀什 844006; 2.新疆大学 化学学院应用化学研究所,乌鲁木齐 830046)

摘要:将 meso-四(4-甲氧基苯基)卟啉(TMP)作为传感材料,K^+离子交换玻璃光波导(OWG)作为传感元件基底,通过氢氧化钠和盐酸调节卟啉溶液的 pH 值,将不同 pH 值的卟啉溶液通过旋转甩涂法固定于 K^+离子交换玻璃光波导表面制备出传感元件,并对其气敏性进行研究。实验结果表明,利用不同 pH 值的卟啉溶液制备的传感元件具有不同的气敏特性。其中,pH 值为 1.00 的卟啉溶液制备的传感元件对乙二胺气体具有良好的选择性响应,用原溶液(pH=5.06)制备的传感元件对硫化物气体(H_2S,SO_2)表现出较高的灵敏度。

关键词:卟啉;传感器;气体检测
中图分类号:TH741　　**文献标志码**:A

Meso-Tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin for Sensor Element Applications

Gulgina MAMTMIN[1], Resalaiti YIMIN[1], Gulibahaer DAWUTI[1], Abliz YIMIT[2,*]
(1. Laboratory of Xinjiang Native Medicinal and Edible Plant Resources Chemistry, College of Chemistry and Environmental Science, Kashgar University, Kashgar 844006, China; 2. Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Meso-tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin (TMP) was used as the sensing material and a K^+-ion exchanged glass optical waveguide (OWG) was employed as sensing base. The pH value of the porphyrin solution was adjusted by sodium hydroxide and hydrochloric acid. And the porphyrin solutions with different pH fixed on the K^+-ion exchanged glass optical waveguide surface by spin-coating method to developed the TMP film/K^+-ion exchanged glass optical waveguide sensors, the gas sensitivity of each prepared sensing element was studied, and the effect of the pH of the TMP solution and the aggregation

收稿日期:2022-08-11;　**修订日期**:2022-10-12
基金项目:喀什地区科技计划项目(KS2022098);喀什大学高层次人才科研启动项目(022022017);喀什大学校内课题重点项目资助(022021167).
作者简介:姑丽各娜·买买提依明(1984—),女,博士,讲师,主要研究方向为功能纳米材料(E-mail:gulgina125@sina.com).
通信作者:阿布力孜·伊米提(1960—),男,博士,教授,主要研究方向为光电气体传感器及气敏纳米薄膜材料(E-mail:ablizy@sina.com).

shape of TMP in the sensor film on the gas-sensitivity of the OWG sensor was investigated. The experimental results reveal that the sensor prepared using a pH = 1.00 of TMP solution is very responsive to ehanediamine gas. The sensor prepared using the original solution exhibited an excellent response toward sulfide gases (H_2S, SO_2).

Key words: Porphyrin; Sensor; Gas Detection

0 引言

光波导(OWG)传感技术是国内外发展起来的新型传感技术之一,基于其体积小、灵敏度高、响应快、可在常温下操作、便于集成等优点成为气体传感器研究领域的前沿方向和研究热点[1]。OWG 传感器的检测原理包括倏逝波原理、干涉原理和荧光猝灭。基于倏逝波原理的 OWG 传感器的基本效应是由敏感薄膜与被测气体分子之间的相互作用而导致的导模倏逝波的变化所引起。倏逝波对波导表面折射率分布的变化非常敏感,敏感薄膜与被测气体分子之间的相互作用(吸附或解吸)会引起导模有效折射率的变化[2]。因此,气敏材料的结构和光学特性决定了 OWG 传感器的性能。纳米技术的发展为制备高灵敏度、高选择性、响应回复快等性能优越的气体传感器提供了新机遇[3]。自组装技术在分子水平上可以对组装体的结构进行精确地控制,实现材料功能的调控而受到关注。自组装纳米材料在生物化学传感器、离子交换、催化、气体吸附与存储、分子主-客体识别、纳米光电子学以及光学器件等方面具有良好的应用潜力[4]。

