



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101297197 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200680040253. 5

(22) 申请日 2006. 10. 20

(30) 优先权数据

11/259, 506 2005. 10. 26 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/041104 2006. 10. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02007/050463 EN 2007. 05. 03

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 R·A·波泰雷洛 T·M·西瓦韦克

C·肖 T·J·切科尼 L·哈西布

A·M·利奇 D·B·恩格尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 庞立志 韦欣华

(51) Int. Cl.

G01N 31/22(2006. 01)

G01N 21/78(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 99/09406 A1, 1999. 02. 25, 说明书第 8 页第 5 段至 9 页倒数第 1 段, 15 页第 2 段至 17 页第 2 段.

EP 0952451 A1, 1999. 10. 27, 说明书第 [0020], [0026], [0027], [0029], [0038] 段, 实施例 1.

WO 00/02845 A1, 2000. 01. 20, 实施例.

US 5005572, 1991. 04. 09, 实施例.

CN 1349094 A, 2002. 05. 15, 实施例.

US 6627177 B2, 2003. 09. 30, 实施例.

WO 2005/066275 A2, 2005. 07. 21, 说明书第 12 页第 1 段至 13 页第 4 段, 实施例 3.

审查员 杜骁勇

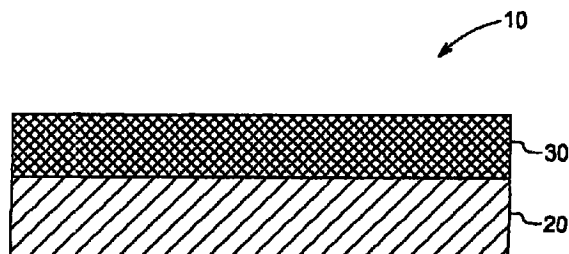
权利要求书 4 页 说明书 21 页 附图 26 页

(54) 发明名称

测量痕量浓度化学物种的传感器的材料成分和使用传感器的方法

(57) 摘要

一种用传感器薄膜定量测量试样溶液中的化学物种浓度的方法。制备一种具有含指示剂的化学成分的水凝胶传感器薄膜, 当暴露于在所述试样溶液中的化学物种时, 所述指示剂改变它在紫外、可见光或近红外光谱范围内的光学性能。将该薄膜暴露于固定量的试样溶液。试样溶液中的化学物种浓度使用从该传感器薄膜所测量的平均吸光度来量化确定。



1. 一种用传感器薄膜定量测量试样溶液中的化学物种浓度的方法,所述的方法包括:
制备具有含指示剂的化学成分的水凝胶传感器薄膜,当曝露于在所述试样溶液中的化学物种时,所述指示剂改变它的光学性能;

通过在所述指示剂和季铵、季磷、季咪唑鎓、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓或季铈离子之间形成离子对来固定该指示剂在所述水凝胶薄膜中,其中季铵、季磷、季咪唑鎓、季吡啶鎓,季吡咯烷鎓或季铈盐的浓度为相对于与指示剂形成离子对所需的化学计量数量的 5-1000 倍;

将水凝胶传感器薄膜曝露于固定量的试样溶液;

使用光学扫描设备来测量所述水凝胶传感器薄膜在指示剂的最大吸光度峰的波长处的吸光度;并

使用从该水凝胶传感器薄膜所测量的平均吸光度来量化确定试样溶液中的化学物种的浓度。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述传感器薄膜是自给的,使得它不需要薄膜外的辅助试剂来测量化学物种的浓度,并且其中所述指示剂在 UV、可见光或近红外光谱范围内改变其光学性能,其中所述的光学性能的变化包含弹性散射、非弹性散射、吸收、发光强度、发光寿命或偏振态的改变,以及所述量化是通过使用校准曲线来进行的,其中所述校准曲线通过用已知浓度测试试样来产生。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中传感器薄膜是通过用化学混合物的薄层来涂覆透明塑料表面来制备并使其干燥,所述的薄膜具有 10-20 微米的厚度。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述试样溶液为水试样。

5. 权利要求 4 的方法,其中水试样在测量吸光度时存在。

6. 权利要求 5 的方法,其中测量在传感器薄膜曝露于水试样之前和传感器薄膜曝露于水试样之中连续进行的。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中添加到所述水凝胶传感器薄膜的化学成分包含有机盐或表面活性剂和酸。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述的传感器包含至少一种含钼酸盐和染料的被分析物特效试剂和包含至少一种磺酸的 pH 调整剂。

9. 根据权利要求 6 的方法,其中测量在传感器薄膜曝露于水试样之前、传感器薄膜曝露于水试样之中和传感器薄膜曝露于水试样之后连续进行的。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中季铵盐、季磷盐、季咪唑鎓、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓或季铈盐的浓度为相对于指示剂的化学计量数量的 5-1000 倍。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中所述的指示剂是通过使用选自磺酸、膦酸、羧酸和苯酚的酸来在水凝胶传感器薄膜中进行 pH 调整的,其中所述的酸的浓度显著高于与指示剂形成离子对所需的化学计量数量。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中所述的传感器薄膜选自磷酸盐传感器、钼酸盐传感器薄膜、镁传感器薄膜、硬度传感器薄膜、钙传感器薄膜、亚硫酸盐传感器薄膜、碱度传感器薄膜和氯传感器薄膜。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中所述的传感器薄膜是通过加入溴代连苯三酚红制备的钼酸盐传感器薄膜,通过加入偶氮氯膦 III、对甲苯磺酸和苄基二甲基十四烷基氯化铵

(Zephiramine) 到 pHEMA 而制备的钙传感器薄膜。

14. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的传感器薄膜是通过加入二甲苯胺蓝 I 钠盐和四丁基溴化铵 (TBAB) 聚氮丙啶、乙二醇-双(氨乙基醚)-N, N, N', N'-四乙酸, 四钠盐 (EGTA-Na4) 到 pHEMA 而制备的镁传感器薄膜。

15. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的传感器薄膜是通过加入噻嗪、噻嗪、偶氮、三苯甲烷、花青或二氢吡啶 (inoline) 染料、金属盐和聚烷撑亚胺 (polyalkylenimine) 到 pHEMA 而制备的硬度传感器薄膜。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中所述花青是羰花青。

17. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的传感器薄膜是通过加入噻嗪、噻嗪、偶氮、三苯甲烷、花青或二氢吡啶 (inoline) 染料、磺酸、膦酸、羧酸或苯酚和季铵、季磷、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓、季咪唑鎓或铈所成的盐到分子量为 300, 000 的 pHEMA 中而制备的钼酸盐、钙或亚硫酸盐传感器薄膜。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中所述花青是羰花青。

19. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的传感器薄膜是通过加入亮绿和四丁基溴化铵 (TBAB) 到 pHEMA 中而制备的亚硫酸盐传感器薄膜。

20. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的传感器薄膜是通过加入 Nation 到噻嗪、噻嗪、偶氮、三苯甲烷、花青或二氢吡啶 (inoline) 染料到 pHEMA 中而制备的氯传感器薄膜。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述花青是羰花青。

22. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的传感器薄膜是用至少一种包含金属络合物和染料的被分析物特效试剂、包含至少一种磺酸的 pH 调整剂和至少一种非水溶剂来制备的磷酸盐传感器薄膜。

23. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的传感器薄膜是通过用第二层薄膜来罩涂含有在 pHEMA 中的噻嗪、噻嗪、偶氮、三苯甲烷、花青或二氢吡啶 (inoline) 染料、季铵、季磷、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓、季咪唑鎓或铈盐, 和金属磷酸盐的薄膜而制备的双层传感器薄膜, 所述的第二层薄膜含有在 pHEMA 中的季铵、季磷、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓、季咪唑鎓或铈盐和金属磷酸盐。

24. 根据权利要求 23 的方法, 其中所述花青是羰花青。

25. 根据权利要求 1 的方法, 其进一步包含在水凝胶传感器薄膜形成过程中加入聚合物添加剂, 所述的添加剂是用来产生测量氯的传感器薄膜的 Nation。

26. 根据权利要求 25 的方法, 其中所述的聚合物添加剂是 Nation, 指示剂是 2-[2-[3-[(1, 3-二氢-3, 3-二甲基-1-丙基-2H-吡啶-2-亚基) 亚乙基]-2-苯氧基-1-环己烯-1-基] 乙烯基]-3, 3-二甲基-1-丙基吡啶鎓高氯酸盐。

27. 一种用多个传感器薄膜来定量测量在试样溶液中的化学物种的浓度的方法, 所述的方法包括:

制备多个水凝胶传感器薄膜, 在被曝露于试样溶液中的化学物种时, 其改变它们在紫外、可见光或近红外光谱范围内的光学性能, 其中被加入到水凝胶薄膜中的化学成分包含 pH 指示剂、表面活性剂和酸;

通过在所述指示剂和季铵、季磷、季咪唑鎓、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓或季铈离子之间形成离子对来固定该指示剂在所述水凝胶传感器薄膜中,其中季铵、季磷、季咪唑鎓、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓或季铈盐的浓度为相对于与指示剂形成离子对所需的化学计量数量的5-1000倍;

通过预定的模式改变在所述的多个薄膜的每个中的酸浓度;

将该薄膜暴露于固定量的试样溶液;

使用光学扫描设备测量该薄膜在指示剂最大吸光度峰的波长的吸光度;和

使用从传感器薄膜所测量的平均吸光度来量化确定在试样溶液中的化学物种的浓度。

28. 根据权利要求27的方法,其中所述的传感器薄膜是碱度传感器薄膜并且其中具有最低酸浓度的薄膜中的酸浓度相对于干 pHEMA 水凝胶为 0.8wt%,和具有最高酸浓度的薄膜中的酸浓度相对于干 pHEMA 为 35wt%。

29. 一种自给传感器,其包含:

具有含至少一种被分析物特效试剂的化学成分的水凝胶传感器薄膜,将该薄膜暴露于固定量的试样溶液,当暴露于在所述试样溶液中的化学物种时,所述被分析物特效试剂改变它的光学性能,并且所述被分析物特效试剂包含钼酸盐和染料;和

包含至少一种磺酸的 pH 调整剂,

其中通过在所述指示剂和季铵、季磷、季咪唑鎓、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓或季铈离子之间形成离子对来固定该指示剂在所述水凝胶传感器薄膜中,其中季铵、季磷、季咪唑鎓、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓或季铈盐的浓度为相对于与指示剂形成离子对所需的化学计量数量的5-1000倍;。

30. 权利要求29的自给传感器,其中所述的染料包含选自偶氮染料、噁嗪染料、噻嗪染料、三苯甲烷染料及它们任一组合的至少一种。

31. 权利要求29的自给传感器,其进一步包含至少一种添加剂,其选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯烷基醚、聚乙烯醇及它们任一组合。

32. 权利要求29的自给传感器,其进一步包含信号增强剂,其包含选自草酸、磺酸、草酸盐、磺酸盐及它们任一组合的至少一种。

33. 权利要求32的自给传感器,其中所述的信号增强剂和所述的pH调整剂是由相同的材料形成的。

34. 权利要求29的自给传感器,其进一步包含聚合物基体。

35. 权利要求34的自给传感器,其中所述的聚合物基体包含至少一种水凝胶,该水凝胶选自聚甲基丙烯酸羟乙酯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,聚甲基丙烯酸甘油酯,聚乙烯醇,聚环氧乙烷,聚丙烯酰胺,聚(N-丙烯酰胺),聚(N,N-二甲基氨基丙基-N'-丙烯酰胺),聚乙烯亚胺,钠/钾聚(丙烯酸盐),多聚糖,聚乙烯基吡咯烷酮,及其共聚物。

36. 一种自给磷酸盐传感器,其包含:

聚合物基体;

至少一种包含金属络合物和染料的被分析物特效试剂;

包含至少一种磺酸的 pH 调整剂;和

至少一种非水溶剂,其中所述的金属络合物包含选自锌金属络合物、铜金属络合物及其任一组合的至少一种,并且所述的染料包含选自儿茶酚染料、三苯甲烷染料、噻嗪染料、嘧啶染料、蒽染料、偶氮染料、酞菁染料及其任一组合的至少一种。

37. 权利要求 36 的自给磷酸盐传感器,其中所述的聚合物基体包含至少一种水凝胶,该水凝胶选自聚甲基丙烯酸羟乙酯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,聚甲基丙烯酸甘油酯,聚乙烯醇,聚环氧乙烷,聚丙烯酰胺,聚(N-丙烯酰胺),聚(N,N-二甲基氨基丙基-N'-丙烯酰胺),聚乙烯亚胺,钠/钾聚(丙烯酸盐),多聚糖,聚乙烯基吡咯烷酮,及其共聚物。

38. 一种用于测量试样中的痕量浓度化学物种浓度的传感器,所述的传感器包含水凝胶传感器薄膜,该传感器薄膜包含季铵、季磷、季咪唑鎓、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓或季铈盐,和指示剂、染料、颜料或试剂和/或其组合,其中当被曝露于在试样溶液中的化学物种时,所述的指示剂、染料、颜料或试剂和/或其组合改变其在紫外、可见光或近红外光谱范围内的光学性能,并且其中所述的指示剂是通过与季铵、季磷、季咪唑鎓、季吡啶鎓、季吡咯烷鎓或季铈盐形成离子对而在所述水凝胶传感器薄膜中固定的,其中季铵盐的浓度显著高于形成离子对所需的化学计量数量。

测量痕量浓度化学物种的传感器的材料成分和使用传感器的方法

[0001] 发明背景

[0002] 涉及的相关申请

[0003] 本申请要求名称为“测量痕量浓度化学物种的传感器的材料成分和使用传感器的方法”的美国专利申请 No. 11/259, 506 和名称为“自给磷酸盐传感器及其使用方法”的美国专利申请 No. 11/259, 712 在 35 U. S. C. § 119(e) 下的优先权, 二者的申请日都是 2005 年 10 月 26 日。

技术领域

[0004] 本发明通常涉及用于试样的光学分析的传感器, 并特别涉及传感器的材料成分和使用所述传感器测量痕量浓度的化学物种的方法。

[0005] 相关领域的描述

[0006] 用于量化在流体中的挥发性和非挥发性化合物的传感方法和传感器薄膜是本领域已知的。典型的, 量化这些参数是使用为该目的而特别设计的专门传感器系统来进行的。这些传感器系统应用不同的原理(包括电化学、光学、声学 and 磁学)来运行。例如, 传感器系统被用来进行生物学、化学和生物化学试样的光学检查。已经发展了多种使用比色液体和固体试剂来操作的分光镜传感器, 实际上, 分析化学中的光度测定指示剂已经变成了许多市售光学传感器和探针的选择试剂。

[0007] 光学传感器比其他类型的传感器具有诸多的优势, 最主要的是它们宽范围的传感原理: 光学传感器可以响应其他传感器无法响应的被分析物。同样, 使用光学传感器, 不仅能够进行“直接的”被分析物检测(其中测量被分析物的分光特性), 而且还能进行“间接地”被分析物检测(其中使用传感试剂)。通过与被分析物物种相互作用, 这样的试剂经历了它的光学性能例如弹性或非弹性散射、吸收、发光强度、发光寿命或偏振态的改变。值得注意的, 这种类型的间接检测将化学选择性和分光测量所提供的测量相结合, 并经常能够克服另外的麻烦的干涉效应。

[0008] 因为光度测量指示剂最初是用于水性应用而发展起来的, 所以将它们固定于固体载体中是将它们应用于光学传感的关键问题。用于试剂基光学传感器聚合物材料通常是络合的多组分配料(formulation)。关键的配料成分包括化学灵敏(sensitive)试剂(指示剂)、聚合物基体、辅助的次要添加剂和常规溶剂或溶剂混合物。但是, 预测用来产生某些期望功能的传感器材料的最佳配料是困难的。

[0009] 例如, 磷酸盐是水处理工业中经常被分析的物质。磷酸盐分析也常见于环境监控、临床诊断和其他工业领域例如采矿和冶金加工。光学传感器通常用于分析磷酸盐。

[0010] 一种用于磷酸盐检测的常规使用的光学方法是钼蓝(molybdenum blue)方法。钼蓝方法的基本机理包括通过正磷酸盐和钼酸盐反应形成杂多酸(HPA)。形成钼酸, 然后使用还原剂在酸性条件下进行还原产生颜色。几种其他的基于 HPA 化学的用于在水溶液中的磷酸盐分析的方法也是已知的。它们包括钒钼磷酸(vanadomolybdophosphoric acid)方法、

钼-氯化亚锡方法和阳离子染料-HPA 络合方法。HPA 方法可以是比色的,其是在与被分析物接触后传感器结果的颜色变化,和/或它可以是光度测量的,其是在与被分析物接触后传感器结果的光学性能的可测量的变化。

[0011] 已知的用于磷酸盐分析的基于形成 HPA 的光度测量方法需要强酸介质,这迫使在传感器配料中使用浓硫酸溶液。在阳离子染料-HPA 络合物方法的情况中,通常使用三苯甲烷染料。中性 pH 的三苯甲烷溶液的吸收带通常与染料-HPA 络合物的吸收带交叠。因此,用于磷酸盐检测的测试介质的 pH 必须被控制在低于染料的转变 pH,使得显示由于染料-HPA 络合物形成引起的吸光度变化。已知的光度测量方法具有几个缺点,包括需要腐蚀性和毒性试剂以及在阳离子染料-HPA 络合物的情况下是高度 pH 依赖的。

[0012] 硅酸盐干涉是另外一个用于磷酸盐分析的 HPA 方法的缺点。已知在试样水中 3.0ppm 硅酸盐能够干涉阳离子染料-HPA 方法。已知通常使用的钼蓝方法能够经受高到仅仅 10ppm 硅酸盐浓度。硅酸盐在天然水中是到处存在的,因此因为硅酸盐的干涉,在这些情况中检测磷酸盐的浓度变得很困难。

[0013] 而且,用在已知的光度测量方法中的试剂通常是不相容的,其导致使用逐步的方法来检测磷酸盐。将试样随预先存在的试剂加入到反应器中(或限定的位置),然后暴露于单独储存的还原剂。这种试剂的不稳定性和缺少化学兼容性阻碍了单反应器式(one-reactor)的方案,因此限制了自给传感器的发展。

[0014] 为了作为现场测试装置的传感器的方便和有效应用,需要自给固体传感器。因为光学指示剂最初是作为水性应用而发展的,因此将它们固定于固体载体中是它们应用于光学传感的关键问题。试剂的不相容和需要低的 pH 阻碍了这种固定。此外,固态传感器对低浓度的灵敏性也是一个问题。例如,在美国专利 No. 5858797 中,所述的基于钼蓝化学的磷酸盐测试条仅仅对高于 6ppm 的磷酸盐浓度灵敏。此外,所述的钼蓝试剂和还原剂必须分层沉积来将试剂的稳定性问题减少到最小。

[0015] 因此,这里存在着对简化的传感器的强烈需求,其能够容易的用来进行多个定量分析和/或其他具有高的再现性的(这产生提高的传感器灵敏性、对干涉降低的响应、增强的稳定性)生物学、化学和物理环境参数和其他期望的参数光学分析。

[0016] 发明概述

[0017] 在一个方面,本发明涉及到一种用传感器薄膜定量测量在试样溶液中的化学物种浓度的方法。该方法包括制备一种具有含指示剂的化学成分的水凝胶传感器薄膜,当暴露于在所述试样溶液中的化学物种时,所述指示剂改变它在紫外、可见光或近红外光谱范围内的光学性能。该方法进一步包括将该薄膜暴露于固定量的试样溶液。该方法进一步包括使用光学扫描设备来测量所述的薄膜在接近指示剂的最大吸光度峰($\lambda_{\max}$)的波长处的吸光度。该方法还包括使用从该传感器薄膜所测量的平均吸光度来量化确定试样溶液中的化学物种的浓度。

[0018] 本发明另一方面是一种用多个传感器薄膜来定量测量在试样溶液中的化学物种的浓度的方法,所述的方法包括制备多个水凝胶传感器薄膜,在被暴露于试样溶液的化学物种时,其改变它们在紫外、可见光或近红外光谱范围内的光学性能,其中被加入到水凝胶薄膜中的化学成分包含 pH 指示剂、表面活性剂和酸。该方法还包括通过预定的模式改变在所述的多个薄膜的每个中的酸浓度。该方法还包括将该薄膜暴露于固定量的试样溶液。该

方法进一步包括使用光学扫描设备测量该薄膜在接近指示剂最大吸光度峰的波长的吸光度和使用从传感器薄膜所测量的平均吸光度来量化确定在试样溶液中的化学物种的浓度。

[0019] 在另一方面,本发明涉及到用于测量在试样中痕量浓度的化学物种浓度的传感器。所述传感器包括含季铵盐、季磷盐或季咪唑鎓盐和指示剂的水凝胶传感器薄膜。在被曝露于试样溶液中的化学物种时,该指示剂改变它在紫外、可见光或近红外光谱范围内的光学性能。该指示剂通过与季铵离子形成离子对而被固定在水凝胶薄膜中,其中季铵盐的浓度显著高于离子对所需的化学计量数量。

[0020] 在另一方面,本发明涉及到用于测量在试样中痕量浓度的化学物种浓度的传感器。所述传感器包括含指示剂和添加剂的水凝胶传感器薄膜,所述添加剂增加了对化学物种响应的传感器灵敏性,这里添加剂是聚合物并且这里传感器薄膜是通过将水凝胶、指示剂和第二聚合物溶解于常规溶剂混合物而制备的。在被曝露于试样溶液的化学物种时,该指示剂改变它在紫外、可见光或近红外光谱范围内的光学性能。

[0021] 根据另一方面,本发明涉及到一种所述的自给磷酸盐传感器。该自给磷酸盐传感器包括至少一种被分析物特效试剂和至少一种 pH 调整剂。该自给磷酸盐传感器可以用在溶液中或以固态装置的形式使用。还描述了使用所述的自给磷酸盐测定试样中的磷酸盐浓度的方法。

[0022] 根据另一方面,所述的被分析物特效试剂包括钼酸盐和染料以及作为 pH 调整剂的磺酸。该自给磷酸盐传感器可以进一步包括溶剂或可以被固定在聚合物基体中。

[0023] 根据另一方面,所述的被分析物特效试剂包括金属络合物和染料以及作为 pH 调整剂的磺酸。该自给磷酸盐传感器还可以包括非水溶剂。根据一个另外的方面,被分析物特效试剂包括金属络合物和染料以及作为 pH 调整剂的胺。该自给磷酸盐传感器可以被固定在聚合物基体中。

[0024] 根据本发明的一种实施方案,描述了一种测定试样中的磷酸盐的方法。所述的方法包括,将试样和上述的自给磷酸盐传感器相接触,测量由所述的试样和自给磷酸盐传感器相接触所产生的自给磷酸盐传感器的光学性能的变化;和将所述的光学性能的变化转化成磷酸盐浓度。

[0025] 本发明及其相对于现有技术的优点将通过参考附图来阅读下面的详细说明和附加的权利要求而变得显而易见。

附图说明

[0026] 通过参考下面的本发明结合附图的实施方案的描述,本发明的上述和其他特征将变得更显而易见并且本发明自身将被更好的理解,其中:

[0027] 图 1 是根据本发明的一种实施方案的作为薄膜布置在基底上的自给传感器的横截面图。

[0028] 图 2 是与试样接触的图 1 的自给传感器的横截面图。

[0029] 图 3 是与试样接触产生磷酸盐传感器光学性能变化之后的图 1 的自给传感器的横截面图。

[0030] 图 4 是图 1 的自给传感器的一种包含在 Dowanol 中的 h-PBMP-Zn-PC 紫络合物的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0031] 图 5 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的 h-PBMP-Zn-PC 紫络合物的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0032] 图 6 是图 1 的自给传感器的一种包含在 Dowanol 中的 h-PBMP-Zn-PC 紫络合物的实施方案的校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0033] 图 7 是图 1 的自给传感器的一种包含在水中的天青 (Azure)C 和钼酸盐的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0034] 图 8 是图 1 的自给传感器的一种包含在水中的天青 C 和钼酸盐的实施方案的校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0035] 图 9 是图 1 的自给传感器的一种包含在水中的天青 B 和钼酸盐的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0036] 图 10 是图 1 的自给传感器的一种包含在水中的天青 B 和钼酸盐的表现出蓝色到紫色的反应 (blue-to-violet reaction) 的实施方案的校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0037] 图 11 是图 1 的自给传感器的一种包含在水中的亮甲酚蓝 (BrilliantCresyl Blue) 和钼酸盐的实施方案的校准曲线,其通过将 622nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0038] 图 12 是图 1 的自给传感器的一种包含在水中的天青 B 和钼酸盐的实施方案的低浓度校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0039] 图 13 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的天青 B 和钼酸盐的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0040] 图 14 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的天青 B 和钼酸盐的实施方案的校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0041] 图 15 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的孔雀石绿 (Malachite Green) 和钼酸盐的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0042] 图 16 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的孔雀石绿和钼酸盐的实施方案的校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0043] 图 17 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的碱性蓝 (Basic Blue) 和钼酸盐的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0044] 图 18 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的碱性蓝和钼酸盐的实施方案的校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0045] 图 19 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的亚甲基蓝 (methylene Blue) 和钼酸盐的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0046] 图 20 是图 1 的自给传感器的一种包含在聚合物基体中的亚甲基蓝和钼酸盐的实施方案的校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0047] 图 21 是图 1 的自给传感器的一种包含在增塑聚合物基体中的碱性蓝和钼酸盐的实施方案不同磷酸盐浓度的一组光谱。

[0048] 图 22 是图 1 的自给传感器的一种包含在增塑聚合物基体中的碱性蓝和钼酸盐的实施方案的校准曲线,其通过将 650nm 的吸光度作为磷酸盐浓度的函数作图来获得。

[0049] 图 23 举例说明了根据本发明另外一种实施方案的钼酸盐传感器薄膜在不同的钼

酸盐浓度的吸收光谱；

[0050] 图 24 举例说明了图 23 的传感器薄膜的响应曲线；

[0051] 图 25 举例说明了根据本发明另外一种实施方案的镁传感器在不同的镁浓度的吸收光谱；

[0052] 图 26 举例说明了图 25 的传感器薄膜的响应曲线；

[0053] 图 27 举例说明了根据本发明另外一种实施方案的硬度传感器在不同的镁浓度的吸收光谱；

[0054] 图 28 举例说明了图 27 的传感器薄膜的响应曲线；

[0055] 图 29 举例说明了根据本发明另外一种实施方案的钙传感器在不同的钙浓度的吸收光谱；

[0056] 图 30 举例说明了图 29 的传感器薄膜的响应曲线；

[0057] 图 31 举例说明了根据本发明另外一种实施方案的亚硫酸盐传感器在不同的亚硫酸盐浓度的吸收光谱；

[0058] 图 32 举例说明了图 31 的传感器薄膜的响应曲线；

[0059] 图 33 举例说明了根据本发明另外一种实施方案的亚硫酸盐传感器在不同的亚硫酸盐浓度的一组典型光谱；

[0060] 图 34 表示图 33 的传感器薄膜的典型的响应曲线；

[0061] 图 35 举例说明了碱度传感器的校准曲线；

[0062] 图 36 举例说明了在 pHEMA 传感器薄膜中加入渐增的浓度的 Nafion 聚合物后的响应的灵敏性的提高；和

[0063] 图 37 举例说明了在曝露于 2ppm 氯后对传感器信号作图的图 36 的提高，证明了存在着 PHEMA 中 Nafion 浓度的关键的非直觉区域，这里获得最大的传感器响应。

[0064] 在整个附图中，相应的附图标记表示相应的部分。

[0065] 发明详述

[0066] 本发明现在将参考附图在下面进行详细描述，其中详细描述了优选的实施方案来使得本发明能够付诸实施。虽然本发明参考这些特定的优选实施方案进行描述，但是可以理解本发明不局限于这些优选的实施方案。而是相反，本发明包括许多的改变、变化和等价物，其考虑到下面的详细描述将变得显而易见。

[0067] 所公开的是用于测定在试样中的痕量浓度化学物种的浓度的改进的传感器材料成分和方法。此处所述的自给传感器的实施方案可以用于水性或非水性溶液中或以固态装置的形式使用。这样的自给传感器具有优点即不需要后加的试剂来测量被分析物浓度并且被分析物检测需要最少数目的程序步骤。此外，自给传感器提供增强的灵敏性和更快的响应时间。本发明的实施方案还提供一种测量试样中的化学物种浓度的方法。试样中的浓度可以使用校准曲线来定量确定，该校准曲线通过用已知浓度测试试样来产生。

[0068] 在一个方面，该自给传感器是一种光学传感器。光学传感器比其他类型的传感器具有诸多的优势，最主要的是它们宽范围的传感 (transduction) 原理：光学传感器可以响应其他传感器无法响应的被分析物。同样，使用光学传感器，不仅能够进行“直接的”被分析物检测，其中测量被分析物的分光特性，而且还能进行“间接地”被分析物检测，其中使用传感试剂。在与被分析物物种相互作用后，这样的试剂经历了它的光学性能例如弹性或非

弹性散射、吸收、发光强度、发光寿命或偏振态的改变。值得注意的,这种类型的间接检测将化学选择性和分光测量所提供的测量相结合,并经常能够克服另外的麻烦的干涉效应。

[0069] 根据本发明,在曝露于痕量浓度的化学物种时,所述的传感器材料改变它们在紫外(UV)、可见光或近红外(IR)光谱范围内的光学性能。所述的薄膜是聚合物基成分,其通常包括化学灵敏(sensitive)的被分析物特效试剂(例如荧光或比色指示剂)、聚合物基体或聚合物基体的组合和辅助的次要添加剂,其中该薄膜是从中常规的溶剂或溶剂混合物中的所述组分的溶液来制造的。被分析物特效试剂被固定在聚合物基体内来形成传感器薄膜。添加剂的例子是表面活性剂和内缓冲剂。还可以包括其他的添加剂。用于传感器薄膜的聚合物对于所选的被分析物是可透过的,这里被分析物是通过传感器检测的某些化学物种或某种化学物种。被分析物特效试剂经历作为被分析物浓度的函数的它的光学性能的改变(例如吸光度、荧光性)。期望地,被分析物特效试剂经历在薄膜外的它的光学性能的改变,这里响应的变化不受如由传感器配料提供的干涉物种的存在的影响。所述的测量是使用本领域技术人员已知的紫外/可见光/近IR检测系统来进行的。

[0070] 通过调整传感器薄膜的成分来达到期望的响应,这里所述的成分包括在薄膜中的另外的成分。例如,通过调整被固定的被分析物特效试剂的氧化电位和聚合物基体成分的选择来达到期望的传感器响应,这里所述的聚合物基体成分是另外的聚合物。期望的是该传感器薄膜是自给的,因此其不需要薄膜外的辅助试剂。

[0071] 在一种实施方案中,上述的自给传感器包括被分析物特效试剂和pH调整剂。作为此处使用的,“被分析物特效试剂”是表现出以下性能变化的化合物:色度、光折射、光致变色、热致变色、荧光、弹性散射、非弹性散射、偏振和任何其他在检测物理、化学和生物物种中有用的光学性能。被分析物特效试剂可以包括金属络合物或盐、有机和无机染料或颜料、纳米晶体、纳米粒子、量子点(quantum point)、有机荧光团、无机荧光团及它们的组合。

[0072] 传感器中的pH调整剂充当缓冲剂并保持传感器配料的pH水平在一个恒定的pH,其对于传感机制是更适合的。pH调整剂的选择取决于所用的被分析物特效试剂的性质,但pH调整剂可以包括酸、碱或盐。

[0073] 此处所述的自给传感器可以在溶液中以或以固态装置的形式使用。对于传感器以溶液形式的应用,选择用于不同构成的传感器的常规溶剂。这样的溶剂的一些例子包括但不限于去离子水(DI水),1-甲氧基-2-丙醇(Dowanol),乙醇,丙酮,氯仿,甲苯,二甲苯,苯,异丙醇,2-乙氧基乙醇,2-丁氧基乙醇,二氯甲烷,四氢呋喃,二乙酸乙二醇酯和全氟(2-丁基四氢呋喃)。

[0074] 对于自给传感器以固态装置形式的应用,将上述的传感器附着到或固定在聚合物基体中。然后将该传感器作为薄膜布置于基底上。可以理解用来产生传感器薄膜的聚合物材料会影响检测性能例如选择性,灵敏性和检测限度。因此,适用于传感器薄膜的材料选自能够提供期望的响应时间,期望的渗透性,期望的溶解性,透明度和硬度,以及其他类似的与待分析的感兴趣的材料相关的性能的聚合物材料。

[0075] 传感器薄膜的聚合物基体优选是塑料薄膜,即树脂薄膜。用来形成聚合物载体的树脂取决于传感器的应用。将树脂溶解在溶剂中,使得被分析物特效试剂分散在液体介质中。可选择地,被分析物特效试剂可以直接应用于已经形成的塑料薄膜。在一种实施方案中,制造聚合物薄膜并通过任何已知的方式例如蒸发来从该薄膜中除去溶剂,随后将干薄

膜暴露于含至少一种试剂的掺合液 (cocktail) 中。以这种方式将试剂混入到薄膜中。在一种实施方案中,通过用化学混合物薄层来涂覆透明塑料表面来制备传感器薄膜并使其在空气和黑暗中干燥几个小时的时期。最终薄膜厚度理想的是大约 0.1- 大约 200 微米,更优选 0.5-100 微米和更优选 1-50 微米。

[0076] 为了评价响应,将所述的薄膜暴露于被分析物的水性试样。期望地,被分析物的水性试样的量为大约 30 μ L- 大约 50 μ L 的试样,但是其他的量也是预期的而不脱离本发明的范围。暴露时间优选大约 0.5-1000 秒,更优选 1-500 秒,和更优选 5-300 秒。在一种实施方案中,水试样然后在传感器薄膜测量之前除去。可选择地,该水试样可以在测量过程中存在。在又一种另外的实施方案中,测量在水暴露之前、水暴露之中和水暴露之后连续进行的。在另外的实施方案中,测量在水暴露之前、水暴露之中是连续进行的。

[0077] 可以理解用来产生传感器薄膜的聚合物材料会影响检测性能例如选择性,灵敏性和检测限度。因此,适用于传感器薄膜的材料选自能够提供期望的响应时间,期望的渗透性,期望的溶解性,透明度和硬度,以及其他类似的与感兴趣的材料相关的性能的聚合物材料。合适的可以用作根据本发明的聚合物载体的聚合物是水凝胶。作为此处定义的,水凝胶是三维网状的亲水聚合物,其已经连接在一起形成水可溶胀的但水不溶解的结构。术语水凝胶被应用于干态(干凝胶)以及湿态的亲水聚合物,如美国专利 No. 5744794 中所述。

[0078] 许多不同的方法可以用来将这些水凝胶连接在一起。首先,连接水凝胶可以利用通过辐射或自由基交联亲水聚合物,例子是聚甲基丙烯酸羟乙酯,聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,聚甲基丙烯酸甘油酯,聚乙烯醇,聚环氧乙烷,聚丙烯酰胺,聚(N-丙烯酰胺),聚(N,N-二甲基氨基丙基-N'-丙烯酰胺),聚乙烯亚胺(polyethylene imines),钠/钾聚(丙烯酸酯)(sodium/potassium poly(acrylate)),多聚糖例如黄原酸盐(xanthates)、藻酸盐(alginates)、瓜耳胶、琼脂糖等,聚(乙烯基吡咯烷酮)和纤维素基衍生物。第二,连接可以利用通过化学交联亲水聚合物和单体和适当的多官能单体,例子包括与合适的试剂交联的聚甲基丙烯酸羟乙酯,所述的试剂是例如 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,聚乙二醇二丙烯酸酯,三甘醇二丙烯酸酯,四甘醇二甲基丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯,一缩二季戊四醇五丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,丙氧基化甘油基三丙烯酸酯,乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,己二醇二丙烯酸酯,己二醇二甲基丙烯酸酯和其他的二-和三-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸羟乙酯单体和二甲基丙烯酸酯交联剂的共聚;聚(环氧乙烷)型聚氨酯(poly(ethylene oxide)based polyurethanes),其通过羟基封端的聚(乙二醇)和多异氰酸酯反应制备或通过二异氰酸酯在多官能单体例如三元醇存在下反应来制备;和用二醛,二环氧化物和多元酸交联的纤维素衍生物。第三,通过将亲水单体和聚合物混入到嵌段和接枝共聚物中而连接,例子是聚(环氧乙烷)和合适的聚合物的嵌段和接枝共聚物,例如聚(乙二醇)(PEG),丙烯酸(AA),聚乙烯基吡咯烷酮,聚乙酸乙烯酯,聚乙烯醇, N,N'-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯,聚(丙烯酰胺-共聚-甲基丙烯酸甲酯),聚(N-异丙基丙烯酰胺),聚(甲基丙烯酸羟丙酯-共聚-N,N'-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯);聚(乙烯基吡咯烷酮)-共聚-聚苯乙烯共聚物;聚(乙烯基吡咯烷酮)-共聚-乙醇共聚物;聚氨酯;聚氨酯脲;基于聚(环氧乙烷)的聚氨酯脲;聚氨酯脲和聚(丙烯腈)-共聚-聚(丙烯酸)共聚物;和多种聚(丙烯腈),聚(乙醇)和聚(丙烯酸)的

衍生物。分子络合物形成还可以发生在亲水聚合物和其他聚合物之间,例子是具有聚(丙烯酸)和聚(甲基丙烯酸)的聚(环氧乙烷)水凝胶络合物(complex)。最后,通过高分子量亲水聚合物的缠结交联来连接,例子是基于用多官能丙烯酸类或乙烯基单体掺合的高分子量聚(环氧乙烷)的水凝胶。

[0079] 同上所述,也可以使用上述聚合物的单体成分的共聚物或共缩聚物,和前述聚合物的混合物。应用这些材料的例子见 Michie,等,“Distributed pH and Water detection using fiber-optic Sensor and hydrogels,”J.Lightwave Technol.1995,13,1415-1420; Bownass, 等,“Serially multiplexed point sensor for the detection of high humidity in passive optical networks,”Opt.Lett.1997,22,346-348; 和美国专利 No. 5744794。

[0080] 同上所述,构成聚合物基体的水凝胶溶解在合适的溶剂中,所述溶剂包括但不限于:二(乙二醇)甲基醚和乙二醇苯基醚,1-甲氧基-2-丙醇,乙醇,丙酮,氯仿,甲苯,二甲苯,苯,异丙醇,2-乙氧基乙醇,2-丁氧基乙醇,二氯甲烷,四氢呋喃,乙二醇二乙酸酯和全氟(2-丁基四氢呋喃)。通常,在含树脂的溶液中的溶剂的浓度是大约 70 重量%或更高,大约 75 重量%-大约 90 重量%是期望的并且大约 80 重量%是优选的。一种优选的将用于下面示例性目的之水凝胶是溶解在包括 1-甲氧基-2-丙醇的溶剂中的聚(2-甲基丙烯酸羟乙酯)(pHEMA)。

[0081] 传感器薄膜的聚合物基体优选对于所选择的被分析物是可透过的。传感器薄膜可以对被分析物是选择性透过的,基于尺寸(即,分子量);疏水/亲水性;相(即,被分析物是否是液体、气体或固体);溶解性;离子电荷;抑制胶质或微粒材料扩散的能力;或除了被分析物自身之外的水试样的成分(例如,在钙测量期间的试样的 pH)。

[0082] 将被分析物特效试剂混入或施用到聚合物基体来产生传感器薄膜。用作被分析物特效试剂的材料混有染料和本领域已知的作为指示剂的试剂。作为此处使用的,“被分析物特效试剂”是指示剂,其表现出色度、光折射、光致变色、热致变色、荧光、弹性散射、非弹性散射、偏振或任何其他对检测物理、化学和生物物种有用的光学性能。被分析物特效试剂包括有机和无机染料和颜料,纳米晶体,纳米粒子,量子点,有机荧光团,无机荧光团和类似材料。

[0083] 可以用作被分析物特效试剂的化合物的实例包括有机染料,有机荧光团,荧光染料,IR 吸收染料,UV 吸收染料,光致变色染料,热致变色染料,磺酞(sulphonaphthalein)染料,和其他已知的可以用于该目的之染料。染料的特别实例包括溴代连苯三酚红(bromopyrogallol red),二甲苯胺蓝(xylidyl blue)I,偶氮氯膦(chlorophosphonazo)III,亮绿(brilliantgreen),咕吨染料(xanthene dye)例如若丹明(rhodamine)B,若丹明 6G,曙红(eosine),焰红(phloxine)B 等等,吖啶(acridine)染料例如吖啶橙,吖啶红等等,偶氮染料例如乙基红(ethyl red),甲基红(methyl red)等等,卟啉(porphyrin)染料,酞菁(phthalocyanine)染料,花青(cyanine)染料例如 3,3'-二乙基硫杂羰花青碘(diethylthiacarbocyanine iodide),3,3'-二乙基氧杂二羰花青碘(diethyloxadicarbocyanine iodide)等等,部花青(merocyanine)染料,苯乙烯(styryl)染料,Oxonol 染料,三芳基甲烷染料,亚甲基蓝(methylene blue),苯酚蓝(phenol blue)等等。同样可以使用其他染料,包括 pH 敏感染料如溴百里酚蓝(bromothymol blue)和溴

甲酚绿 (bromocresol green)。可以用作被分析物特效试剂的荧光材料结合到传感器薄膜上的特定的预定位置,并且当通过特定光波长激发时,发荧光。适当的波长范围是大约 200nm- 大约 1100nm,更优选大约 300nm- 大约 1000nm,最优选大约 350nm- 大约 950nm。在其他的实施方案中,可以使用结合到特定的预定位置的非荧光被分析物特效试剂。这样的试剂包括光吸收材料例如近红外 (NIR) 吸收材料。NIR 吸收材料的例子包括炭黑和聚(苯乙烯磺酸酯)/聚(2,3-二氢噻吩并(3,4-b)-1,4-二氧芑)。在一种实施方案中,所述的被分析物特效试剂是在大约 620-670nm 处吸收光的光吸收试剂。在另外一种实施方案中,被分析物特效试剂是在大约 750-820nm 处吸收光的光吸收试剂。在另外一种实施方案中,被分析物特效试剂是在大约 380-420nm 处吸收光的光吸收试剂。依据期望的应用,这些染料可以单独使用或组合使用。用于给定应用所用的有机化合物和数量的选择取决于有机化合物的性质和它将使用的目的。例如,荧光染料可以以本领域已知的 ppm 级浓度加入到树脂粘接剂。

[0084] 在本发明的一种实施方案中,被分析物特效试剂通过在被分析物特效试剂和亲脂性抗衡离子例如季铵离子之间形成离子对而被固定在水凝胶基体中。已知的是季铵离子可以导致被分析物特效试剂的吸收光谱的变化。但是,出乎意料地发现以显著高于与被分析物特效试剂形成离子对所需的化学计量数量的浓度加入季铵离子产生了非常显著的指示剂选择性和灵敏性的提高。作为此处使用的,显著高于形成离子对所需的化学计量数量的浓度意思是季铵离子以相对于指示剂的化学计量数量的大约 5-1000 倍的浓度加入。作为举例并且并非限制,对于具体的钼酸盐传感器,已经确定优选的摩尔比 285 : 1(季铵离子:指示剂)是期望的。作为对比,对于亚硫酸盐传感器,确定的最佳摩尔比是 18 : 1。不局限于任何具体的解释,通常据信当大于临界胶束浓度的数量的季铵离子存在于薄膜中所发生的物理变化是形成了胶束,其在它的表面约束了(bind)多于一个的指示剂-被分析物络合物。因此在阳离子胶束存在下形成大于一(unity)的配位金属比率并可以导致指示剂-被分析物在所期望的紫外-可见光-近红外光谱的响应的增强。

[0085] 下面用于示例性目的并且并非限制的离子对的一个例子是用于 BP 红-MoO₄ 指示剂系统的溴代连苯三酚红 (BR) 和苄基二甲基十四烷基氯化铵 (Zephiramine)。季铵盐的存在已经表现出引起 BP 红-Mo 螯合物吸收最大值的明显的红移,以及螯合物吸收带的增强。相对于结构和质量,选择用于该薄膜的季铵盐以便达到峰吸收($\lambda_{\max}$)位置移动到更长的波长。表 1 列出在润湿时,通过所选择的在 pHEMA 薄膜上的季铵盐所产生的 $\lambda_{\max}$ 。

[0086] 表 1、当用水湿润时,季铵和磷盐对 pHEMA 薄膜的 $\lambda_{\max}$ 的影响

[0087]

季铵盐	$\lambda_{\max}$ (nm)
Zephiramine(十四烷基二甲基苄基氯化铵)	620
TBAB(四丁基溴化铵)	615
TBPB(四丁基溴化磷)	613

[0088] 以显著高于离子对所需的浓度加入季铵盐产生了非常显著的指示剂选择性和灵敏性的提高。当相对于染料以大于化学计量数量加入季铵盐时,观察到了一个显著的在

$\lambda_{\max}$ 方面吸光度向更长的波长的移动,优选在大约 10nm- 大约 30nm,并且更理想地约 20nm。当所述的薄膜在接近于 $\lambda_{\max}$ 的波长测量时,这个移动可以显著提高检测灵敏性。期望地,测量波长是在 $\lambda_{\max}$ 的大约 1-80nm 之内。不局限于任何特定的原因,该效果据信是在阳离子胶束界面上更高级 (order) 的 BP 红 - MoO_4 螯合物 (例如更高的配位体:金属比例) 形成的结果。

[0089] 在本发明另外一种实施方案中,制备多个透明水凝胶薄膜,其含有在被曝露于试样溶液之后改变颜色来获得试样溶液的定量测量的化学成分。在这样的实施方案的一个例子中,制备多个薄膜来用于测量试样溶液的碱度,并且期望地含有在被曝露于试样溶液中的碱性物种之后改变颜色的化学成分。期望地,制备大约 2-12 个透明薄膜,并更优选 2-8 个透明薄膜,并曝露于试样溶液。

[0090] 在一种实施方案中,加入到水凝胶薄膜的化学成分包括 pH 指示剂、表面活性剂和酸。合适的表面活性剂包括季铵盐例如十六烷基三甲基溴化铵,三(十二烷基)甲基氯化铵,四丁基溴化铵,和许多其他的。期望地,表面活性剂减少或基本上消除了薄膜中滤去的指示剂的量。没有表面活性剂,指示剂滤去将产生不期望的吸光度测量的误差。合适的 pH 指示剂染料包括溴甲酚绿 (bromocresol green) 和溴酚蓝 (bromophenolblue)。期望的是 pH 指示剂染料具有接近 4.3 的 pKa 值。