卟啉是高度共轭的大环化合物,是分子自组装领域中的重要结构基元之一,分子内含有丰富的共轭 π 电子,由于分子间的 π-π 相互作用往往形成多种形貌和尺寸的自组装结构[5],通过外部驱动力调控卟啉分子之间的相互作用可以实现对组装体结构、形貌、维数和尺寸的可控。Seok 等人[6]通过控制温度在硅基底板上成功合成了有规则的矩形卟啉纳米管。Wang 等人[7]利用再沉淀方法,通过改变溶剂,合成卟啉纳米片。Hu 等人[8]利用中心离子的配位作用,在室温下制备出了空心六边形纳米管。Zhong 等人[9]基于卟啉的质子化特征通过改变溶液的 pH 值制备了形貌可控、结构规则的自组装纳米材料。本论文将 meso-四(4-甲氧基苯基)卟啉(TMP)作为传感材料(分子结构如图 1 所示),通过盐酸和氢氧化钠调节 TMP 溶液的 pH 值。利用不同 pH 值的 TMP 溶液制备 TMP 薄膜/K^+离子交换玻璃 OWG 传感元件。研究 TMP 组装体的形貌与敏感薄膜表面结构之间的关系。通过研究 OWG 传感元件的气敏性,进一步探讨组装体的形貌与敏感薄膜表面结构对 OWG 传感元件气敏性能的影响。

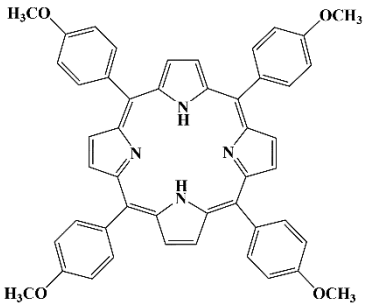

图 1 meso-四(4-甲氧基苯基)卟啉的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of meso-tetrakis (4-methoxyphenyl) porphyrin

1 实验部分

1.1 传感元件的制备

首先,准确称取 0.0015 g TMP 粉末溶解于氯仿,此溶液的 pH 值为 5.06,称之为原溶液。利用盐酸和氢氧化钠溶液调节原溶液的 pH 值,制备出 pH 值分别为 1.00、3.00、7.00、9.00、11.00、13.00 的 TMP 溶液。然后,采用旋转甩涂法将不同 pH 值的 TMP 溶液固定于 K^+离子交换玻璃 OWG 表面,制得 TMP 薄膜/K^+离子交换玻璃 OWG 传感元件(TMP 薄膜 OWG 传感元件,结构示意图如图 2 所示)。

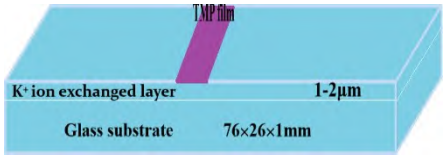

图 2 TMP 薄膜 OWG 传感元件的结构示意图

Fig. 2 Structure of TMP film OWG sensing element

1.2　传感元件制备条件的筛选

倏逝波吸收的 OWG 气体传感器利用敏感薄膜与被测气体分子之间的相互作用导致的导模倏逝波强度的变化所引起的输出光强度的变化检测目标气体[10]。OWG 传感元件由敏感薄膜、导波层和基板构成,敏感薄膜厚度直接影响 OWG 气体传感器的灵敏度[11]。因此,我们对 OWG 传感元件的制备条件进行筛选。不同条件下制备的 TMP 薄膜 OWG 传感元件对被测气体的响应分别如图 3 和图 4 所示。信号强度值 ΔI 用以下公式计算:

$$\Delta I = I_{gas} - I_{air} \qquad (1)$$

式中:I_{air} 和 I_{gas} 分别表示在空气中和在气体暴露时的输出光强度。

由实验结果可以确定,在 TMP 溶液的质量浓度为 0.020%、匀胶机的旋转速度为 1 500 rpm/min 条件下制备的传感元件对被测气体表现出较高的灵敏度。