[0091] 根据这种实施方案中所公开的方法,该实施方案中的多个水凝胶薄膜各自含有不同量的酸。一些合适的酸是羧酸和芳基及烷基磺酸例如对甲苯磺酸,但是可以使用任何的能够溶于水凝胶介质中的酸。在每个薄膜中的酸浓度是不同的并且以预定的模式从薄膜到薄膜变化。酸浓度期望地在相对于干 pHEMA (水凝胶) 的大约 0.2 到 50wt% 变化。优选地,具有最低浓度的薄膜具有大约 0.2-20wt%,并更优选大约 0.8-10wt% 的浓度。优选地,具有最高浓度的薄膜具有大约 20-50wt%,并更优选大约 25-35wt% 的浓度。如果使用弱酸例如羧酸,则覆盖给定碱度范围所需的薄膜数小于如果使用强酸所需的薄膜数。这是因为弱酸比强酸表现出更平坦的滴定曲线。但是,弱酸一般和通常存在于水试样中的离子例如钙离子形成络合物。

[0092] 当给定量的试样溶液沉积于水凝胶薄膜上时,试样中的碱性物种中和了所添加的酸。因为通过在薄膜系列中添加不同量的酸产生的酸浓度梯度,当薄膜系列(多个薄膜)曝露于试样溶液时,相应于不同程度的中和,产生颜色变化曲线 (profile)。在所述系列中的全部的薄膜的平均吸光度被用于试样碱度的定量检测。

[0093] 在一个方面,例如对于磷酸盐传感器,所述的自给传感器包括作为被分析物特效试剂的钼酸盐和染料和作为 pH 调整剂的磺酸。钼酸盐可以是市售可得的各种可溶盐中的任一种并且与其他成分相容。合适的可以使用的钼酸盐的例子包括,但不限于铵,钠,钾,钙和锂的钼酸盐。在另一方面,七钼酸铵用作钼酸盐。

[0094] 染料是显色指示剂,在将染料与钼酸盐和磷酸盐接触之后,其表现出传感器光学性能的变化。合适的可以用在被分析物特效试剂中的染料的一些例子包括偶氮染料,噻嗪染料,噻嗪染料,三苯甲烷染料,以及它们任何的组合。在一个方面,被分析物特效试剂包括噻嗪或噻嗪染料。可以使用的噻嗪和噻嗪染料的一些特定的例子包括但不限于天青 A,天青 B,碱性蓝,亚甲基蓝和亮甲酚蓝。

[0095] 可以使用噻嗪和噻嗪染料,因为当测试溶液 pH 被从 3 调整到 0.5 时,大部分噻嗪

和噻嗪染料在 400nm-800nm 范围的光谱的主要吸收带不经历任何显著的变化。这与本领域已知的用于磷酸盐分析的三苯甲烷染料形成对照。三苯甲烷染料的水性溶液在 0-2 的 pH 范围经历颜色转变,表现出在中性 pH 具有 550nm-650nm 吸收最大值的浓色和在低 pH 下少很多的颜色或无色。因为中性 pH 的三苯甲烷染料溶液的吸收带通常与染料-HPA 络合物的吸收带交叠,所以用于磷酸盐检测的测试介质的 pH 必须控制在染料的转变 pH 以下,使得显示由于染料-HPA 络合物的形成产生的吸光度变化。因此,三苯甲烷染料和钼酸盐需要强酸。另一方面,噻嗪和噻嗪染料不需要非常强的酸性条件来抑制染料颜色。实际上,在这种情况下中低浓度的低酸度 pH 调整剂能够带来颜色变化。

[0096] 如所述的,磺酸可以用作本文中所述的自给传感器的 pH 调整剂。选择合适的磺酸,使得传感器配料的 pH 在大约 0.5-3 的范围。在一个方面,对甲苯磺酸被用作 pH 调整剂。选择磺酸的浓度,使得在与钼酸盐和磷酸盐接触时发生染料的颜色转变,或发生吸光度的变化。

[0097] 例如,当所述的噻嗪和噻嗪染料和钼酸盐在水溶液中混合时,其中氢离子和钼酸盐的浓度比例小于 30,观察到染料的主要吸收带显著的红移。在将磷酸盐加入到溶液时,溶液变蓝。另一方面,当所述噻嗪或噻嗪染料和钼酸盐在水溶液中混合时,其中氢离子和钼酸盐的浓度比例保持在 30-120,染料的主要吸收带保持相同并且没有观察到红移。在这种情况下中,加入磷酸盐到测试溶液时主要吸收带降低。吸光度降低与磷酸盐浓度成比例。

[0098] 在一个方面,氢离子浓度和钼酸盐浓度的比例是大约 0.1- 大约 150,而在另一方面,氢离子浓度和钼酸盐浓度的比例是大约 1- 大约 120,和在另外的方面,氢离子浓度和钼酸盐浓度的比例是大约 30- 大约 120。

[0099] 在另外的方面,此处所述的自给传感器,包括至少一种选自聚乙二醇,聚丙二醇,聚氧乙烯烷基醚,聚乙烯醇,或它们任一组合的添加剂。上述的添加剂便于被分析物特效试剂和染料的溶解并且还阻止磷钼酸盐-染料聚集体的形成。因此,通过加入上述的添加剂,可以防止导致信号损失的磷钼酸盐-染料物种的沉积。此外,当自给传感器被固定在聚合物基体中时,上述的化合物可以充当增塑剂并可以帮助增强聚合物基体对于被分析物物种(这个情况中是磷酸盐)的渗透性。

[0100] 在一个方面,聚乙二醇用作自给传感器的添加剂。在一个方面,聚乙二醇添加剂的分子量是大约 100g/mol 到大约 10000g/mol,而在另一方面,聚乙二醇的分子量是大约 200g/mol 到大约 4000g/mol,和在另外一个方面,聚乙二醇的分子量是大约 400g/mol 到大约 600g/mol。在一个方面,聚乙二醇添加剂相对于传感器配料的重量分数是大约 0.1wt% 到大约 20wt%,而在另一方面,聚乙二醇添加剂相对于传感器配料的重量分数是大约 0.5wt% 到大约 10wt%,和在另外一个方面,聚乙二醇添加剂相对于传感器配料的重量分数是大约 1wt% 到大约 5wt%。

[0101] 在另外一个方面,此处所述的自给传感器包括信号增强剂。该信号增强剂可以用与 pH 调整剂相同的材料来形成或可以由不同的材料来形成。信号增强剂可以用来掩蔽自由的同多钼酸盐(free isopolymolybdates),自由的同多钼酸盐不同于磷钼酸盐物种。如果没有被掩蔽,该自由的同多钼酸盐可以与染料形成离子对,导致较高的背景信号或降低的信号,由于单独的磷酸盐造成的。合适的信号增强剂的例子包括,但不限于草酸,磺酸,草酸盐(酯),磺酸盐(酯),和任一它们的组合。

[0102] 在一个方面,被分析物特效试剂包括金属络合物和染料。选择金属络合物使得其对于被分析物(这个情况中是磷酸盐)具有高的特异性。合适的可用的金属络合物的例子包括锌络合物和钴络合物。上述金属络合物进一步包括至少一种能够与该金属阳离子配位的配位体。选择金属配位体络合物使得其提供一些几何学的优先选择,导致特定形状的阴离子的选择结合。合适的配位体的例子包括吡啶,胺和任何其他的含氮配位体。在一种实施方案中,使用(2,6-双(双(2-吡啶基甲基)氨基甲基)-4-甲基-苯酚)配位体的双核锌络合物作为被分析物特效试剂。

[0103] 将金属显色(metalochromic)染料与所述的金属络合物一起使用。可以和金属络合物一起使用的金属显色染料的一些例子包括儿茶酚染料,三苯甲烷染料,噻嗪染料,噁嗪染料,蒽染料,偶氮染料,酞菁染料,和任一它们的组合。一些特定例子的金属显色染料包括,但不限于邻苯二酚紫(pyrocatechol violet),骨螺紫(Murexide),偶氮肿(Arsenazo) I,偶氮肿 III,安替吡啉偶氮(Antipyrilazo) III,偶氮 I(Azo 1),酸显色深蓝(AcidChrome Dark Blue)K, BATA(双-氨基苯氧基(pehnoxy)四乙酸),铬变酸(Chromotropic acid),和 XB-I(3-[3-(2,4-二甲基苯基氨基甲酰基)-2-羟基萘]-1-基-偶氮)-4-羟基苯磺酸,钠盐。

[0104] 选择用于包含金属络合物和金属显色染料的被分析物特效试剂的 pH 调整剂,使得传感器配料的 pH 被保持在 $\text{pH} = 7$ 。合适的 pH 调整剂的例子包括生物缓冲剂例如 Good 的缓冲剂或胺。可以使用的生物缓冲剂的例子包括,但不限于,HEPES(2-[4-(2-羟乙基)-1-哌嗪基]乙烷磺酸)。合适的胺的例子包括,但不限于,环胺或更特别地环己胺。选择 pH 调整剂的浓度使得在与金属络合物和染料接触时发生染料的颜色转变,或发生吸光度的变化。

[0105] 在一个方面,所述的自给传感器包括金属络合物,染料和磺酸 pH 调整剂,其被溶解于非水溶剂中。在另一方面,所述的自给传感器包括金属络合物,染料和胺 pH 调整剂,其被固定于聚合物基体来形成固态装置。

[0106] 传感器薄膜的聚合物基体对于所选择的被分析物是可透过的。传感器薄膜可以对于被分析物是选择性透过的,基于尺寸,即分子量;疏水/亲水性能;相,即是否被分析物是液态,气态或固态;溶解性;离子电荷;或抑制胶体或微粒材料扩散的能力。在一个方面,添加剂例如聚乙二醇,聚丙二醇,聚氧乙烯烷基醚,聚乙烯醇,或任一它们的组合可以被加入到自给传感器中。这些添加剂通过增塑该聚合物基体可以帮助增强聚合物基体对被分析物物种(这种情况下是磷酸盐)的可透过性。

[0107] 此处所述的传感器薄膜可以是自持的或进一步布置在基底例如玻璃,塑料,纸张或金属上。传感器薄膜可以使用本领域技术人员已知的任何技术被施用到或布置到基底上,例如涂抹,喷涂,旋涂,浸涂,丝网印刷等等。在一个方面,将聚合物基体溶于用于被分析物特效试剂和 pH 调整剂的常规的溶剂中然后浸涂到透明塑料表面来形成薄层,然后使其在黑暗中干燥几个小时的时期。可选择地,被分析物特效试剂可以被直接施用到预成形的聚合物薄膜上。

[0108] 将用来涂覆基底表面的溶液浓度保持在低浓度,例如在大约 20wt% 固体到大约 30wt% 固体的范围,使得对薄膜的厚度和它的光学性能没有不利影响。在一个方面,薄膜厚度是大约 1 微米到大约 60 微米,在另一方面,薄膜厚度是大约 2 微米到大约 40 微米,在另

外的实施方案中,薄膜厚度是大约 5 微米到大约 20 微米。

[0109] 在一个方面,将被分析物特效试剂附着到或混入到传感器薄膜中,然后将其布置于光学介质碟片例如 CD 或 DVD 上。

[0110] 在另一方面,当被应用于光学存储介质基底时,被分析物特效试剂在传感器薄膜上形成传感器点。作为此处使用的,“传感器点”和“传感器区域”被替换使用来描述使用光学存储介质驱动用于传感的传感器材料,其设置在预定空间位置处的光学存储介质的表面上或凹槽中,所述凹槽设置于表面中但不穿透含有数字信息的区域。根据所述的应用,传感器点对于物理,化学,生物化学和其他的环境变化是响应的。在一些方面,可以将应用于光学储存介质的传感器薄膜进行处理来形成这些传感器点。用于这样的目的的方法是本领域技术人员已知的并可以包括物理掩蔽系统和负和正光刻方法。可选择地,一旦光学储存介质已经涂覆有聚合物薄膜,则被分析物特效试剂和 pH 调整剂可以作为传感器点应用到该光学存储介质制品上。

[0111] 然后使用所述的传感器来定性和定量分析在水性试样中存在的化学物种。在一个方面,一种测量试样中的浓度的方法包括将试样和此处所述的自给传感器相接触,测量通过将试样和自给磷酸盐-传感器接触所产生的自给传感器的光学性能的变化,并将光学性能的变化转化为浓度。

[0112] 取决于传感器是否是溶液状态或固态,可以通过任何合适的机制或技术来进行传感器和试样的接触。通过其可以发生接触的一些例子包括,但不限于,将传感器溶液和试样溶液相混合,包括:将传感器带浸入测试试样溶液中,用试样溶液点涂传感器薄膜,使试样流过具有传感器的测试装置,等等。

[0113] 在接触之后,光学测量传感器的光学性能的变化。该光学性能的变化可以是简单定性的例如传感器颜色的变化。可选择地,该变化可以是量化的例如,在弹性或非弹性散射,吸收,发光强度,发光寿命或偏振态方面的变化。作为例子,当具有钼酸铵,噻嗪染料例如天青 C,和对甲苯磺酸的传感器和试样接触时,传感器的颜色从紫色变为蓝色,并且在 650nm 出现吸收峰的变化。通过测量吸收峰的变化(增加或降低),可以测量浓度。

[0114] 在一种实施方案中,光学响应的测量可以使用光学系统来进行,其包括白光源(例如钨丝灯,获自 Ocean Optics, Inc. Dunedin, FL) 和便携式分光计(例如 ST2000 型,获自 Ocean Optics, Inc. Dunedin, FL)。所述的分光计装备有在 400nm 照射的 600-槽/mm 光栅和线性 CCD-阵列检测器。期望地,该分光计覆盖 250 到 800nm 的光谱范围,并且到 1100nm,具有大于 30% 的效率。将所述灯的光聚焦于“六环一”分叉光纤反射探针(例如 R400-7-UV/VIS 型,获自 Ocean Optics, Inc. Dunedin, FL) 的一个臂上。探针公用的臂照到传感器材料上。探针第二个臂连接到分光计。对于荧光测量,预过滤来自一个源的光线来选择相关的激发波长。用同样的但是包括发射长通滤片的装置来收集荧光发射。也可以使用其他已知的测量响应的方法。

[0115] 在测量光学性能的变化之后,可以通过将光学性能的变化转化为磷酸盐的浓度来确定试样的浓度。这个转化可以使用校准曲线来进行。校准曲线可以通过测量和已知浓度的试样相接触之后的传感器光学性能的变化来产生。在校准曲线产生之后,未知的试样的浓度可以通过使用校准曲线来测量。在一个方面,在和试样接触后的传感器吸光度变化与所述的浓度成正比例。本发明实施方案的自给传感器可以用于传感宽浓度范围的化学物

种。

[0116] 所述的薄膜可以通过将聚合物溶液沉积到玻璃载玻片的孔中或其他本领域技术人员已知的合适的方法来制备。在一个例子中,所述的孔可以用冲切,粘合剂支持的聚合物掩蔽层来产生。然后将该薄膜暴露于固定量的试样溶液。在将所述的薄膜暴露之后,使用已知的方法在接近或在指示剂最大的吸光度峰的波长测量每个薄膜的吸光度。从传感器薄膜所测量的平均吸光度被用来定量确定试样的碱度。这种方法基于吸光度测量并且即使全部的薄膜改变了颜色,它仍然可以使用。另外,除了色度测量之外,荧光和其他的光学测量也是可能的。

[0117] 在本发明另外一个实施方案中,我们出乎意料地发现将某些聚合物作为添加剂加入到(或混合到)聚合物配料,如果该添加剂在某个浓度的话,则其提供了信号的增强。在这个浓度之上和之下,该效果减弱了。这个效果是在使用称为 IR 768 高氯酸盐的染料 2-[2-[3-[(1,3-二氢-3,3-二甲基-1-丙基-2H-吡啶-2-亚基)亚乙基]-2-苯氧基-1-环己烯-1-基]乙烯基]-3,3-二甲基-1-丙基吡啶鎓高氯酸盐中发现的。当传感器信号改变通过在最高测试浓度的剩余吸光度进行标准化时,Nafion 的加入产生了传感器薄膜的相对响应的提高。

[0118] 一种通过使用自给传感器来测量浓度的方法可以进一步通过参考附图来描述。图 1 是作为薄膜 30 布置在基底 20 上的自给传感器 10 的横截面图。薄膜 30 包括被分析物特效试剂 50 和 pH 调整剂 60(图 3)。被分析物特效试剂 50 可以包括钼盐或金属络合物和染料。

[0119] 图 2 是与试样 40 接触的自给传感器 10 的横截面图。可以通过本领域技术人员已知的任何常规的手段来进行使传感器 10 和试样 40 相接触的方法并且传感器 10 的整个或部分可以和试样 40 相接触。

[0120] 图 3 是在和试样 40 接触之后的自给传感器 10 的横截面图,产生了传感器 80 的光学性能的变化。另外,图 3 描述了通过将被分析物特效试剂 50 和 pH 调整剂 60 与待测样品 70 接触所带来的光学性能的变化的大部分。

[0121] 自给传感器 10 的应用可以包括但不限于,水处理工业中的物质分析,环境监测,临床诊断,和其他的工业领域例如采矿和冶金加工。

[0122] 本发明现在将参考下面的实施例进行更具体的描述。应当注意的是下面的实施例为说明和描述而在此提供;无意欲它们是排他性的或将本发明限制到所公开的精确形式。

[0123] 实施例 1 磷酸盐传感器

[0124] 在下面的测试中,反应产物使用 ^1H NMR 光谱,气相色谱质谱(GC/MS)和快速原子轰击光谱测定法(FAB)来分析。使用装备有光纤探针的 Ocean Optics 分光光度计来测量传感器装置响应。将探针以相对于该装置大约 45° 到大约 90° 的范围角度来定向。

[0125] 试验 1. h-BPMP(2,6-双(双(2-吡啶基甲基)氨基甲基)-4-甲基-苯酚)的合成

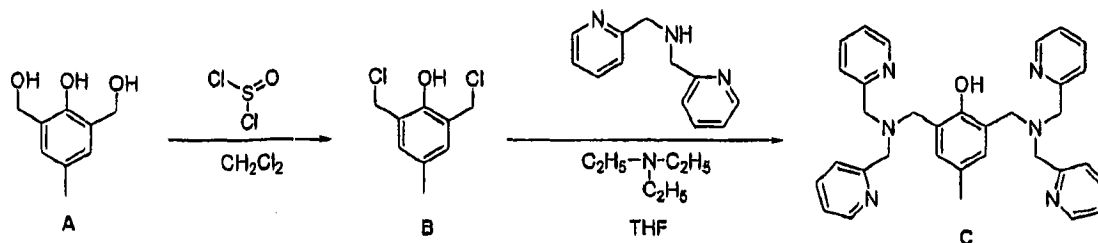
[0126] h-BPMP 的合成根据方案 1 来进行。将 2,6-双(羟基甲基)-4-甲基苯酚(方案 1 的 A)使用亚硫酸二氯在二氯甲烷离子中进行氯化,85%收率。

[0127] 将产物 2,6-双(氯甲基)-4-甲基苯酚(方案 1 的 B)暴露于双吡啶胺来产生配位体(方案 1 的 C),70%收率。

[0128] 2,6-双(氯甲基)-4-甲基苯酚的合成:将2,6-双(羟基甲基)-4-甲基苯酚在25ml 二氯甲烷(DCM)中的悬浮液加入到亚硫酸二氯在50ml的DCM的溶液中。加入后将混合物搅拌10min。快速发生的反应溶解了全部的固体。将该琥珀色的溶液搅拌48小时。将反应物倾倒入100g冰中并用NaOH将水层中和到 $\text{pH} = 7$ 。分离有机材料并用 $3 \times 50\text{ml}$ DCM萃取水层。将合并的有机层用MS干燥,过滤并蒸发干燥。这产生5.2g(85%)的材料B,一种琥珀色的油。 ^1H NMR显示形成大约90%的产物。GCMS显示了在205m/z的校正分子离子峰(M^+)。上述反应的粗产物按原态用于下一步骤。该不稳定的产物在接下来的24小时内使用。

[0129] h-BPMP的合成:将2,6-双(氯甲基)-4-甲基苯酚溶解在15ml的THF中并在 N_2 下用双(2-吡啶)胺和三乙基胺的5ml的THF溶液处理。在 0°C 进行添加达1小时。最终的悬浮液搅拌48小时,过滤并在减压下浓缩。将残余物用20ml水处理并用DCM($3 \times 30\text{ml}$)萃取。将有机材料干燥过滤和蒸发。将残余物在 SiO_2 中用丙酮洗脱进行色谱分离。这产生1.71(70%)g的材料C,为琥珀色固体。FAB:显示了在531m/z的校正分子离子峰(M^+)。 ^1H NMR和该校正产物一致。

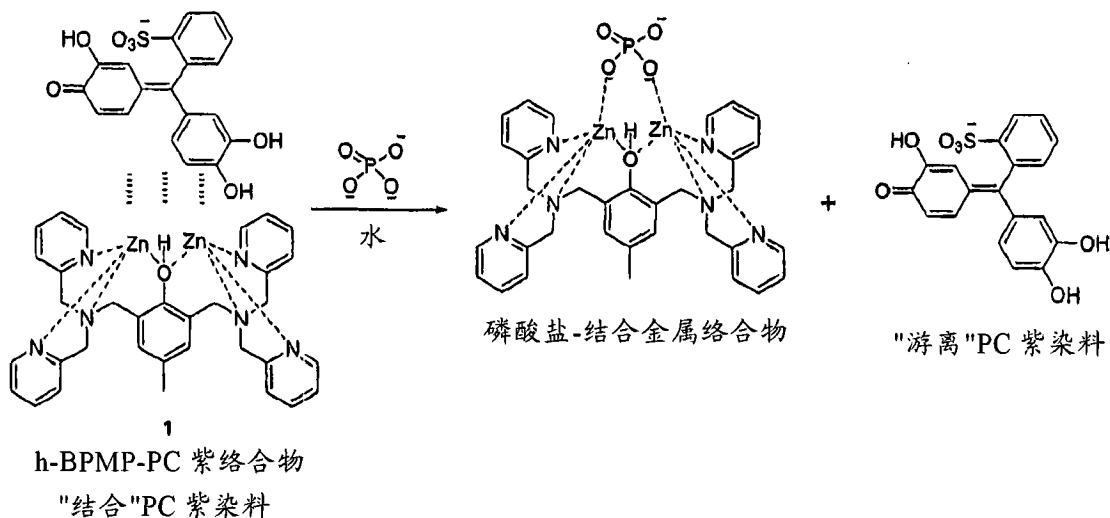
[0130]



[0131] 方案1. h-BPMP(2,6-双(双(2-吡啶基甲基)氨基甲基)-4-甲基-苯酚)的合成

[0132] 在下面的实施例中,将进一步说明如一些实施方案中所述的自给磷酸盐传感器的制备和测试。方案2举例说明了如实施例2和3所述的水性试样中的传感磷酸盐的机理。方案3举例说明了如实施例4-14所述的水性试样中的测试磷酸盐的机理。

[0133]



[0134] 方案2. 如实施例2和3所述的水性试样中的传感磷酸盐的机理

[0135] 试验2. 包含在 Dowanol 中 h-PBMP-Zn-PC 紫络合物的传感器的制备和测试

[0136] 在 100ml 的 Dowanol 中制备三种基本溶液 :A) ZnBr (FW 145.3), 7.7mg, 0.053mmol ; B) h-BPMP (FW = 530), 28mg, 0.053mmol ; 和 C) PC 紫 (FW 408.4), 21.5mg, 0.053mmol。向等分部分的 1.0ml 的 A 中加入 1.0ml 的 B, 随后加入 1.0ml 的 C。向这个混合物中加入 pH = 7 的 2-[4-(2-羟乙基)-1-哌嗪基] 乙烷磺酸 (HEPES) 在 Dowanol 中的溶液, 得到一种蓝绿色溶液。用 2ml Dowanol 稀释 1.0ml 等分部分的溶液并将其曝露于 pH = 6.9 的 PO_4^{3-} 水溶液, 使用 DI 水 pH = 6.9 作为标准, 曝露 3min。记录 400-900nm 的 UV-Vis 光谱。

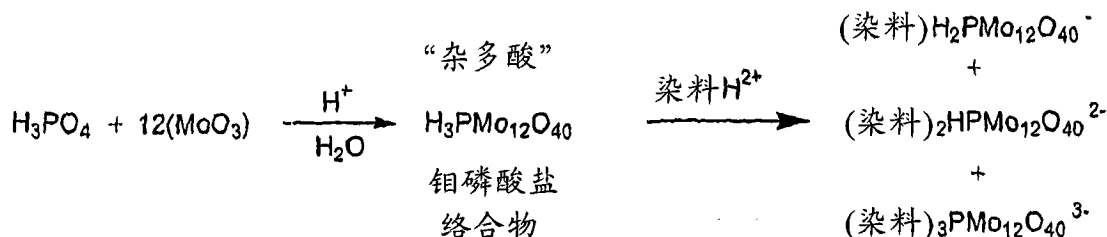
[0137] 图 4 表示对于所述的装置在不同磷酸盐浓度的一组典型的光谱。

[0138] 试验 3. 包含在聚合物基体中的 h-PBMP-Zn-PC 紫络合物传感器的制备和测试。

[0139] 在 100ml Dowanol 中制备三种基本溶液 :A) ZnBr (FW145.3), 7.7mg, 0.053mmol ; B) h-BPMP (FW = 530), 28mg, 0.053mmol ; 和 C) PC 紫 (FW408.4), 21.5mg, 0.053mmol。向等分部分的 0.6ml 的 A 中加入 0.6ml 的 B, 随后加入 0.6ml 的 C。向这个混合物中加入 1.8ml 的 20% 的在 Dowanol 中的 pMMA/pHEMA (1 : 3) 和 3 重量% 双环己基胺, 得到一种蓝绿色溶液。用上述溶液涂覆 (使用两个 3M Scotch Magic 胶带薄膜, 厚度或大约 12 微米) $5 \times 10\text{cm}$ 聚碳酸酯片 (0.5mm 厚度)。将上述涂覆片空气干燥 2h 并曝露于 pH = 6.9 的 PO_4^{3-} 水溶液, 使用 DI 水, pH = 6.9 作为标准, 曝露 3-5min。使用 Ocean Optics 分光光度计在 400-900 以 45° 或 90° 角用在白纸上的聚碳酸酯作背景进行薄膜读数。

[0140] 图 5 表示对于所述的装置在不同磷酸盐浓度的一组典型的光谱。图 6 表示所述装置的校准曲线, 其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0141]



[0142] 方案 3. 如测试 4-14 所述的水性试样中的传感磷酸盐的机理。

[0143] 试验 4. 包含在水中的天青 C 和钼酸盐的传感器制备和测试 : 紫色到蓝色的反应。

[0144] 将对甲苯磺酸 (TsOH), 钼酸铵和天青 C 以所需的浓度溶解在 DI (去离子) 水中。在 1-cm 一次性比色杯 (cuvette) 中将 0.05M 的 TsOH 的 2ml 溶液和 0.25ml 的 0.068M 钼酸铵溶液混合, 随后和 0.1ml 的天青 C 溶液 (在 10ml 水中 10mg, Aldrich 242187) 混合。将大约 0.5ml 的磷酸盐水性试样以不同浓度加入上述溶液中。记录 400-900nm 的 UV-Vis 光谱。

[0145] 图 7 表示所述装置的一组典型的在不同磷酸盐浓度的光谱。图 8 表示所述装置的校准曲线, 其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0146] 试验 5. 包含在水中的天青 B 和钼酸盐的传感器制备和测试 : 紫色到蓝色反应。

[0147] 将对甲苯磺酸 (TsOH), 钼酸铵和天青 B 以所需的浓度溶解在 DI (去离子) 水中。在 1-cm 一次性比色杯中将 0.05M TsOH 的 2ml 溶液和 0.25ml 的 0.068M 钼酸铵溶液混合, 随后和 0.1ml 的天青 B 溶液 (在 10ml 水中 4mg, Aldrich 227935) 混合。将大约 0.5ml 的磷酸盐水性试样以不同浓度加入上述溶液中。记录 400-900nm 的 UV-Vis 光谱。

[0148] 图 9 表示所述装置的一组典型的在不同磷酸盐浓度的光谱。

[0149] 试验 6. 包含在水中的天青 B 和钼酸盐的传感器制备和测试 :蓝色到紫色的反应。

[0150] 将对甲苯磺酸 (TsOH), 钼酸铵和天青 B 以所需的浓度溶解在 DI(去离子)水中。在 1-cm 一次性比色杯中将 0.5M TsOH 的 2ml 溶液和 0.25ml 的 0.068M 钼酸铵溶液混合,随后和 0.1ml 的天青 B 溶液(在 10ml 水中 4mg, Aldrich 227935)混合。将大约 0.5ml 的磷酸盐水性试样以不同浓度加入上述溶液中。记录 400-900nm 的 UV-Vis 光谱。

[0151] 图 10 表示所述装置的校准曲线,其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0152] 试验 7. 包含在水中的亮甲酚蓝和钼酸盐的传感器的制备和测试 :蓝色到紫色反应。

[0153] 将对甲苯磺酸 (TsOH) 以所需的浓度溶解在 DI(去离子)水中。在 1-cm 一次性比色杯中将 0.1ml 的 0.0068M 钼酸铵溶液(在 0.154M 的 TsOH 中)和 0.1ml 的 0.178mM BCB 溶液(Aldrich 858374)(在 0.166M TsOH 中)混合。将大约 2ml 的磷酸盐水性试样以不同浓度加入上述溶液中。记录 400-900nm 的 UV-Vis 光谱。

[0154] 图 11 表示所述装置的校准曲线,其通过将在 622nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0155] 试验 8. 包含在水中的天青 B 和钼酸盐的传感器制备和测试 :低浓度范围校准。

[0156] 将 20ml 正磷酸盐试样(含 0-800ppb 磷酸盐,按 PO_4 计)放于 2-英寸比色杯中,其的光学路径长度是 2.43cm。然后将 0.914g 的 0.174mM 的天青 B(在 1.54mol/kg TsOH 中)和 1.063g 的 0.068mol/kg 的钼酸铵(在 1.54mol/kg TsOH 中)加入到所述的比色杯中。在所述试剂加入试样三分钟之后,用 Hach DR2000 测量 650nm 的吸光度。

[0157] 图 12 表示所述装置的校准曲线,其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。由校准曲线的斜率计算的这个方法的摩尔消光系数是 $140700\text{L}/(\text{mol cm})$ 。

[0158] 测试 9. 用包含钼酸盐和天青 B 的传感器检测自来水试样中的磷酸盐浓度

[0159] 将对甲苯磺酸 (TsOH), 钼酸铵和天青 B 以所需的浓度溶解在 DI(去离子)水中。在 1-cm 一次性比色杯中将 0.2M TsOH 的 2ml 溶液和 0.25ml 的 0.034M 钼酸铵溶液混合,随后和 0.1ml 的天青 B 溶液(在 10ml 水中 4mg)混合。将大约 0.5ml 的自来水试样加入上述溶液中。记录 400-900nm 的 UV-Vis 光谱。校准曲线用从 ACS 级磷酸三钠制备的磷酸盐标准溶液来获得,其用 Hach PhosVer 3 方法来标准化:

[0160] $[\text{PO}_4]/\text{ppm} = -2.867 \cdot A_{650} + 5.915$ 。

[0161] 测量所述试样中的未知的磷酸盐浓度为 1.45ppm。这个数值与通过 ICP 分析的 1.47ppm 和通过 Hach 方法分析的 1.25ppm 相符合。使用 ICP 发射分光计来进行在这个水试样中的其他的污染物的测量。主要的物种是 :Ca, 62ppm ;Mg, 16ppm ;Si, 5.2ppm。

[0162] 测试 10. 包含在聚合物基体中的天青 B 和钼酸盐的传感器的制备和测试

[0163] 将钼酸铵和天青 B 以所需的浓度溶解在去离子水或 1-甲氧基-2-丙醇(Dowanol PM)中。向 9.12mM 天青 B 的 0.15ml 溶液中加入 0.05ml 的 0.68M 钼酸铵,和在 20% pHEMA/Dowanol 的 5g 溶液中的 0.33g TsOH。所述传感器装置通过用化学混合物薄层流涂聚碳酸酯片来制备并使其在黑暗中干燥几个小时的时期。最终的薄膜厚度是 5-20 微米。通过滴涂到薄膜表面上,将该传感器装置曝露于大约 $50 \mu\text{L}$ 各种浓度的磷酸盐水性试样。在滴涂试样 2 分钟后除去液体试样并用恒定的空气流干燥。然后测量该传感器装置的磷酸盐响应。

将该装置放于黑暗的房间中平坦表面上。使用装备有光纤探针的分光光度计测量传感器装置响应。所述的探针以相对于所述装置 90° 角定向。使用在白纸上的聚碳酸酯作为背景。

[0164] 图 13 表示所述装置的一组典型的不同的磷酸盐浓度的光谱。图 14 表示所述装置的校准曲线,其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0165] 测试 11. 包含在聚合物基体中的孔雀石绿和钼酸盐的传感器的制备和测试。

[0166] 将孔雀石绿 (8mg), TsOH(105mg) 和 0.050ml 的 0.51M 钼酸铵溶液在 2.5g 的 20% pHEMA 溶液中混合。所述传感器装置通过用化学混合物薄层流涂聚碳酸酯片来制备并使其在黑暗中干燥几个小时的时期。最终的薄膜厚度是 5-20 微米。通过滴涂到薄膜表面上,将该传感器装置曝露于大约 20 μ L 各种浓度的磷酸盐水性试样。在滴涂试样 2 分钟后除去液体试样并用恒定的空气流干燥。然后测量该传感器装置的磷酸盐响应。将该装置放于黑暗的房间中平坦表面上。使用装备有光纤探针的分光光度计测量传感器装置响应。所述的探针以相对于所述装置的 90° 的角定向。使用在白纸上的聚碳酸酯作为背景。

[0167] 图 15 表示所述装置的一组典型的不同的磷酸盐浓度的光谱。图 16 表示所述装置的校准曲线,其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0168] 测试 12. 包含在聚合物基体中的碱性蓝和钼酸盐的传感器的制备和测试。

[0169] 将碱性蓝 3(5mg), TsOH(105mg) 和 0.025ml 的 0.51M 钼酸铵溶液在 2.5g 的 20% pHEMA 溶液中混合。所述传感器装置通过用化学混合物薄层流涂聚碳酸酯片来制备并使其在黑暗中干燥几个小时的时期。最终的薄膜厚度是 5-20 微米。通过滴涂到薄膜表面上,将该传感器装置曝露于大约 20 μ L 各种浓度的磷酸盐水性试样。在滴涂试样 2 分钟后除去液体试样并用恒定的空气流干燥。然后测量该传感器装置的磷酸盐响应。将该装置放于黑暗的房间中平坦表面上。使用装备有光纤探针的分光光度计测量传感器装置响应。所述的探针以相对于所述装置的 90° 的角定向。使用在白纸上的聚碳酸酯作为背景。

[0170] 图 17 表示所述装置的一组典型的不同的磷酸盐浓度的光谱。图 18 表示所述装置的校准曲线,其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0171] 测试 13. 包含在聚合物基体中的亚甲基蓝和钼酸盐的传感器的制备和测试。

[0172] 将 2mg 的亚甲基蓝, 5mg 草酸钠, 10 μ L 的 $0.64\text{M}(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 105mg TsOH 加入到 20% pHEMA/ 羟醚基溶剂的 2.5g 溶液中。将混合物在 21°C 在黑暗中搅拌直到全部的固体溶解。所述装置通过用化学混合物薄层涂覆透明塑料表面来制备并使其在黑暗中干燥几个小时的时期。最终的薄膜厚度是 5-20 微米。将该装置曝露于大约 50 μ L 各种浓度的磷酸盐水性试样,曝露时间通常是 120 秒。然后除去水试样并用恒定的空气流干燥所述的薄膜。然后测量该装置的磷酸盐响应。将该装置放于黑暗的房间中平坦表面上。使用装备有光纤探针的分光光度计测量传感器装置响应。所述的探针以相对于所述装置的 90° 的角定向。

[0173] 图 19 表示所述装置的一组典型的不同的磷酸盐浓度的光谱。图 20 表示所述装置的校准曲线,其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0174] 测试 14. 包含在增塑聚合物基体中的碱性蓝和钼酸盐的传感器的制备和测试。

[0175] 将碱性蓝 3(9mg), TsOH(672mg), 聚乙二醇 400(302mg), 钼酸铵 (0.076ml 的 0.68M 水溶液), 和草酸钠 (24mg) 在 10.0g 20% pHEMA 溶液中混合。所述传感器装置通过用化学混合物薄层丝网印刷到聚碳酸酯片上来制备并使其在 70°C 干燥 5 分钟。然后将传感器在

黑暗中在室温和环境湿度存放 11 天。最终的薄膜厚度是 5-20 微米。通过滴涂到薄膜表面上,将该传感器装置暴露于大约 20 μ L 各种浓度的磷酸盐水性试样。在滴涂试样 2 分钟后除去液体试样并用恒定的空气流干燥。然后测量该传感器装置的磷酸盐响应。将该装置放于黑暗的房间中平坦表面上。使用装备有光纤探针的分光光度计测量传感器装置响应。所述的探针以相对于所述装置的 75° 的角定向,虽然其他角度也被证明具有相似的结果。使用聚碳酸酯作为背景。

[0176] 图 21 表示所述装置的一组典型的的不同磷酸盐浓度的光谱。图 22 表示所述装置的校准曲线,其通过将在 650nm 吸光度作为磷酸盐浓度的函数来作图获得。

[0177] 实施例 2. 钼酸盐传感器

[0178] 将 20mg 溴代连苯三酚红和 40mg 对甲苯磺酸加入到在 1-甲氧基-2-丙醇 (Dowanol PM) 中的 20% pHEMA (MW 300,000) 的 10.0g 溶液中。搅拌 1 小时之后,加入 200mg 苄基二甲基十四烷基氯化铵 (Zephiramine)。在搅拌另外 1 小时之后,加入 40mg L-抗坏血酸并在室温搅拌该混合物直到全部固体溶解 (最少 12 小时)。

[0179] 所述传感器薄膜通过用化学混合物薄层涂覆透明塑料表面来制备并使其在黑暗中干燥几个小时的时期。最终的薄膜厚度是 10-20 微米。

[0180] 将该传感器薄膜暴露于大约 30 μ L 各种浓度的钼酸盐水性试样。暴露时间通常是 120 秒。然后除去水试样并用恒定的空气流干燥所述的薄膜。然后测量该传感器薄膜的钼酸盐响应。

[0181] 将该传感器薄膜放于黑暗的房间中平坦表面上。使用装备有光纤探针的 Ocean Optics 分光光度计测量传感器薄膜响应。所述的探针以相对于所述传感器薄膜的 90° 的角定向。

[0182] 图 23 表示所述传感器薄膜的一组典型的的不同钼酸盐浓度的光谱。图 24 表示所述传感器薄膜的典型响应曲线。

[0183] 实施例 3. 镁传感器

[0184] 化学混合物制备:将 50mg 二甲苯胺蓝 I, 钠盐和 300mg 四丁基溴化铵 (TBAB) 加入到在 1-甲氧基-2-丙醇 (Dowanol PM) 中的 20% pHEMA (MW 300,000) 的 10.0g 溶液中。搅拌 1 小时后,加入在 1-甲氧基-2-丙醇 (Dowanol PM) 中的 40% (w/w) 的聚氮丙啶 (polyethylenimine) (低分子量 Mn 大约 1000, 无水) 溶液 500mg。搅拌另外 1 小时后,加入 400mg 乙二醇-双(氨乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸,四钠盐 (EGTA-Na4) 并在室温搅拌该混合物直到全部的固体溶解 (最少 12 小时)。

[0185] 图 25 表示所述传感器薄膜的一组典型的的不同镁浓度的光谱。图 26 表示所述传感器薄膜的典型响应曲线。

[0186] 实施例 4. 硬度传感器

[0187] 化学混合物制备:将 50mg 二甲苯胺蓝 I, 钠盐和 500mg 的在 1-甲氧基-2-丙醇 (Dowanol PM) 中的 40% (w/w) 的聚氮丙啶 (低分子量 Mn 大约 1000, 无水) 溶液加入到 1-甲氧基-2-丙醇 (Dowanol PM) 中的 20% pHEMA (MW 300,000) 的 10.0g 溶液中。在室温搅拌该混合物直到全部的固体溶解 (最少 12 小时)。

[0188] 图 27 表示所述传感器薄膜的一组典型的的不同硬度浓度的光谱。图 28 表示所述传感器薄膜的典型响应曲线。

[0189] 实施例 5. 钙传感器

[0190] 化学混合物的制备:将 25mg 偶氮氯膦 III 和 200mg 对甲苯磺酸加入到在 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (Dowanol PM) 中的 20% pHEMA (MW 300,000) 的 10.0g 溶液。室温搅拌该混合物 1 小时,然后加入 60mg 三 (十二烷基) 甲基氯化铵 (TDMAC)。室温搅拌该混合物直到全部的固体溶解 (最少 12 小时)。

[0191] 图 29 表示所述传感器薄膜的一组典型的不同的钙浓度的光谱。图 30 表示所述传感器薄膜的典型响应曲线。

[0192] 实施例 6. 亚硫酸盐传感器

[0193] 化学混合物的制备:将 8mg 亮绿和 120mg 四丁基溴化铵 (TBAB) 加入到在 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (Dowanol PM) 中的 20% pHEMA (MW 300,000) 的 10.0g 溶液中。室温搅拌该混合物直到全部的固体溶解 (最少 12 小时)。

[0194] 图 31 表示所述传感器薄膜的一组典型的不同的亚硫酸盐浓度的光谱。图 32 表示所述传感器薄膜的典型响应曲线。

[0195] 实施例 7. 亚硫酸盐传感器 II

[0196] (制备以便耐受高碱性,高 pH 水试样)

[0197] 下面的实施例用来说明通过用第二缓冲薄膜外涂第一薄膜来缓冲化学薄膜 (亚硫酸盐) 是如何可能的。该两层薄膜提供了一种允许在极端的水环境 (非常高的 pH (pH12) 和非常高的碱度 (1000mg/L M- 碱度)) 中测量期望的被分析物 (亚硫酸盐) 的方法。没有用第二缓冲薄膜外涂第一薄膜的情况下,所述的传感器薄膜倾向于对水试样的高 pH 响应而不是对期望的被分析物 (亚硫酸盐) 响应。

[0198] 化学混合物 I 制备:将 8mg 的亮绿,120mg 四丁基溴化铵 (TBAB),和溶解在 200ml 水中的 36mg 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 加入到在 65/35wt% 的二 (乙二醇) 甲基醚 (Dowanol DM) 和 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (Dowanol PM) 的混合物中的 25% pHEMA (MW 300,000) 的 10.0g 溶液中。室温搅拌该混合物直到全部的固体溶解 (最少 12 小时)。所述传感器薄膜通过用化学混合物薄层涂覆透明塑料表面来制备并使其在黑暗中干燥几个小时的时期。最终的薄膜厚度是 5-20 微米。

[0199] 化学混合物 II 制备:将 120mg 四丁基溴化铵 (TBAB) 和 36mg 溶解在 200ml 水中的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 加入到在 65/35wt% 的二 (乙二醇) 甲基醚 (Dowanol DM) 和 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (Dowanol PM) 的混合物中的 25% pHEMA (MW 300,000) 的 10.0g 溶液中。室温搅拌该混合物直到全部的固体溶解 (最少 12 小时)。将化学混合物 II 涂覆在干燥的在透明塑料表面上制备的化学混合物 I 薄膜上并使其在黑暗中干燥几个小时的时期。该组合的最终薄膜的厚度是 10-40 微米。

[0200] 图 33 表示所述装置的一组典型的不同的亚硫酸盐浓度的光谱。亚硫酸盐浓度是在高碱性 (1000mg/L M- 碱度) 和高 pH (pH 12) 水基体中配制的。图 34 表示所述装置的典型响应曲线。

[0201] 实施例 8. 碱度传感器

[0202] 用于这个实施例中的酸是对甲苯磺酸,所用的指示剂是溴甲酚绿 (水相中 $\text{pK}_a = 4.9$)。聚合物溶液成分列于表 2 中。所述的薄膜是通过将 8 μl 聚合物溶液沉积在载玻片的孔中来制备的。孔 (5.4mm 直径,0.32mm 深) 通过冲切,粘接剂支撑的聚合物掩蔽层而产

生的。在测试过程中不除去所述的掩蔽层。使用在 650nm 的平均吸光度来定量确定试样的总碱度。校准曲线示于图 35 中。

[0203]

表 2. 聚合物溶液成分

[0204]

点 #	TsOH(%)	PHEMA =10% BCG =0.1% CTAMB =0.2%
1	0.08	
2	0.16	
3	0.32	
4	0.40	
5	0.48	
6	0.64	

[0205] 实施例 9. 氯传感器

[0206] 在一种实施方案中,将 Nafion 聚合物加入到传感器配料中。当传感器信号改变通过在最高测试浓度的剩余吸光度进行标准化时,Nafion 的加入产生了传感器薄膜的相对响应的提高。高于或低于这个浓度,所述的效果降低。一种合适的指示剂是称为 IR 768 高氯酸盐的 2-[2-[3-[(1,3-二氢 -3,3-二甲基 -1-丙基 -2H-吡啶 -2-亚基)亚乙基]-2-苯氧基 -1-环己烯 -1-基]乙烯基]-3,3-二甲基 -1-丙基吡啶鎓高氯酸盐。

[0207] 图 36 表示当加入逐渐增加量的 Nafion 溶液到 2000 μ L 的染料配料中时,在 566nm 测量时的响应灵敏性的提高。这个提高可以绘制成为如图 37 中所示的在暴露于 2ppm 的氯(气)时的传感器信号。这个图形证明了在 PHEMA 中的 Nafion 的关键的非直觉的浓度区域的存在,这里获得最大的传感器响应。

[0208] 尽管本发明已经在典型的实施方案中进行了说明和描述,但是其并非打算局限于所述的详细内容,因为可以进行不同的修改和替代而不脱离任何的本发明的主旨。同样的,此处所公开内容的进一步的修改和等价物由本领域技术人员仅仅使用常规试验即可以得到,全部这样的修改和等价物被认为在本发明如下面的权利要求所定义的范围内。