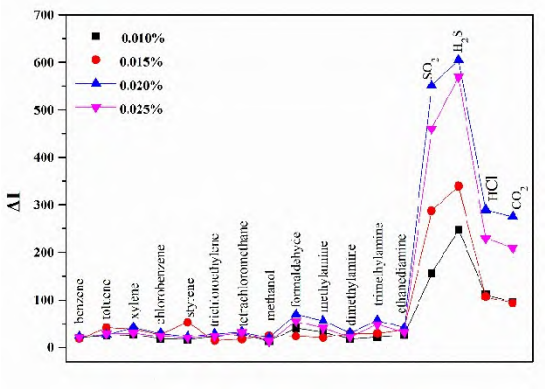

图 3　TMP 溶液浓度的筛选

Fig. 3　Selection of TMP solution concentration

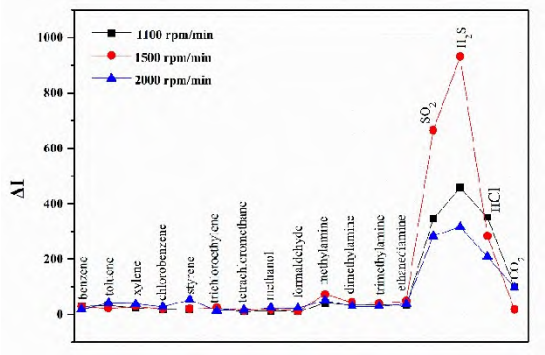

图 4　匀胶机转速的筛选

Fig. 4　Selection of rotating speed

1.3　检测原理

将 TMP 薄膜 OWG 传感元件固定于自制的气体测试系统中(图 5),利用棱镜耦合法把波长为 520 nm 的激光引入到 K^+ 离子交换玻璃导波层,光在导波层内以锯齿形路线传播形成导波光,导波光传播过程中由于光的波动性有一部分光会进入到衬底,固定于导波层表面的 TMP 薄膜(深度约为 d_p)上,称之为倏逝波。倏逝波吸收的 OWG 传感元件通过改变薄膜表面出现的倏逝波强度实现对目标物的检测。在室温下,通过注射器将被测气体注入样品池时,被测气体与 TMP 薄膜之间的相互作用导致薄膜光学性质变化可以被 OWG 的倏逝场检测出。另外,被测气体在薄膜表面上的吸附和解吸会引起导模有效折射率的变化,倏逝波对波导表面折射率分布的变化非常敏感,折射率的微小变化会引起倏逝波强度的巨大变化,倏逝波强度的变化导致输出光强度的改变[12]。输出光强度变化程度与被测物浓度有关,因此检测输出光强度的变化就可获得被测物浓度有关的信息。

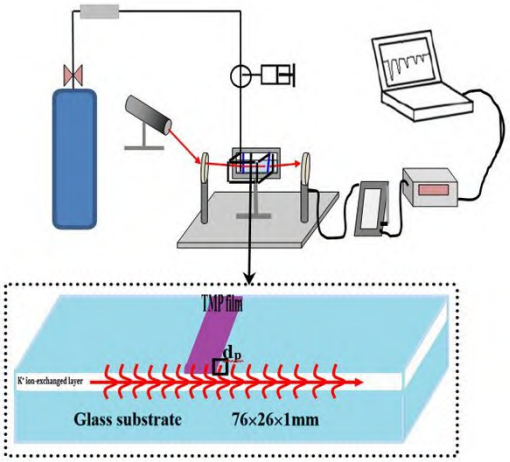

图 5　光波导测试系统和导波光传播原理示意图

Fig. 5　Schematic diagram of OWG testing system and guided wave propagation principle

输出光强度变化的大小与薄膜光学特性之间的关系可用以下公式表达[5]:

$$I = I_0(1 - \alpha N d_e) \qquad (2)$$

式中:I 是输出光强度;I_0 是输入光强度;N 是导波光在长度为 L 的导波层表面的出现次数;d_e 是光在厚度为 d_f 的薄膜中的实际传播距离;α 是吸收系

数。

根据朗伯-比尔定律薄膜吸光度 A 和吸收系数 α 之间存在以下关系[13]：

$$A = \alpha L \eta \quad (3)$$

式中：L 是吸收层长度；η 是通过吸收层的光功率。

由公式(2)和(3)可以推断，薄膜与被测气体作用前后的吸光度的变化(ΔA)越大，输出光强度的变化也越大。

2 结果与讨论

2.1 光源的选择

不同 pH 值的 TMP 溶液制备的薄膜与被测气体作用前后的吸收光谱实验结果表明，薄膜与气体作用后吸光度的最大变化(ΔA)发生在 520 nm 左右，相关实验数据如表 1 所示。因此，本实验将波长为 520 nm 的半导体激光作为光源对传感元件的气敏性进行研究。

$$\Delta A = |A_1 - A_2| \quad (4)$$

式中：A_1 和 A_2 分别为薄膜暴露于被测气体前后的吸光度。

表 1 不同 pH 值的 TMP 溶液制备的薄膜暴露于被测气体前后的吸光度的变化(520 nm)

Table 1 Variation of TMP films absorbance before and after exposure to the measured gas (at 520 nm)

Film	Ethandiamine	H_2S	SO_2
a (pH=1.00)	0.0056	0.0013	0.0016
b (pH=3.00)	0.0039	0.0011	0.0015
c (pH=5.06)	0.0007	0.0153	0.0099
d (pH=7.00)	0.0015	0.0009	0.0011
e (pH=9.00)	0.0012	0.0012	0.0025
f (pH=11.00)	0.0018	0.0030	0.0027
g (pH=13.00)	0.0021	0.0033	0.0029

由表 1 列出的实验数据可知，用 pH=1.00 的 TMP 溶液制备的薄膜暴露于被测气体时，吸光度的最大变化由乙二胺气体引起。原溶液制备的薄膜接触 H_2S、SO_2 气体前后吸光度的变化也较大。

2.2 气敏性

不同 pH 值的 TMP 溶液制备的 OWG 传感元件对体积比为 1×10^{-3} 的 17 种被测气体的选择性响应如图 6 所示。由图 6 可以看出，用 pH=1.00 的 TMP 溶液制备的 OWG 传感元件对乙二胺气体表现出良好的选择性响应。用 pH=3.00 的溶液制备的 OWG 传感元件虽然对胺类气体有一定的响应，但是输出光强度的变化相对较小，选择性也不太理想。原溶液制备的 OWG 传感元件对挥发性有机气体的响应均较小，但是对 H_2S、SO_2 气体表现出较高的灵敏度和选择性。pH=7.00、pH=9.00 的 TMP 溶液制备的 OWG 传感元件对体积比为 1×10^{-3} 的被测气体的响应均较小。用 pH=11.00 和 pH=13.00 的溶液制备的 OWG 传感元件对酸性气体的选择性并不理想。

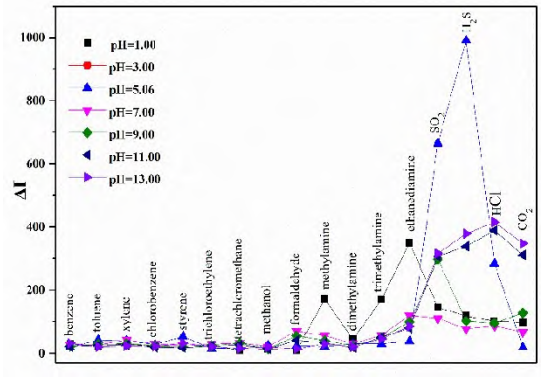

图 6 不同 pH 的 TMP 溶液制备的传感元件对被测气体的选择性响应

Fig. 6 Selective response of sensor elements prepared by TMP solution with different pH to measured gases