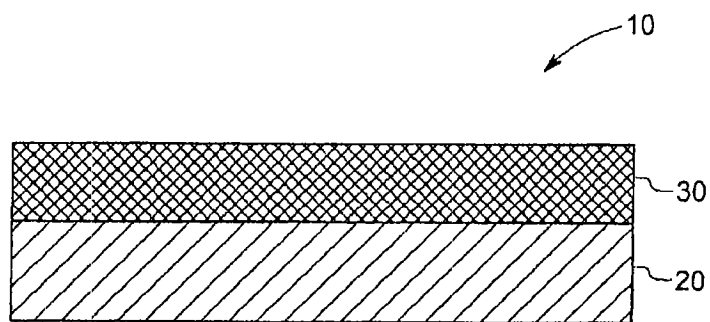


图 1

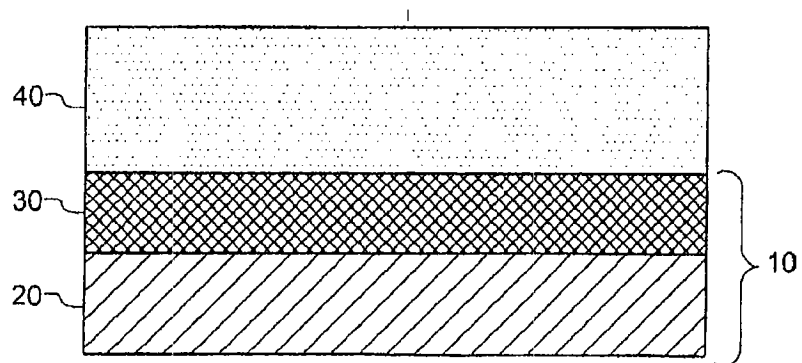


图 2

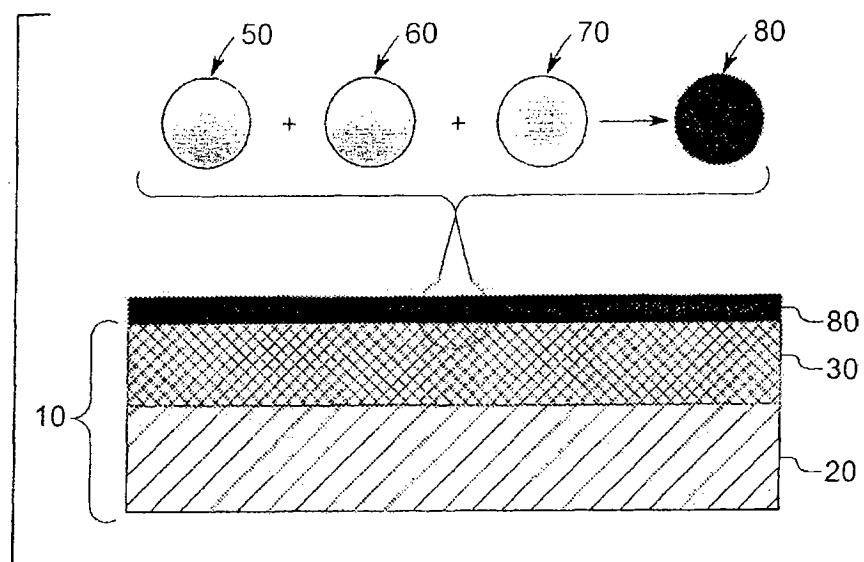


图 3

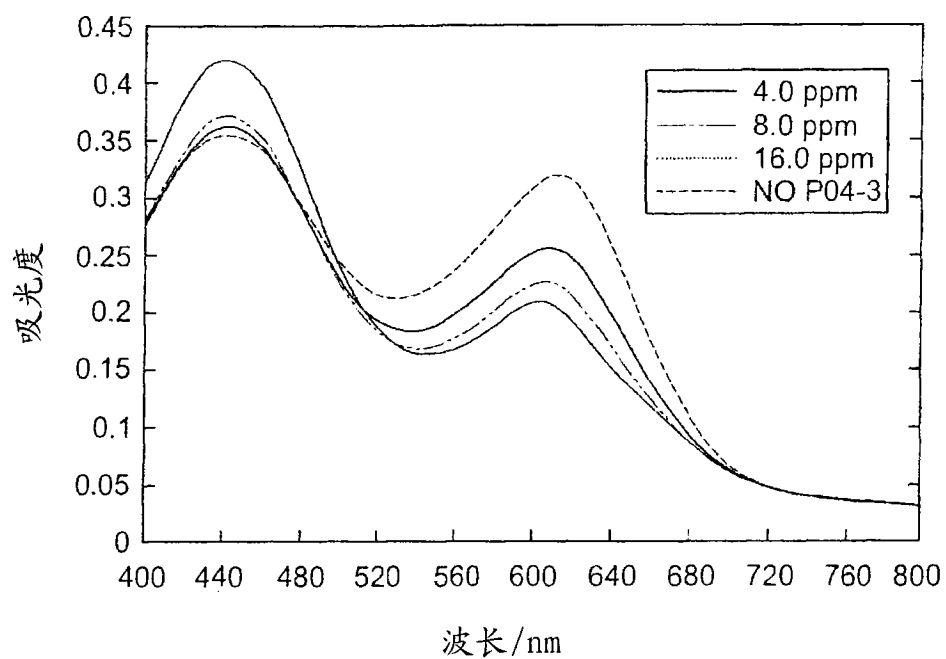


图 4

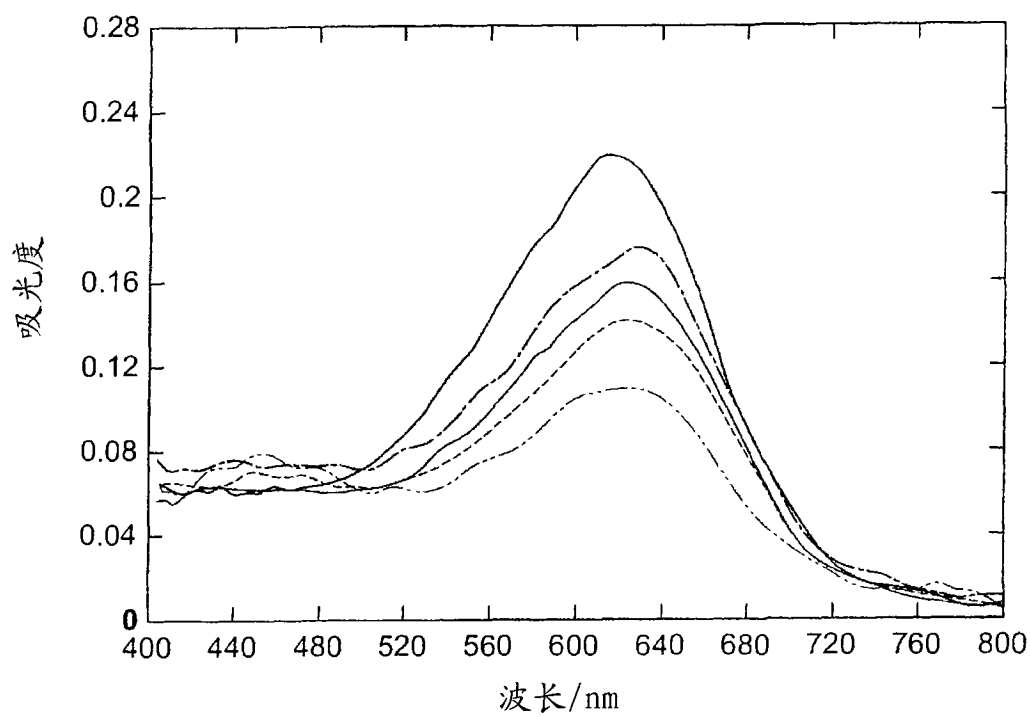


图 5

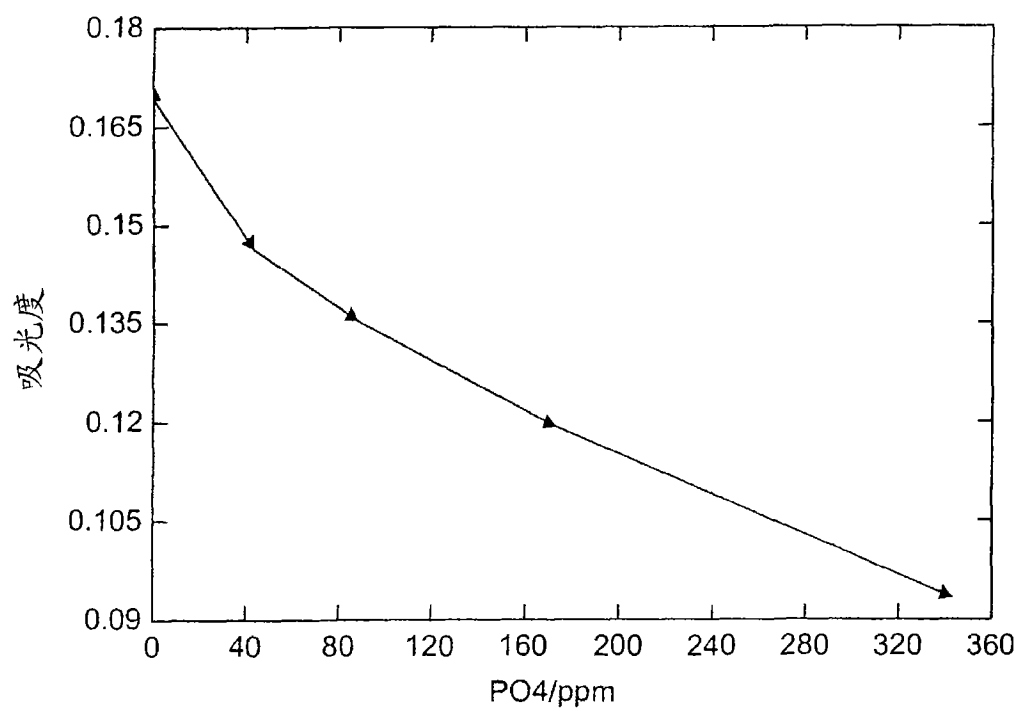


图 6

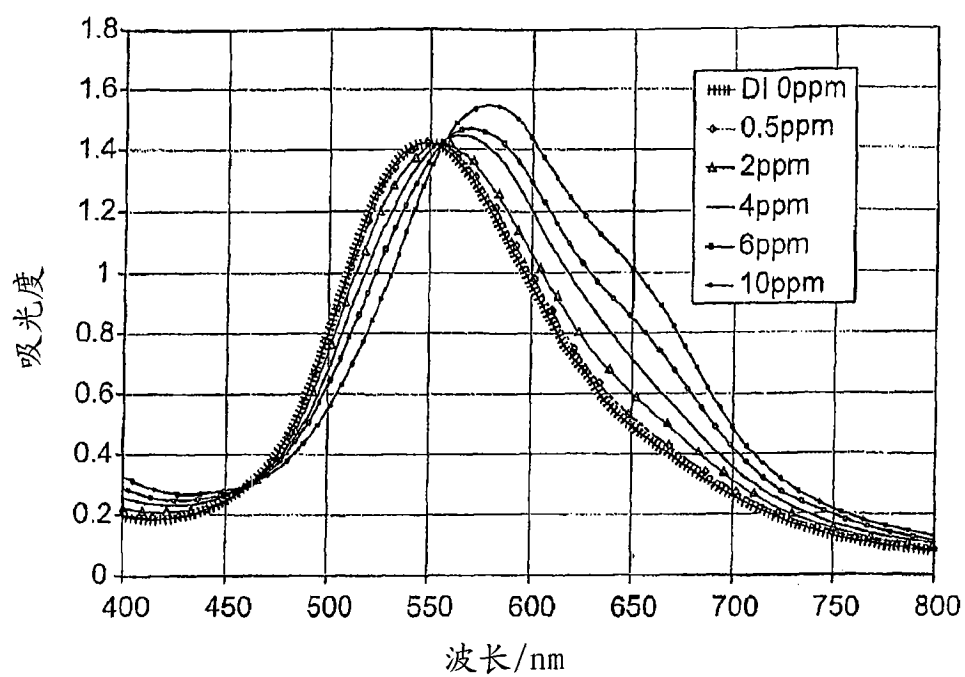


图 7

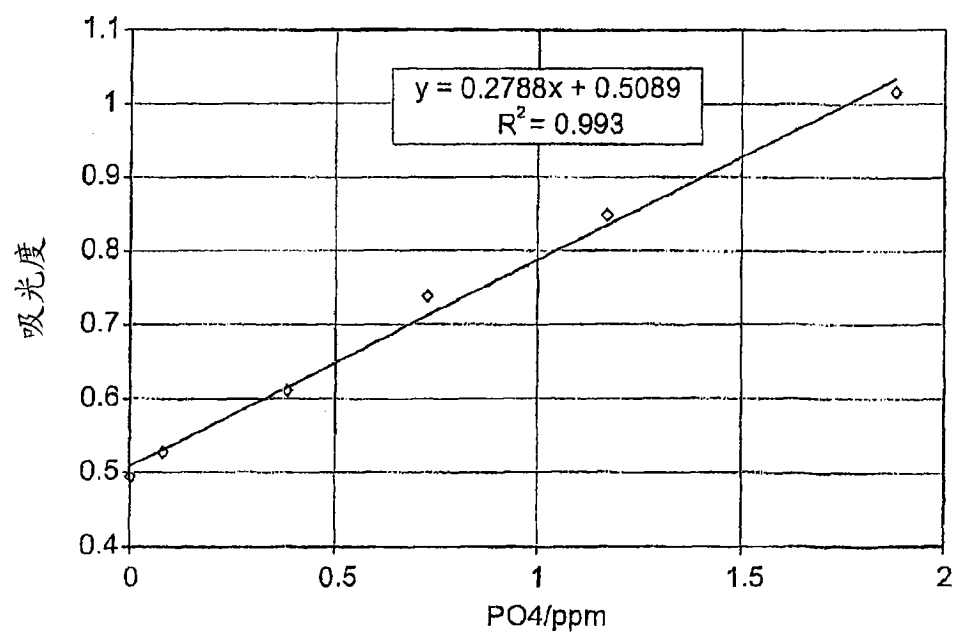


图 8

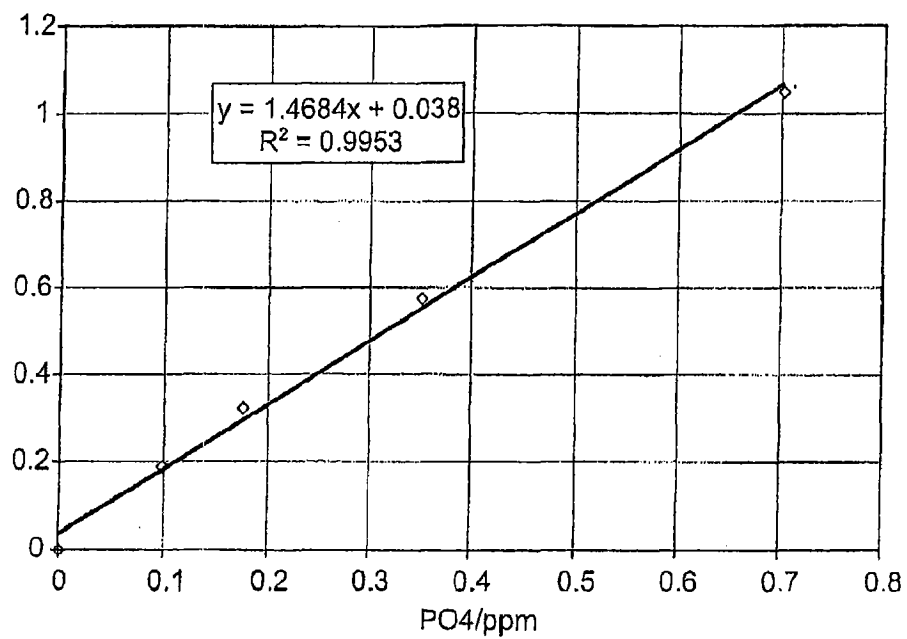


图 9

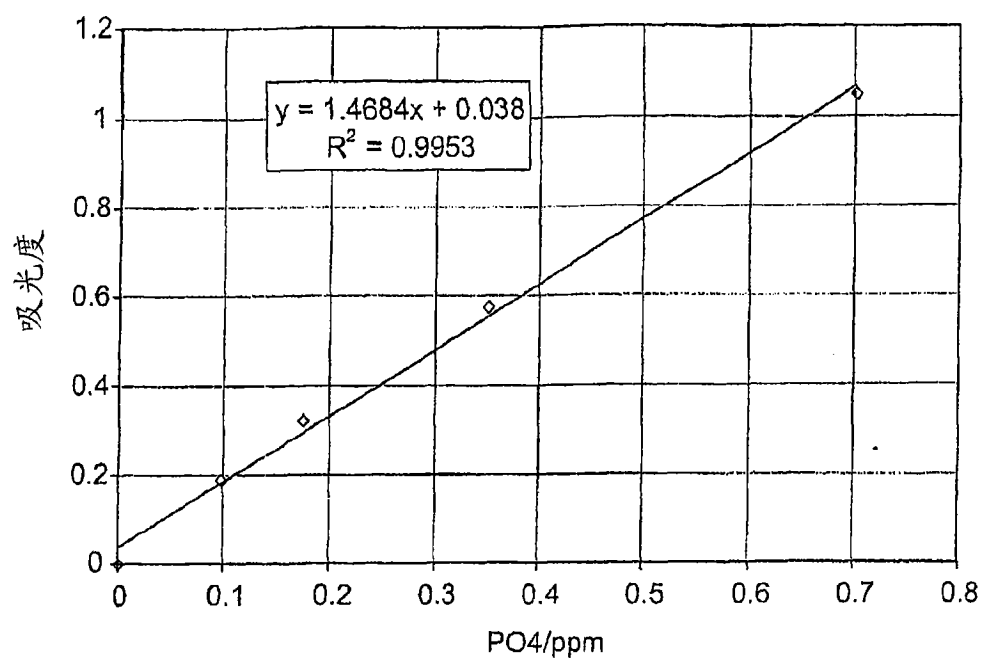


图 10

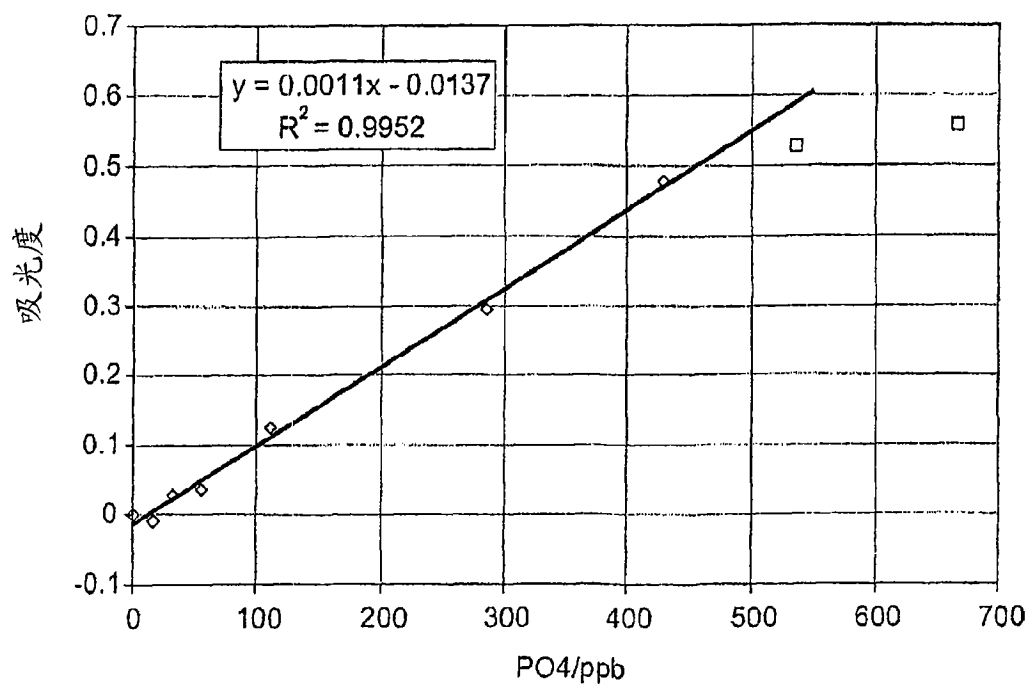


图 11

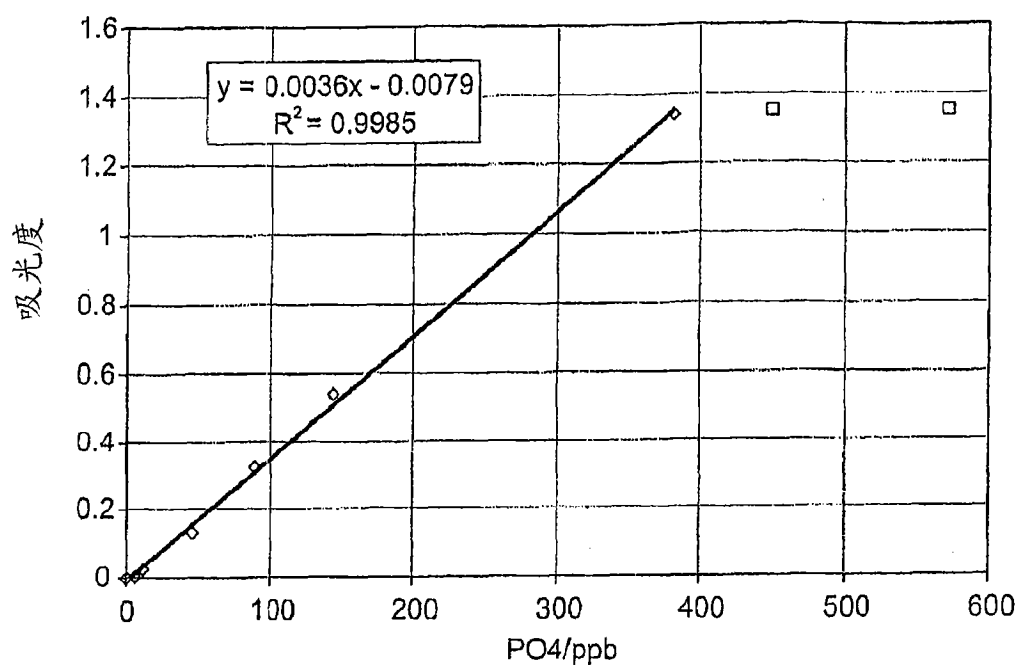


图 12

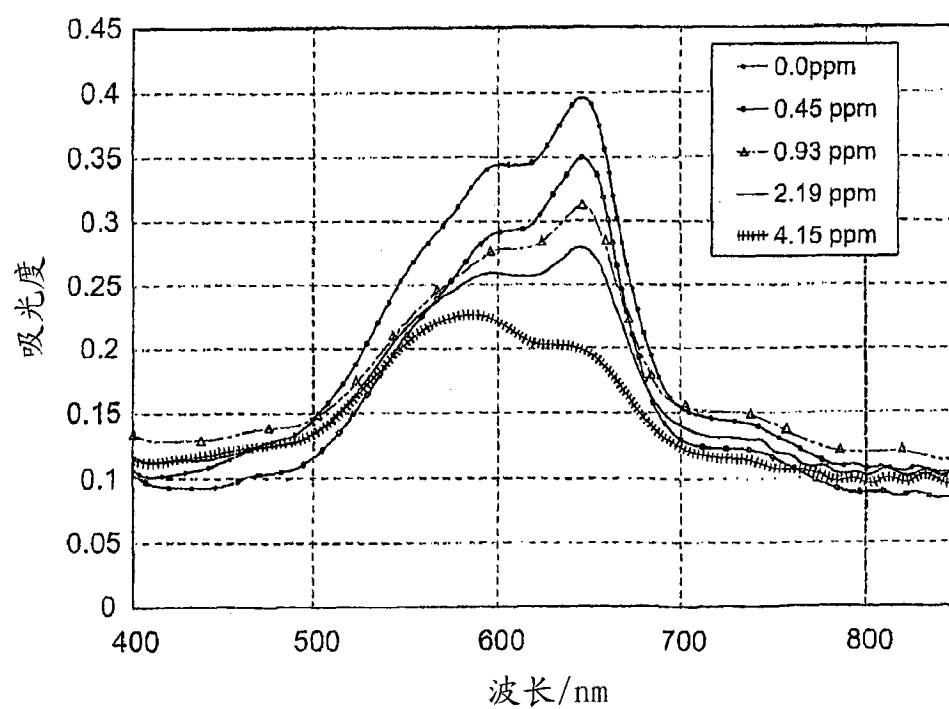


图 13

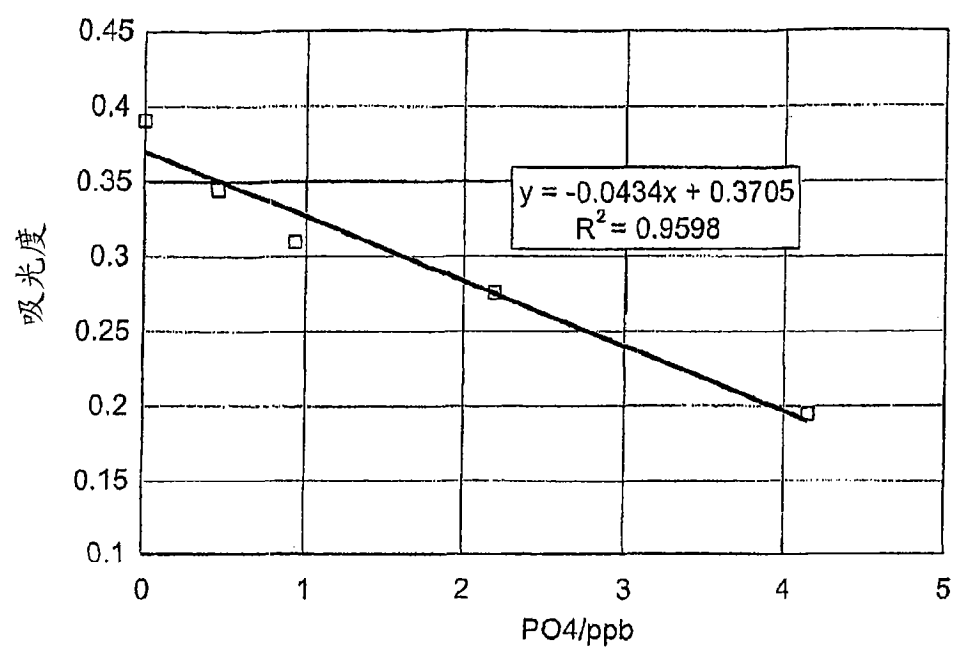


图 14

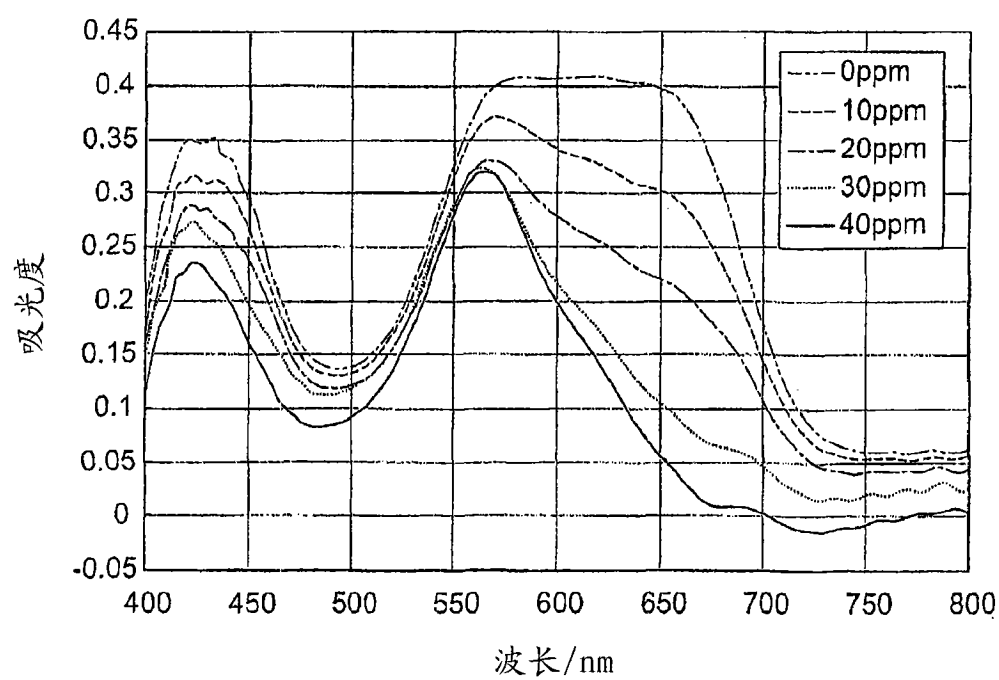


图 15

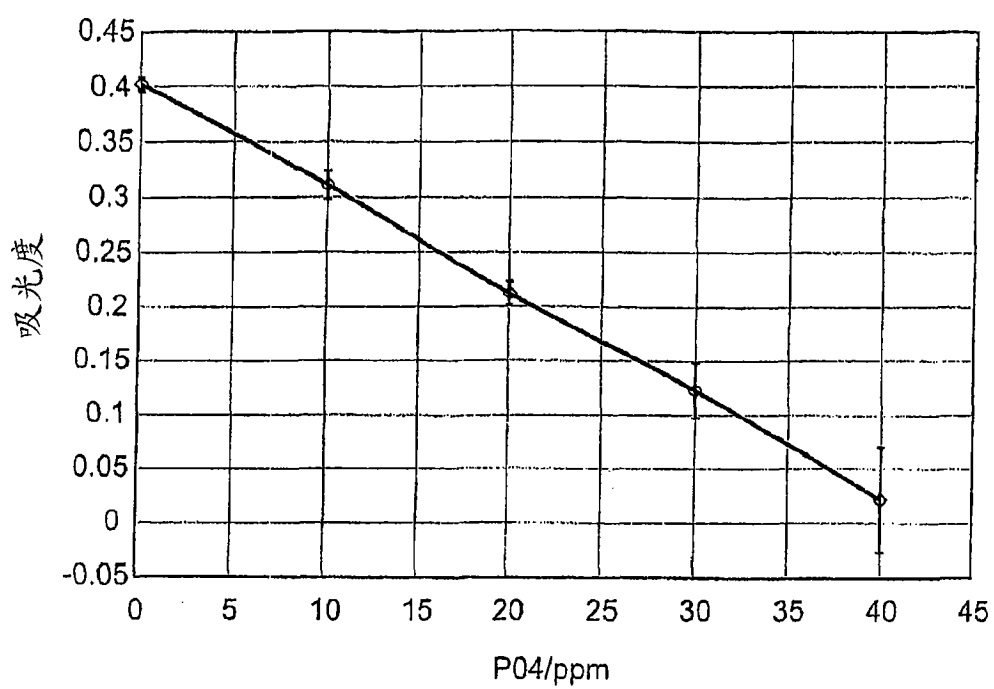


图 16

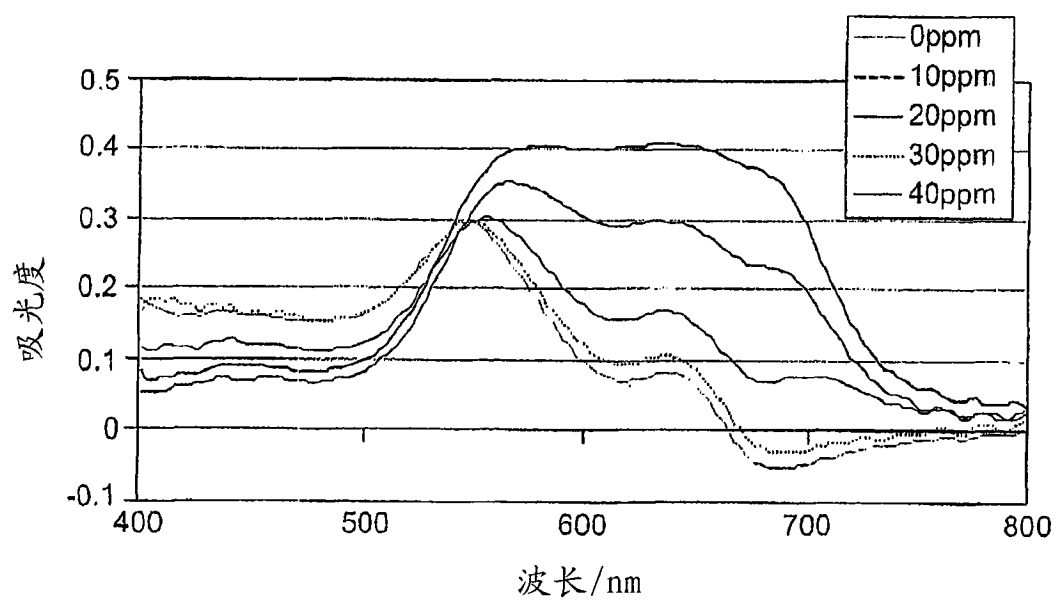


图 17

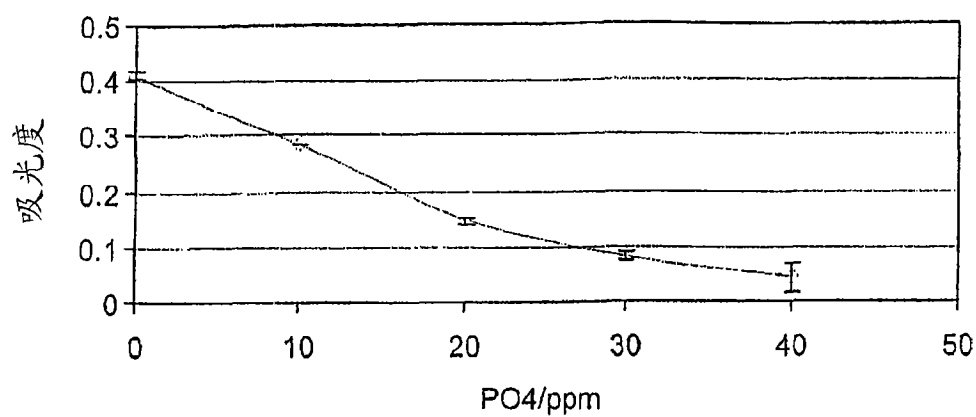


图 18

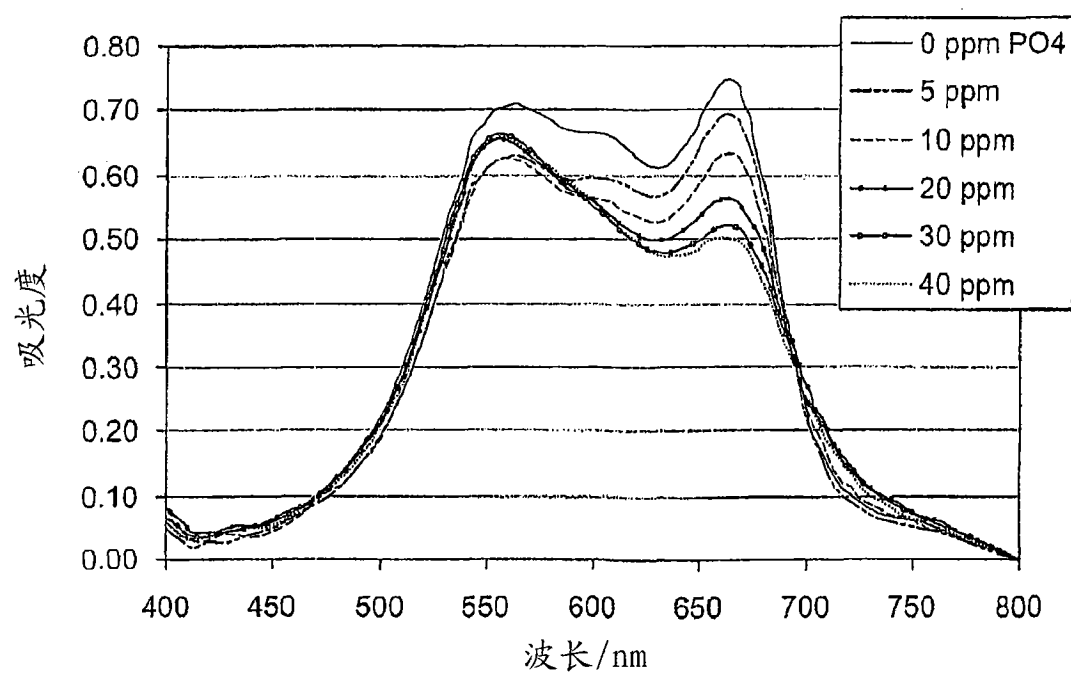


图 19

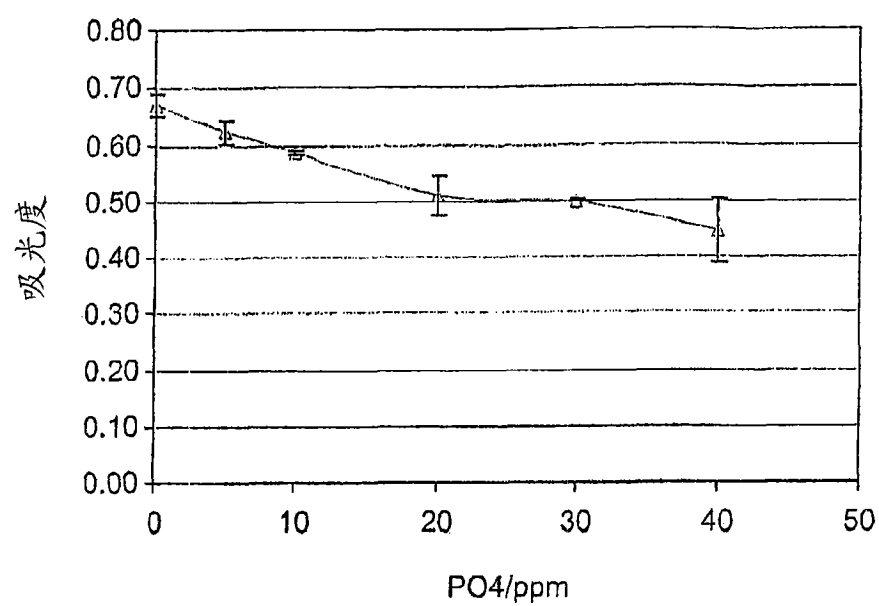


图 20

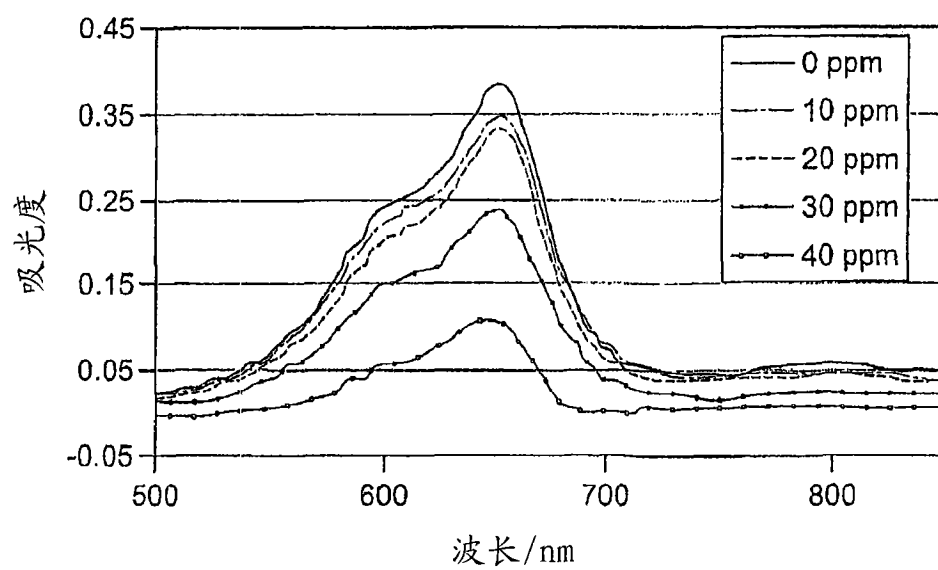


图 21

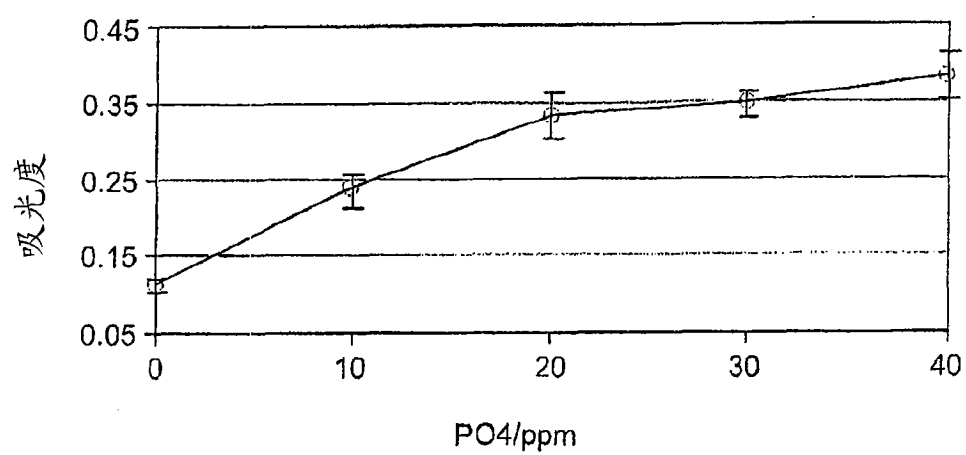


图 22

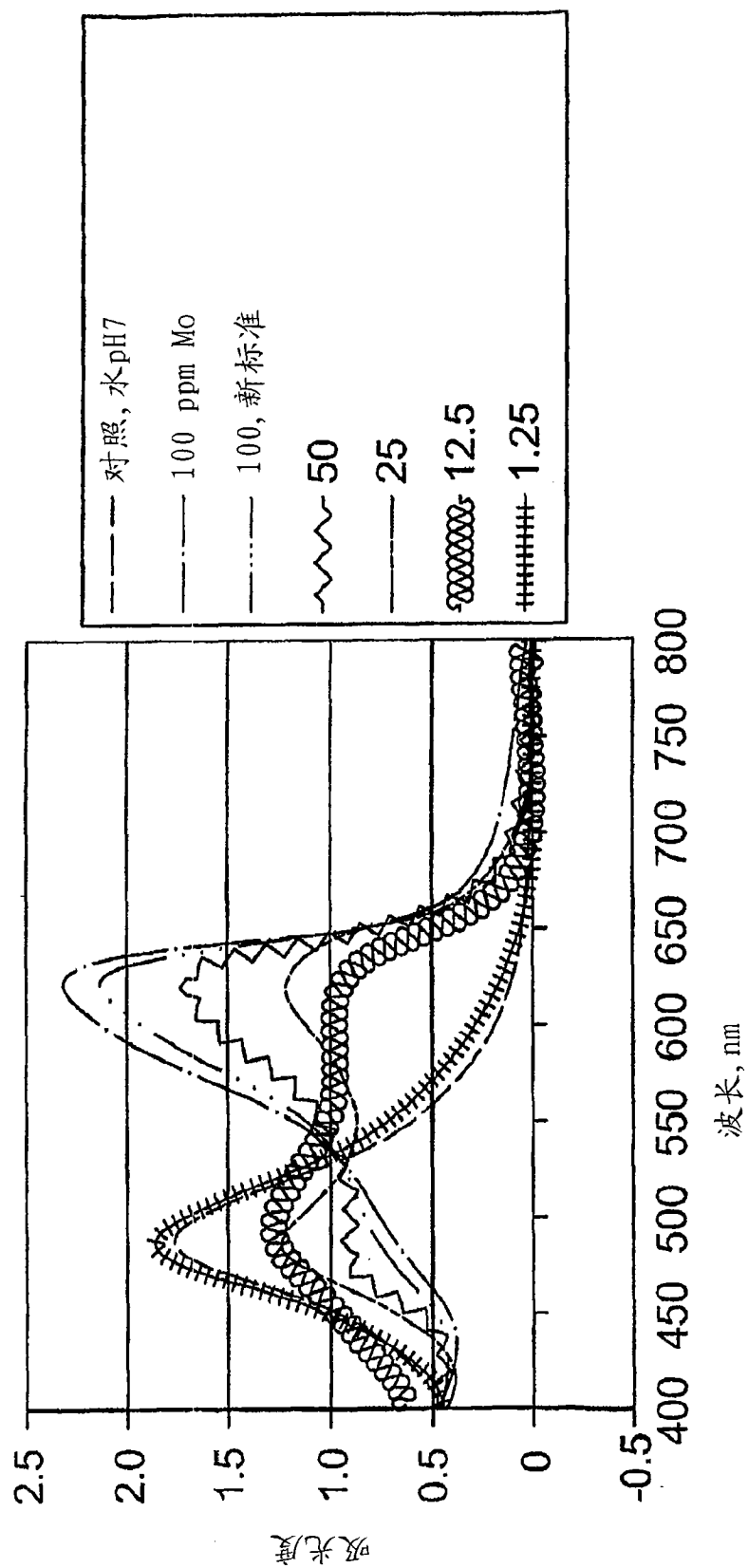


图 23

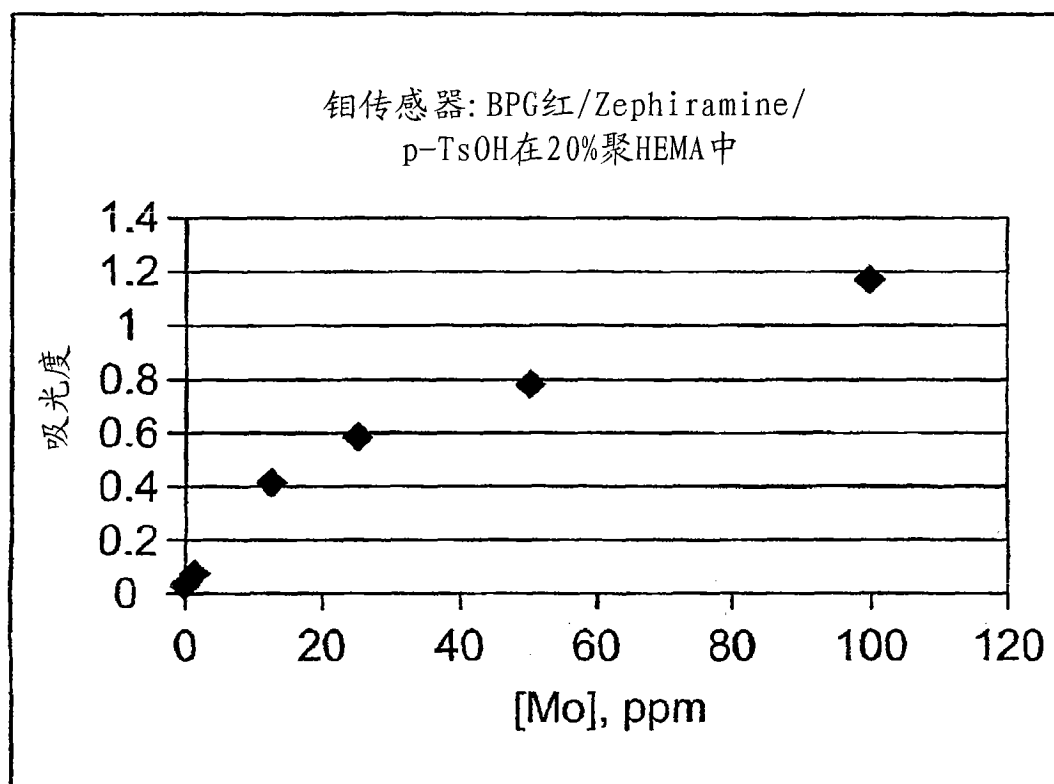


图 24

二甲苯胺盐1/PEI/EGTA罩面层(2)