由气体测试实验结果可知，不同 pH 值的 TMP 溶液制备的 OWG 传感元件表现出不同的气敏特性。OWG 传感器的气敏性与导波层的结构、气敏材料的物理/化学特性、薄膜的折射率、厚度、表面结构、薄膜与被测气体之间的相互作用等诸多因素有关[14]。构筑有利于气体吸附的薄膜表面结构是改善传感元件性能的途径之一[15-16]。如图 7(a)所示，利用 pH=1.00 的 TMP 溶液制备的薄膜表面出现了有利于气体吸附的孔隙结构(孔径约为 50 ~ 140 nm)。pH=3.00 的 TMP 溶液制备的薄膜表面出现了微米级的菱形团块(图 7(b))，说明薄膜中 TMP 分子发生严重的团聚现象。原溶液制备的薄膜表面出现平均距离约为 165 nm 的空隙结构(图 7

(c)),空隙足以令 R_e = 0.13356 nm 的 V 型 H_2S 气体分子渗入[17-18]。pH = 7.00 的 TMP 溶液制备的薄膜表面出现直径约为 100 ~ 600 nm 的四边形团块(图 7(d))。利用 pH = 9.00 和 pH = 11.00 的 TMP 溶液制备的薄膜表面出现棒状结构(图 7(e)和 7(f))。pH = 13.00 的 TMP 溶液制备的薄膜表面出现大型片状团块(图 7(g))。由图(7(d ~ g))可以看出,薄膜表面出现 TMP 组装体堆积而形成的比表面积小、不利于气体吸附的大团块[19]。SEM 实验结果表明,通过改变 TMP 溶液的 pH 值,可以制备具有不同表面结构的敏感薄膜。而不同的薄膜表面结构是导致不同 pH 值的 TMP 溶液制备的传感元件气敏性差别的重要原因之一。

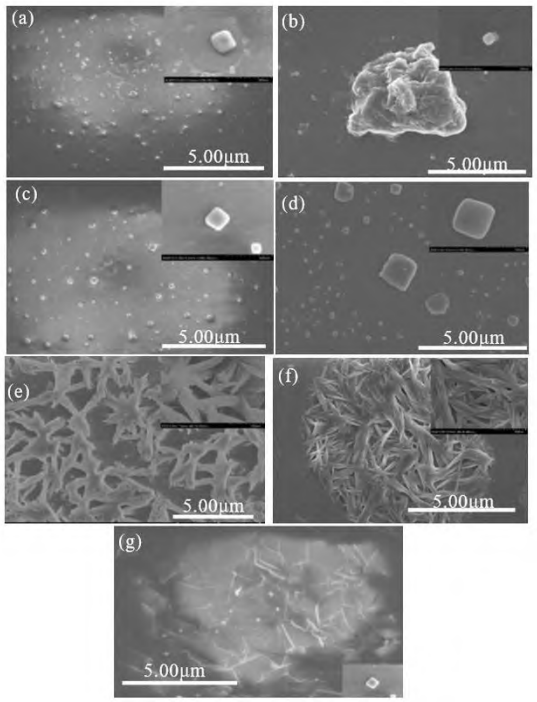

图 7　不同 pH 值的 TMP 溶液制备的薄膜的 SEM 图:(a) pH = 1.00;(b) pH = 3.00;(c) pH = 5.06;(d) pH = 7.00;(e) pH = 9.00;(f) pH = 11.00;(g) pH = 13.00

Fig. 7 SEM images of films prepared by TMP solution with different pH: (a) pH = 1.00; (b) pH = 3.00; (c) pH = 5.06; (d) pH = 7.00; (e) pH = 9.00; (f) pH = 11.00; (g) pH = 13.00

3　结论

利用不同 pH 值的 TMP 溶液制备出 OWG 气体传感元件,实现了对乙二胺气体和硫化物气体(H_2S、SO_2)的高灵敏度、高选择性检测。不同 pH 值的 TMP 溶液制备的 OWG 传感元件具有不同的气敏特性。利用 pH = 1.00 的 TMP 溶液制备的 OWG 传感元件对乙二胺气体表现出良好的选择性响应。原溶液制备的 OWG 传感元件对 H_2S、SO_2 气体表现出较高的灵敏度。卟啉溶液 pH 值的变化对敏感薄膜表面结构的影响和传感元件气敏性能之间的关系有待更进一步研究。

参考文献:

[1] Khan M S, Farooq H, Wittmund C, et al. Polymer optical waveguide sensor based on Fe-Amino-Triazole complex molecular switches [J]. Polymers, 2021, 13(2): 195.