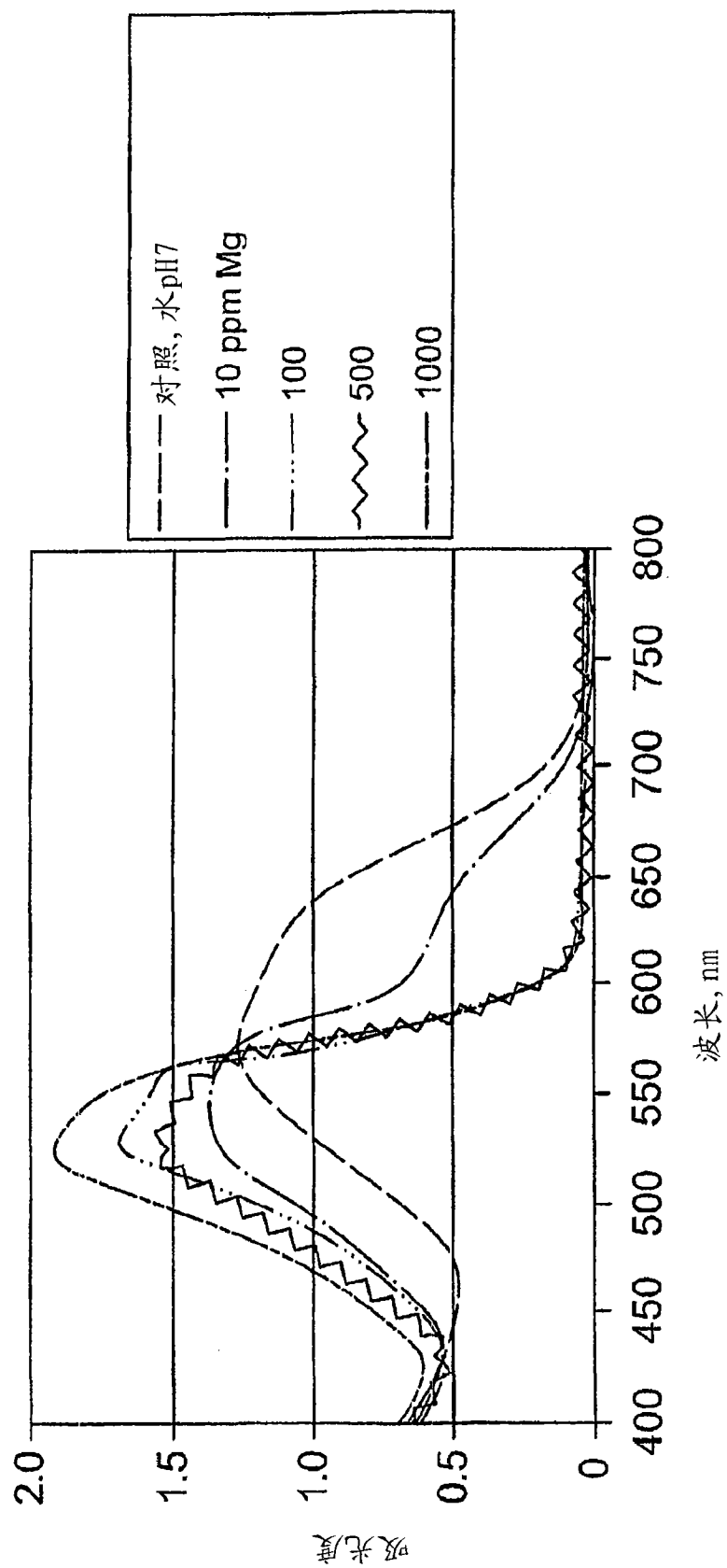


图 25

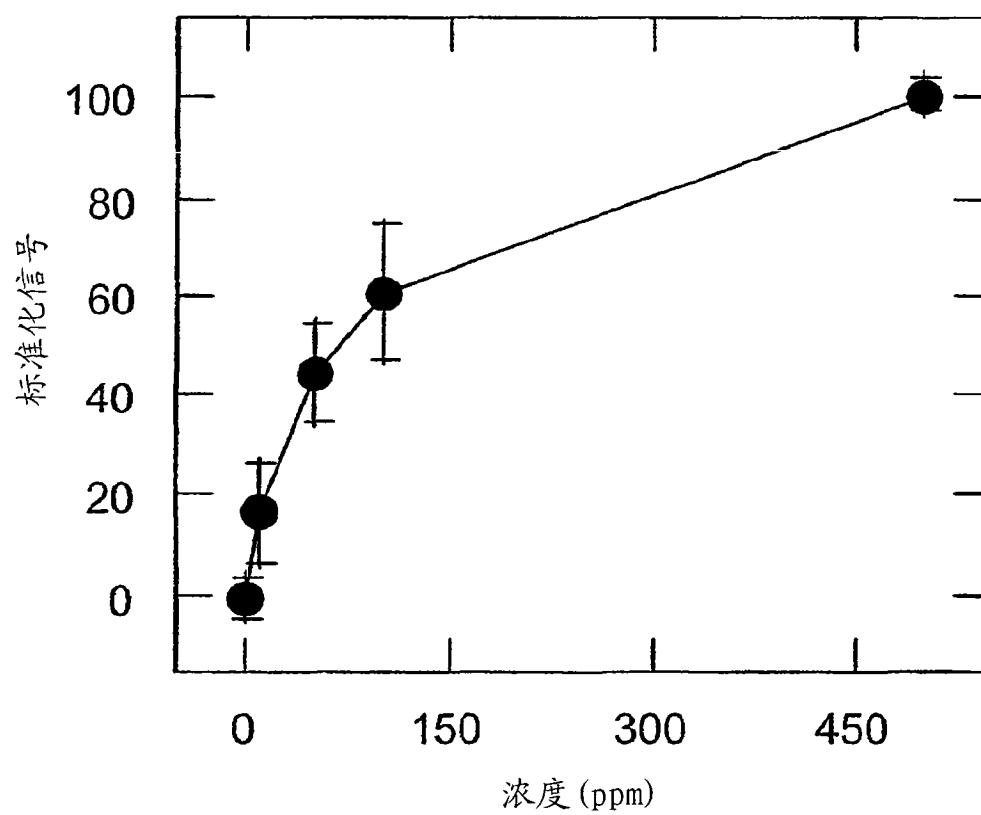


图 26

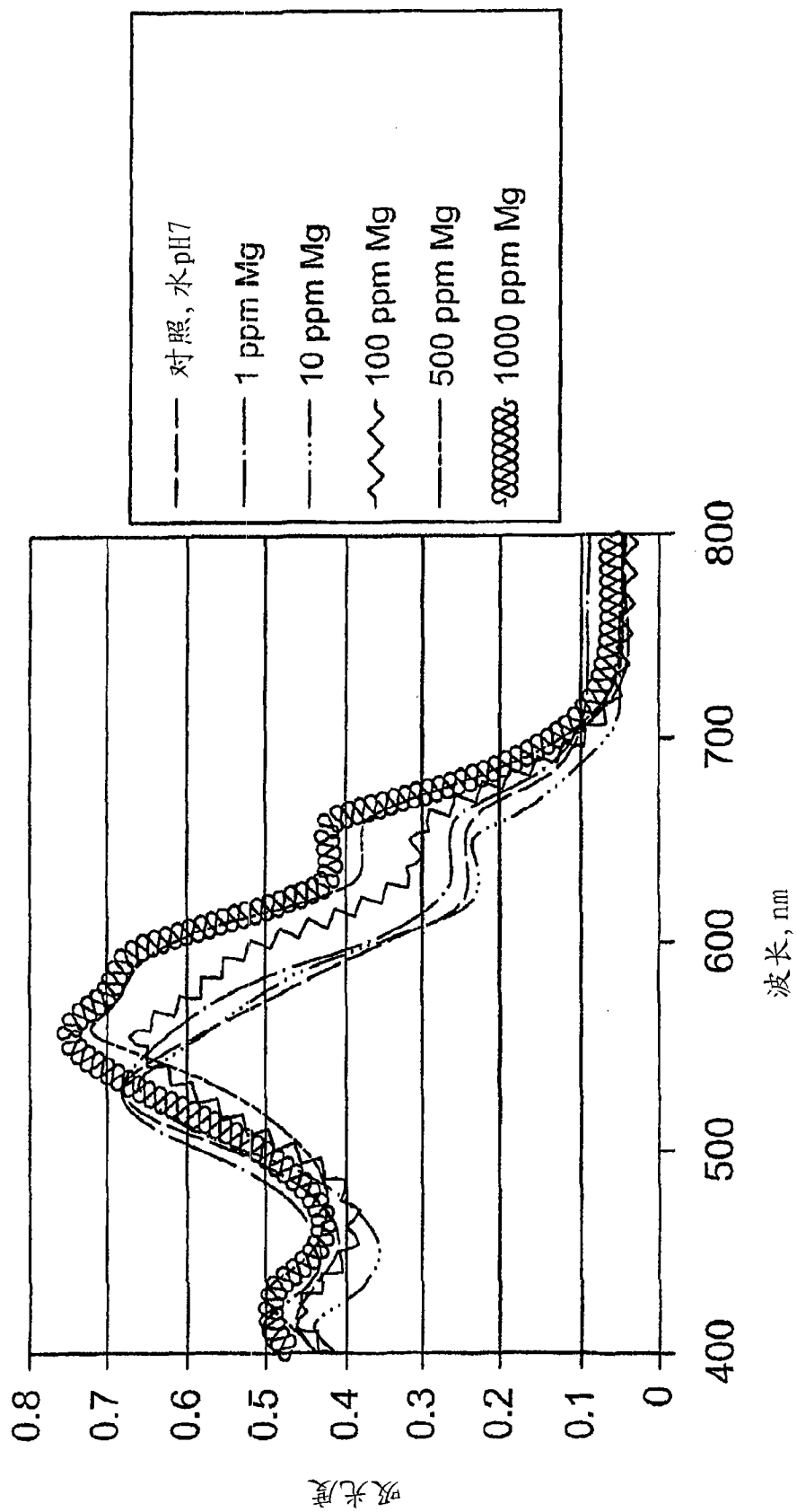


图 27

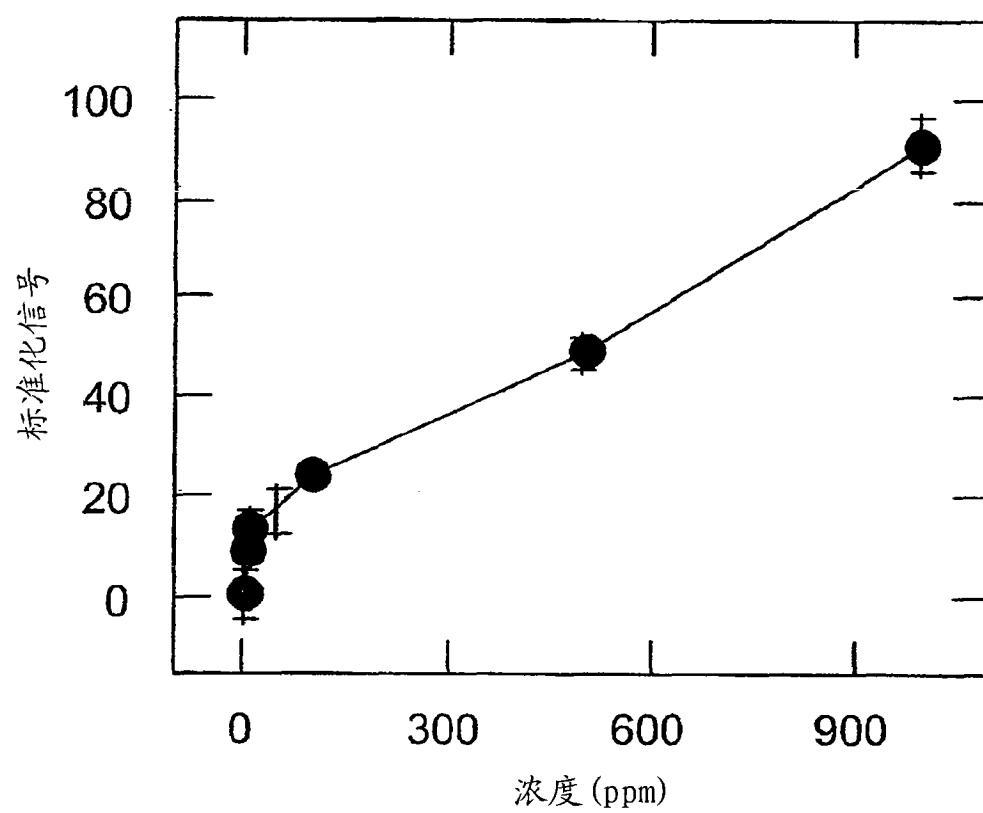
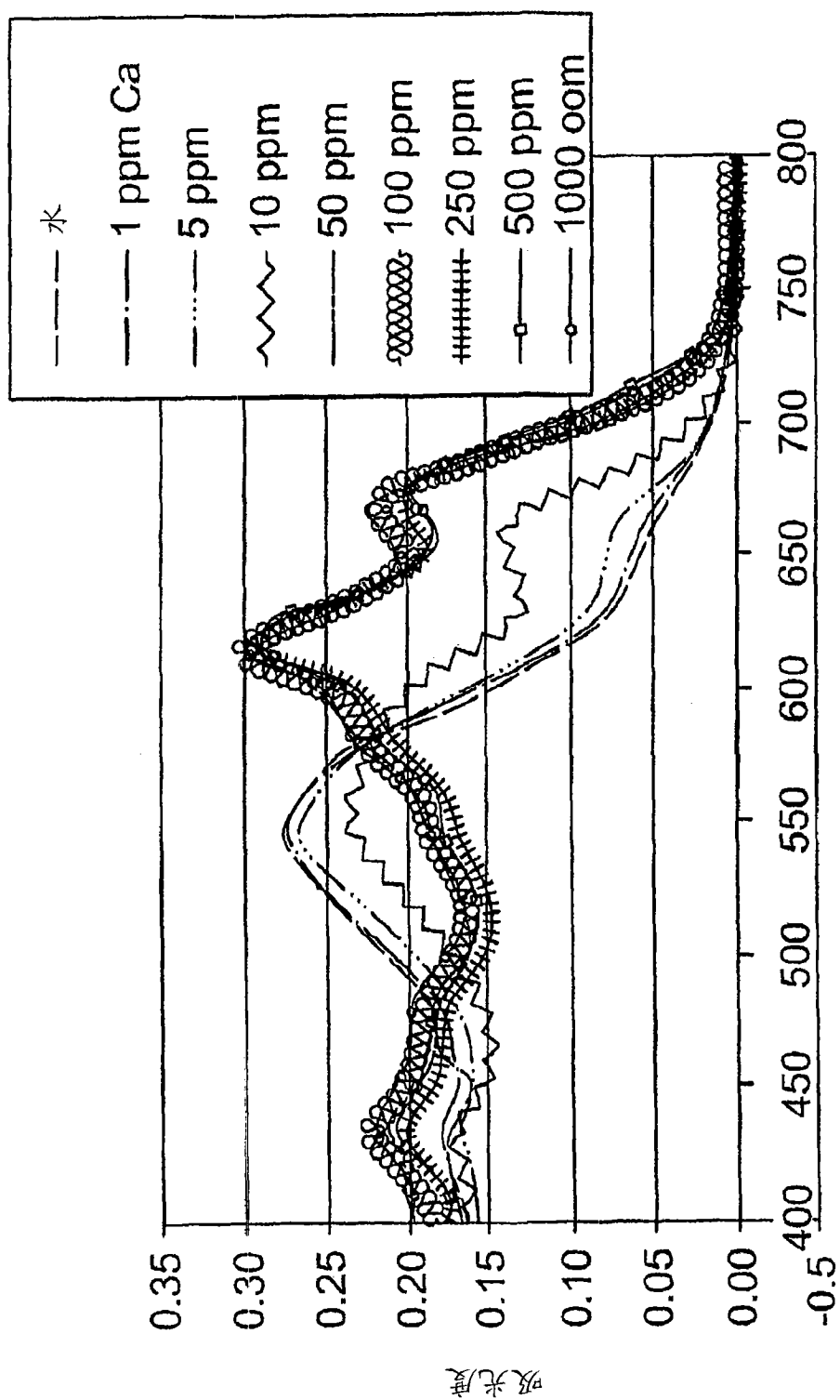