[2] Mamtmin G, Abdurahman R, Yan Y, et al. A highly sensitive and selective optical waveguide sensor based on a porphyrin-coated ZnO film [J]. Sensors and Actuators: A. Physical, 2020, 309: 111918.

[3] Malik R, Joshi N, Tomer V K. Advances in the designs and mechanisms of MoO_3 nanostruc- tures for gas sensors: a holistic review [J]. Materials Advances, 2021, 2(13): 4190-4227.

[4] Nizamidin P, Yimit A, Turdi G, et al. Fabrication and characterization of photo-responsive metal-organic framework membrane for gas sensing using planar optical waveguide sensor [J]. Analytica Chimica Acta, 2021, 1158: 338385.

[5] Mamtmin G, Kari N, Abdurahman R, et al. 5, 10, 15, 20-tetrakis-(4-meth oxyphenyl) porphyrin film/K^+ ion-exchanged optical waveguide gas sensor [J]. Optics & Laser Technology, 2020, 128: 106260.

[6] Seok M Y, In-chul H, Kwang S K, et al. Synthesis of single-crystal tetra(4-pyridyl) porphyrin rectangular nanotubes in the vapor phase [J]. Angewandte Chemie, 2009, 48(14): 2506-2509.

[7] Wang Z C, Li Z, Craig J M, et al. Self-assembly and self-metallization of porphyrin nanosheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(9): 2440-2441.

[8] Hu J S, Guo Y G, Liang H P, et al. Three-dimensional self-organization of supramolecular self-assembled porphyrin hollow hexagonal nanoprisms [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(48): 17090-17095.

[9] Zhong Y, Wang J F, Zhang R F, et al. Morphology-controlled self-assembly and synthesis of photocatalytic nanocrystals [J]. Nano Letters, 2014, 14(12): 7175-7179.

[10] Wumaier K, Mamtmin G, Ma Q R, et al. Zinc Phthalocyanine Thin Film-Based Optical Waveguide H_2S Gas Sensor

[J]. Photonic Sensors, 2022, 12(1): 10.

[11] Ma Q, Kutilike B, Kari N, et al. Study on surface sensitization of g-C_3N_4 by functioned different aggregation behavior porphyrin and its optical properties [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 121: 105316

[12] Lukosz W. Integrated optical chemical and directbiochemical sensors [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 1995, 29(1-3): 37-50.

[13] Airoudj A, Debarnot T D, Bêche B, et al. A new evanescent wave ammonia sensor based on polyaniline composite [J]. Talanta, 2008, 76: 314-319.

[14] Nizamidin P, Yimit A, Yan Y, et al. Fast fabrication and gas-sensing characteristics of petal-like Co-MOF membrane optical waveguide [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2021, 346: 130342.

[15] Hermawan A, Hanindyo A T, Hongo K, et al. Impact of surface faceting on gas sensing selectivity of NiO: revealing the adsorption sites of organic vapors on the {111 Facet [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126 (18): 8037-8046.

[16] Salleh M M, Umar A A, Yahya M. Metalloporphyrins thin films as optical receptors for organic gases [C]. //Asian Conference on Sensors, IEEE, 2003, 1-7.

[17] Zhang Y, Wang J M, Abudukeremu H, et al. High sensitivity and selectivity of SDBS-WO_3 thin film/Sn-doped glass optical waveguide sensors toward SO_2 and H_2S at room temperature [J]. Analytical Science, 2018, 34: 1385-1391.

[18] Song Y Z, Kinal A, Caridade P J S B, et al. A comparison of single-reference coupled-cluster and multi-reference configuration interaction methods for representative cuts of the H_2S (1 A′) H_2S (1 A′) math Container Loading Mathjax, potential energy surface [J]. Journal of Molecular Structure Theochem, 2008, 859(1-3): 22-29.

[19] Sun Y F, Liu S B, Meng F L, et al. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review [J]. Sensors, 2012, 12: 2610-2641.