图 28



波长, nm

图 29

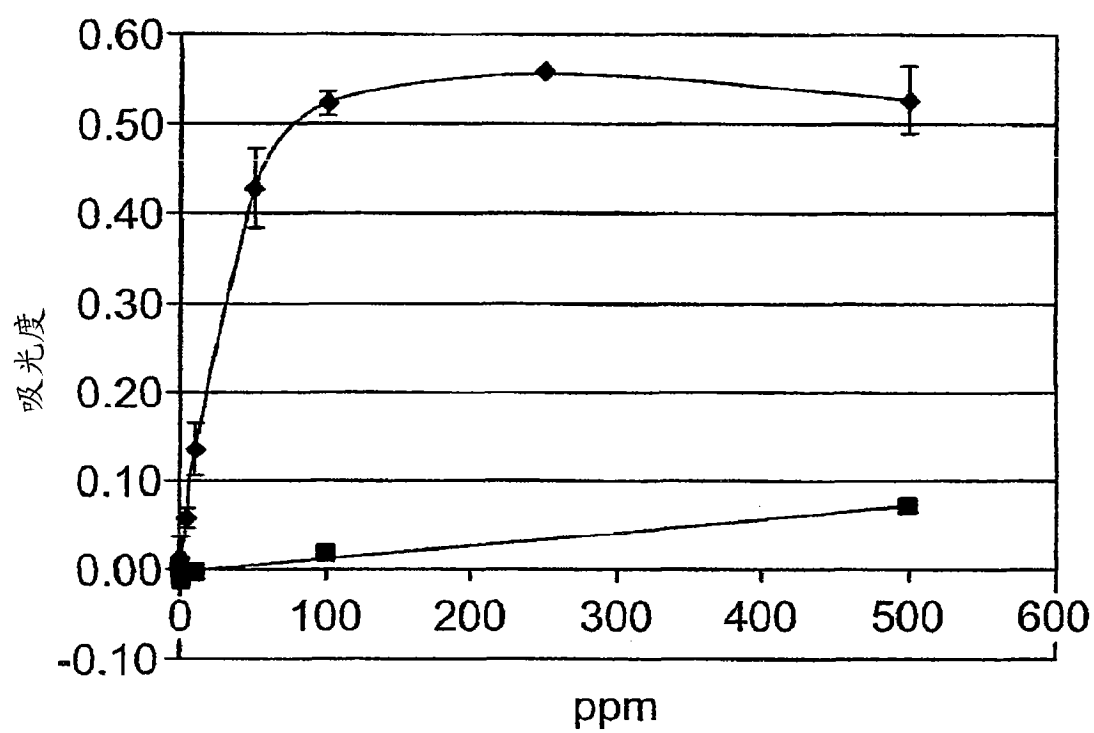


图 30

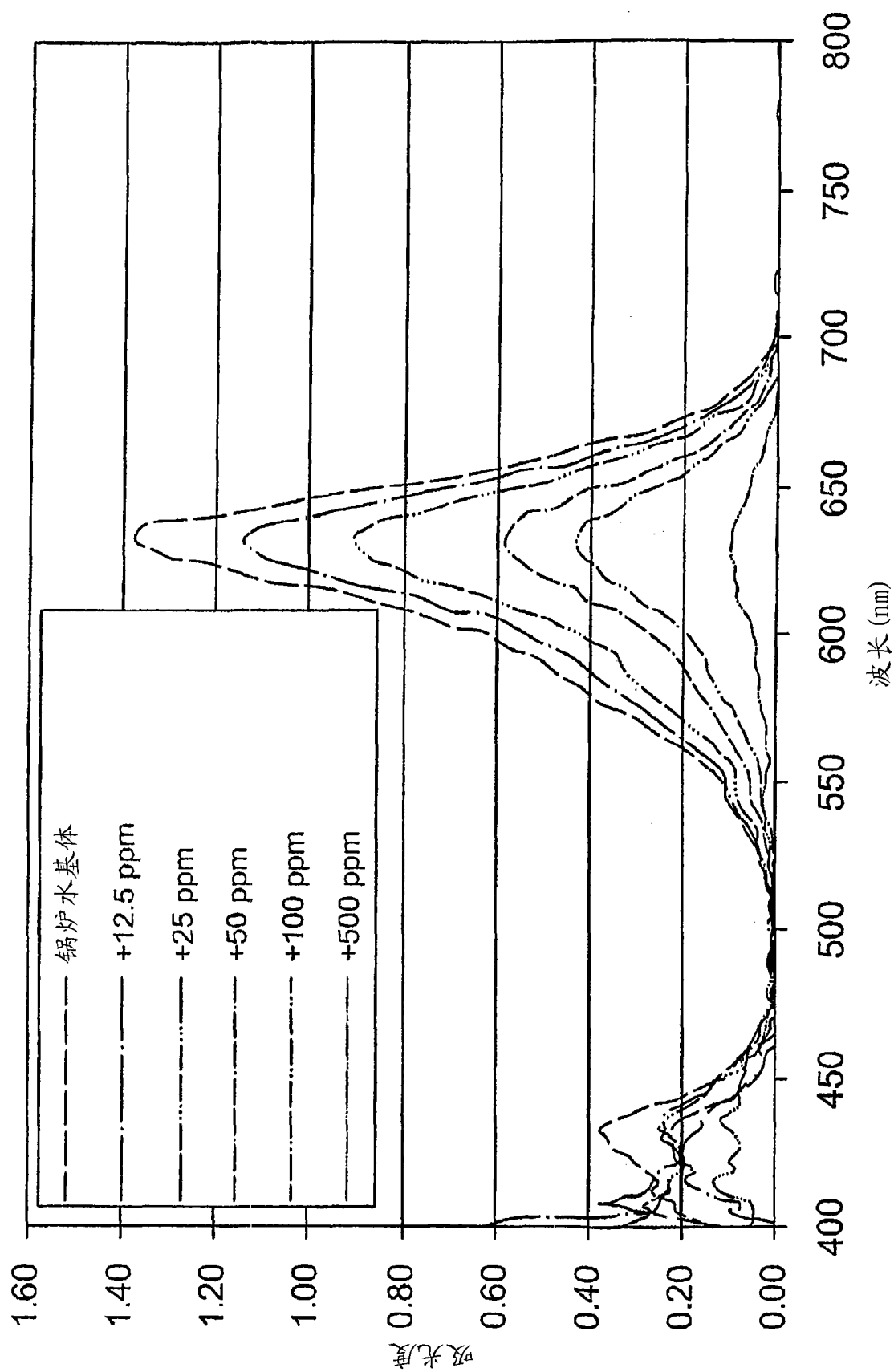


图 31

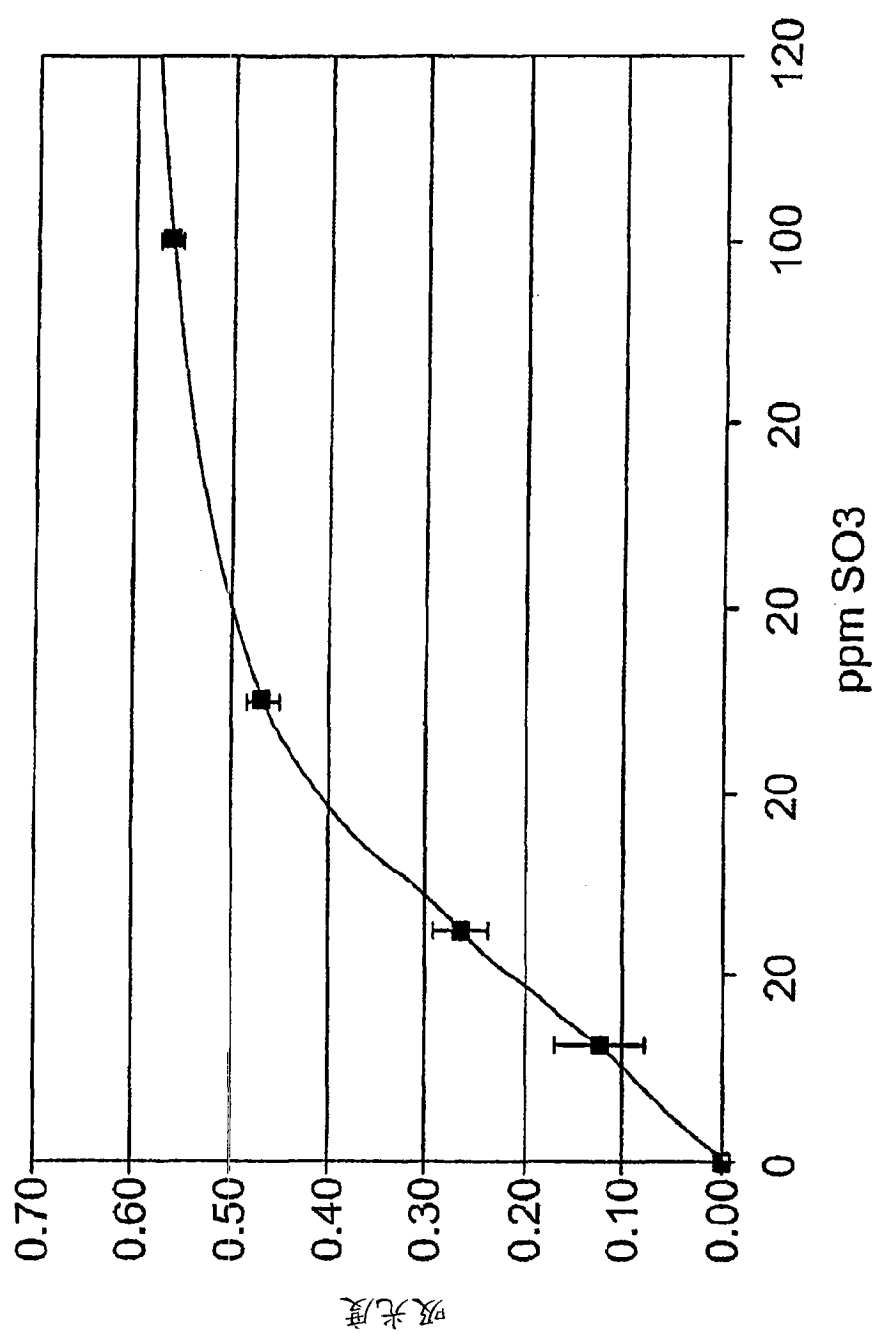


图 32

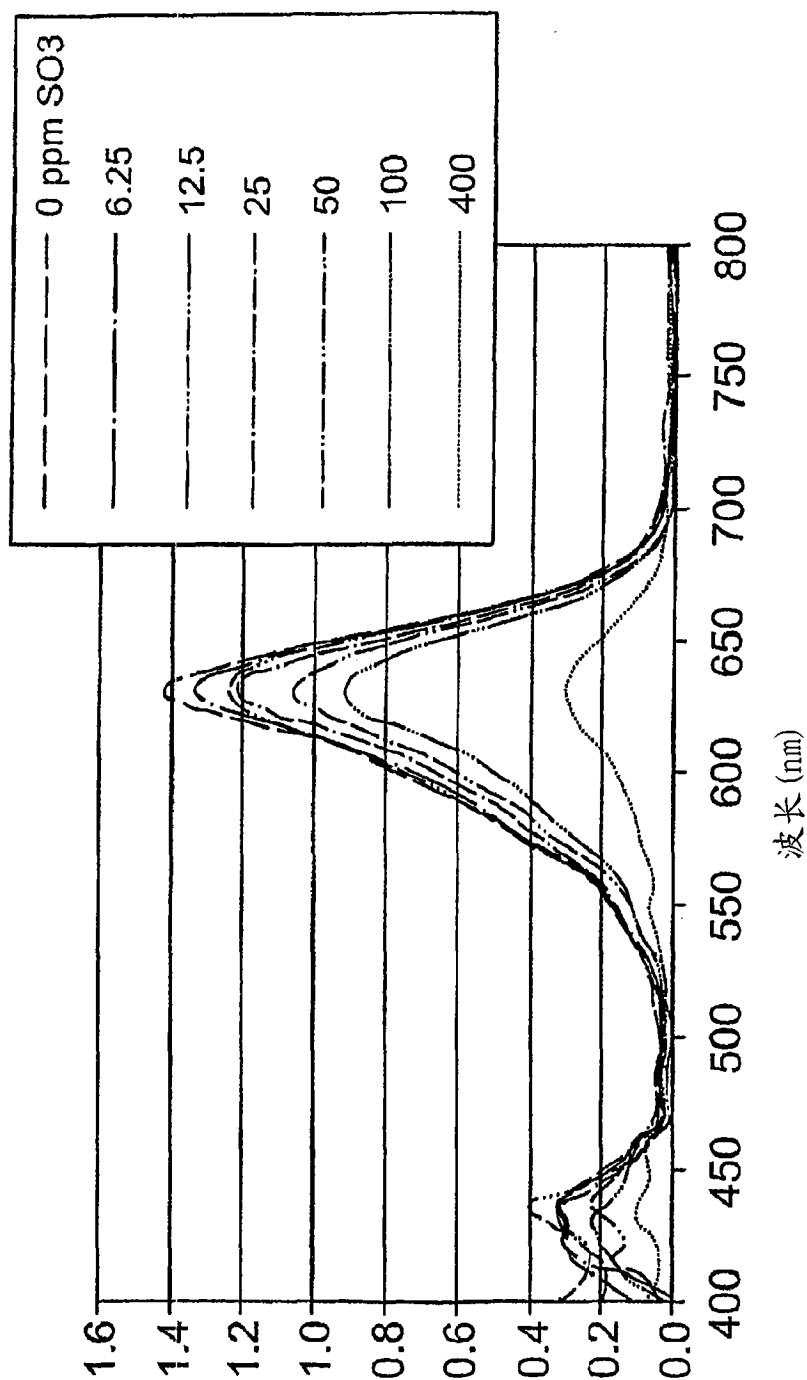


图 33

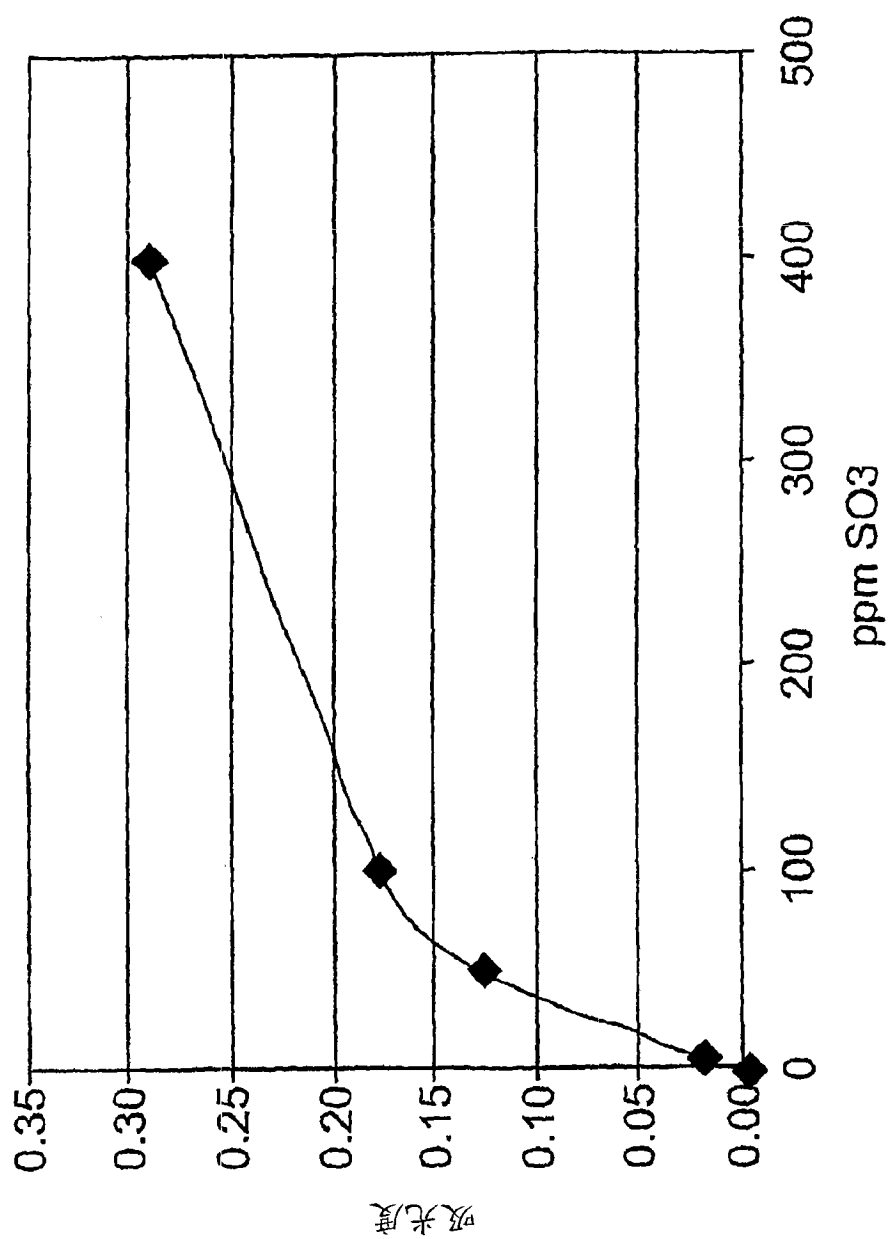


图 34

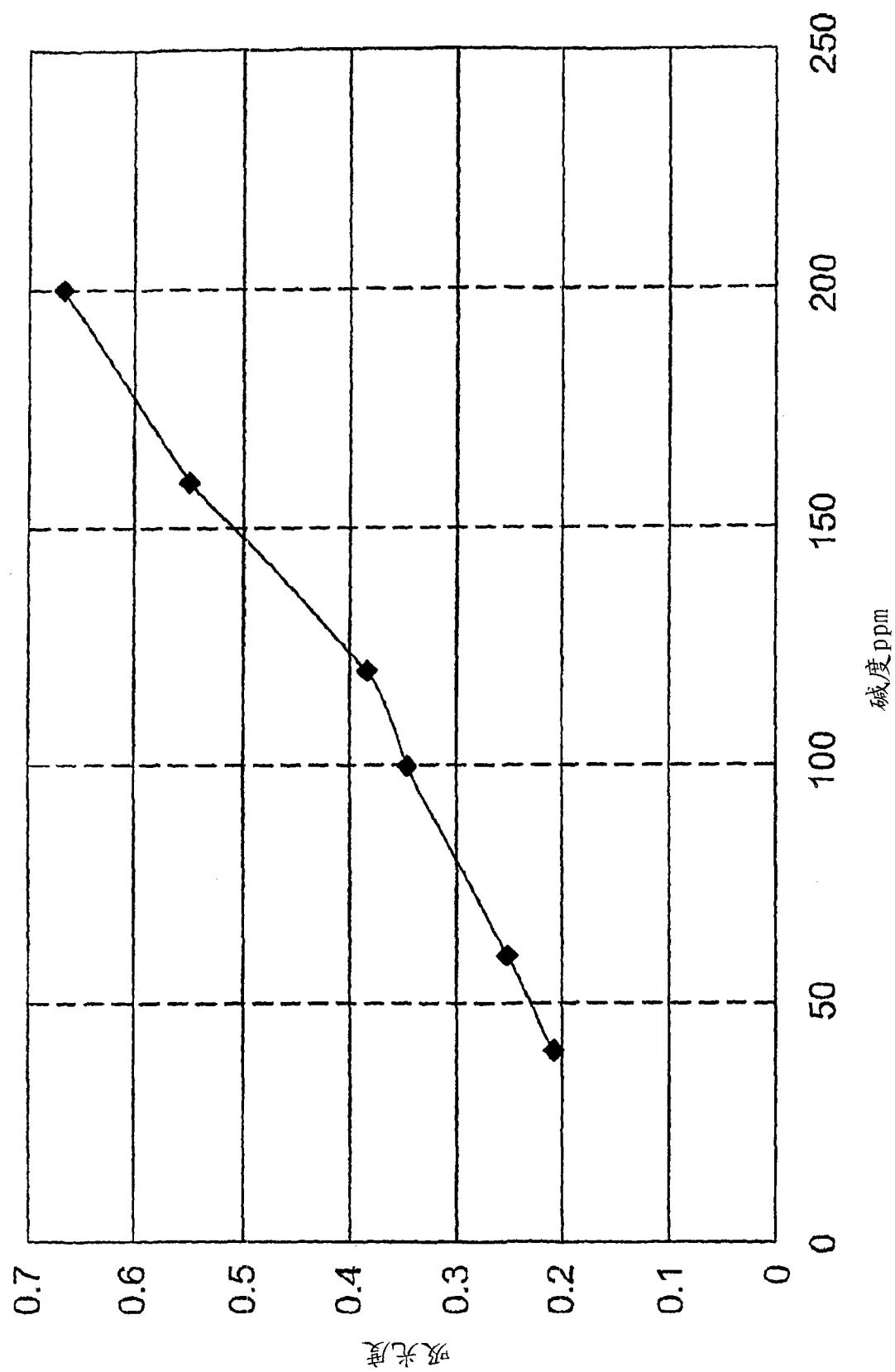


图 35

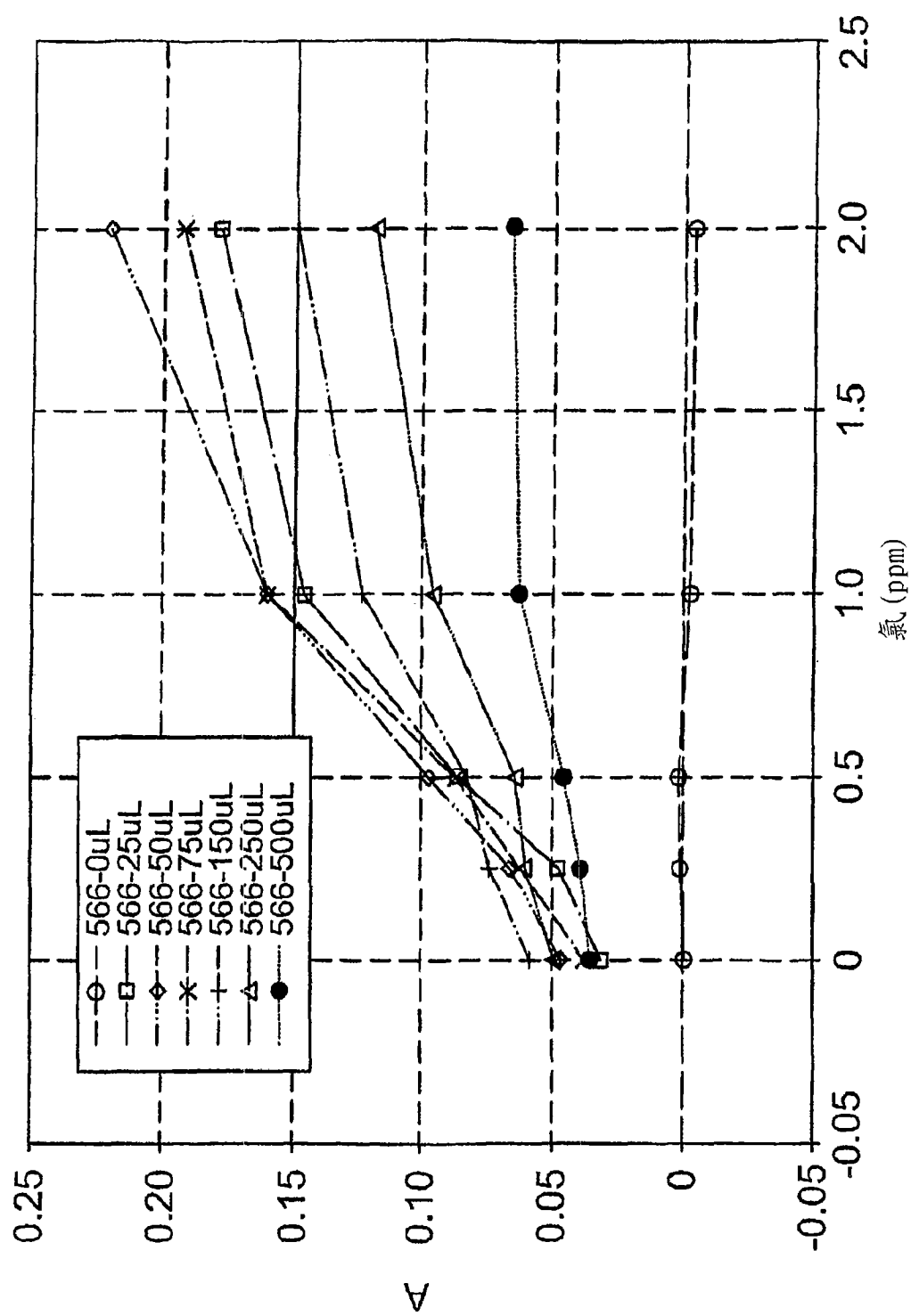


图 36

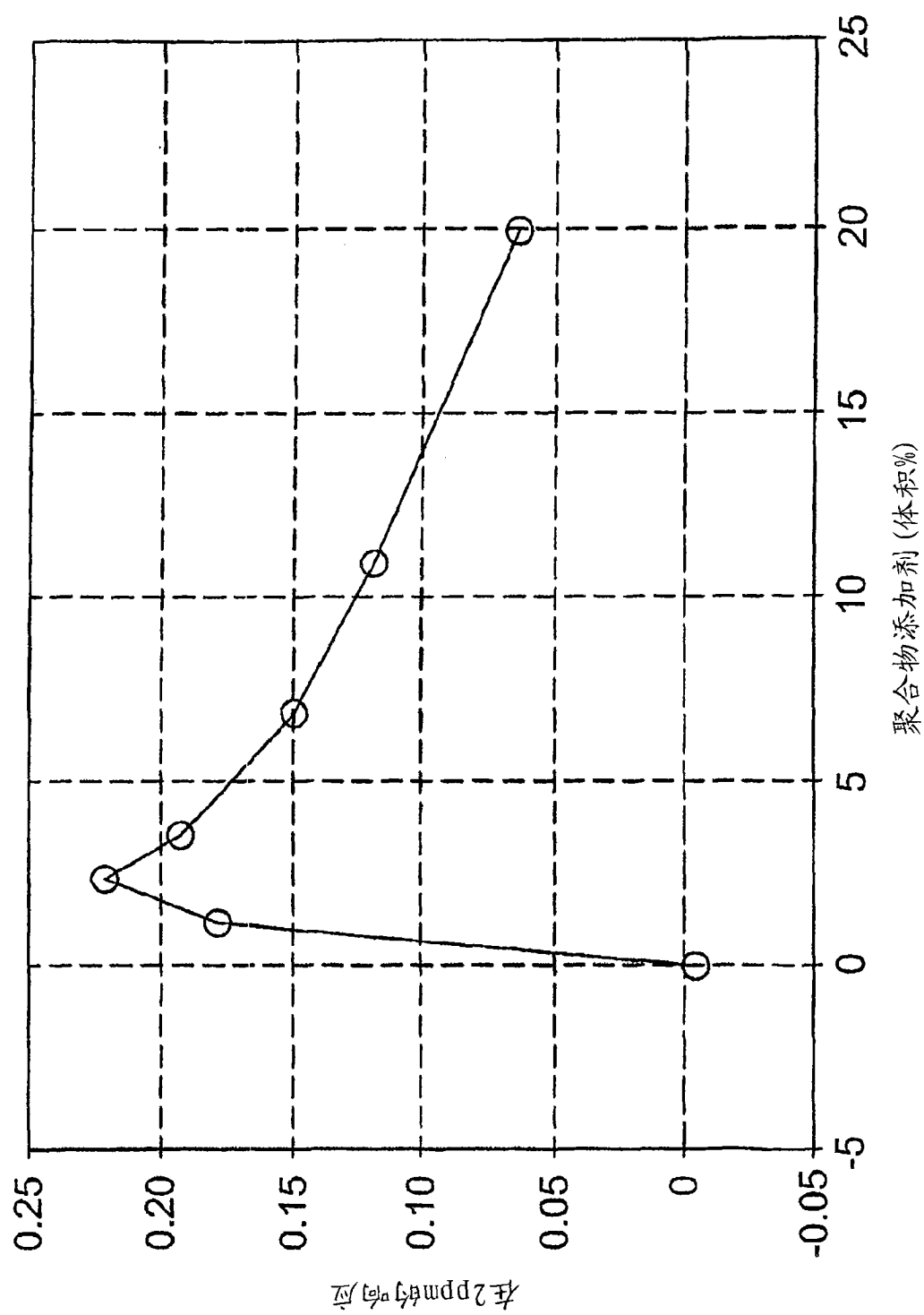


图 37