

文章编号: 1000-7032(2018)06-0877-07

广范 pH 试纸的荧光 pH 传感特性及应用

张巍巍*, 赵小兵, 徐如辉

(南昌航空大学 江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063)

摘要: 对广范 pH 试纸在 pH 值 2.2 ~ 12.5 范围内的荧光特性及基于试纸荧光的 pH 传感系统进行了探索。检测了不同 pH 缓冲液中浸渍过并晾干的 pH 试纸的光致发光, 并分析了试纸荧光光谱的谱峰频移以及谱带重心频移。实验结果表明, pH 试纸的荧光在实验 pH 区间的变化有明确的规律性, 其中在弱酸碱性的 pH 值 (4.0 ~ 9.0) 范围内, 谱带重心 λ_b 随 pH 值近似线性变化, 相应的经验传感方程为 $\lambda_b = 603.8 - 4.09\text{pH}$ 。以 pH 为 7 对应的荧光谱带重心作参考, 其相对灵敏度为 0.71%/pH, 实验系统的 pH 分辨率约为 0.4。用该实验系统实际测试了稀的尿素水溶液及自来水的 pH 值, 与商用电化学式 pH 计的结果一致, 验证了实验方法及传感系统的通用性、实用性。该实验为 pH 检测提供了一种较比色读数更加精确客观、成本低廉、数据可靠、样品可保存可追溯的传感方法及测试系统。该系统还可以弥补广范 pH 试纸不能准确测试弱酸弱碱的不足。

关键词: pH 试纸; 发射谱; 频移; 荧光传感

中图分类号: TP394.1; TH691.9 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183906.0877

Fluorescence pH Sensing Characteristics and Applications of Universal pH-indicator Paper

ZHANG Wei-wei*, ZHAO Xiao-bing, XU Ru-hui

(Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

* Corresponding Author, E-mail: zdw@ustc.edu

Abstract: The fluorescence pH sensing characteristics and applications of universal pH-indicator paper in the pH range of 2.2 – 12.5 were researched. In the experiment, pH-indicator paper strips were dipped into different pH buffer solutions first, then aired dry to be tested under light excitation. The fluorescence spectra were analyzed using peak shift and band barycenter shift. Experimental results indicate that the fluorescence of pH-indicator paper depends on the pH value of tested solution, and the dependence is repeatable. In the pH range of 4.0 – 9.0, the barycenter wavelength of the emission band is linearly dependent on pH value. As a consequence, pH sensing function of $\lambda_b = 603.8 - 4.09\text{pH}$ is obtained. When a pH value of 7 is set as a reference, the relative sensitivity is determined as 0.71%/pH. Resolution of the experimental setup is determined as 0.4. The applications on urea solution and tap-water verify the merit of the sensing method and the corresponding system. The research can offer an optoelectronic method and corresponding experimental system for remote pH sensing. Moreover, the fluorescence pH test is more precise than the strip color judgment with naked eyes, particularly for acidulous or alkaline solutions.

收稿日期: 2017-09-28; 修订日期: 2017-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(61167007, 61665088); 航空科学基金(2016ZD56006); 江西省青年科学家培养计划(20153BCB23037); 江西省研究生创新专项资金(YC2017-S335)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61167007, 61665008); Aeronautical Science Foundation of China(2016ZD56006); Program for Supporting Young Scientists of Jiangxi Province(20153BCB23037); Graduate Students' Innovative Research Fund of Jiangxi Province(YC2017-S335)

Key words: pH-indicator paper; emission spectrum; band shift; fluorescence sensing

1 引 言

在石油化工、环保监测、生物医学、食品及酿造等诸多领域,pH 值是过程及最终检验的一个重要参数^[14]。目前,pH 的测量方法主要有电化学法、指示剂法及光学传感器法等,其中尤其是电化学法以及指示剂法较为常见。电化学法的局限性包括:不适于极端 pH 测量和活体 pH 监测、传统玻璃电极的阻抗高、易破损且易受含氟溶液腐蚀、在高碱性环境中存在“钠误差”^[5-7]。指示剂法包括使用石蕊、酚酞等人们所熟知的显色试剂,另外最常用、最便捷、最廉价的方式是使用 pH 试纸。各种 pH 试纸的成分略有不同,其中常见的广范 pH 试纸使用甲基红、溴甲酚绿、百里酚蓝的混合物作指示剂。pH 试纸通常的使用方法是,将浸渍了被测液体后变色的湿润的试纸迅速与标准色卡比对颜色,读取对应的 pH 值。但人眼对同一颜色的响应因人而异、环境光的显色指数也会影响对颜色的判断、标准色卡及试纸可能会褪色,这些因素导致以人工方式来判别 pH 值的精度较低。此外,由于广范 pH 试纸本身的特性,在测量弱缓冲溶液及低浓度酸碱溶液 pH 值时,颜色变化不明显。因此,在相应 pH 范围内试纸的应用受到了限制。相对地,光学法 pH 检测在以上电化学方法及指示剂法的各自局限方面显示出独特的优势。

光学原理的传感方法以其高的灵敏度和准确性已被广泛应用于压力传感^[8-10]、温度传感^[9-13]、浓度检测^[14]等方面。近几年光学 pH 传感日益受到重视,相关研究的一个重点方向是以荧光物质为 pH 敏感材料的荧光 pH 探针,其中又以荧光素衍生物类^[15]、罗丹明衍生物类^[10,16-18]、萘酰亚胺类^[19]、香豆素类^[20]和葱类^[21]等荧光物质较常见。这些物质荧光的 pH 敏感性多数可归因于“turn-on-off”机理,需要设计合成具有特殊分子结构的 pH 敏感材料,对实验条件要求较高。而对于未经改性处理的有机染料,例如罗丹明 B,其本身的荧光往往也具有 pH 敏感性但较不明显,用特殊的信号处理方法分析荧光信号也能归纳出 pH 传感规律^[10,17]。pH 试纸使用的 pH 指示剂是混合的有机染料,具有荧光特性且荧光受 pH 影

响,这就使得它与自动化光谱仪器相结合成为可能,从而可以构成一种新型荧光 pH 检测装置。

本文搭建了一种荧光 pH 传感系统,对广范 pH 试纸在 pH 为 2.20 ~ 12.50 范围内的荧光特性进行探索,分析其荧光发射光谱数据,采用谱带峰值位置和新型参数“谱带重心”^[9-12,17]为 pH 传感信号,最终得出 pH 试纸的荧光 pH 传感规律。这种新型的荧光 pH 值传感方式使得 pH 值的检测不再依赖于有主观判断性的操作人员,而是可重复的仪器设备。此外,本文的传感方式是将湿润的试纸晾干后测量,有效地消除了试纸褪色对测量的影响;试纸样品可保存,实验可在同一试纸上重复、数据可追溯。该方法相较于应用上相对成熟的微电极、吸收光谱等几种 pH 值精密检测方法有着更好的便利性、稳定性和灵敏度,同时还能拓展广范 pH 试纸在弱缓冲溶液及低浓度酸碱溶液 pH 值检测方面的功能,并有免疫电磁干扰、可远程检测、受有色溶液颜色的影响较小等一些突出优点。

2 敏感材料及传感系统

2.1 实验材料

用柠檬酸(上海申博化工有限公司,分析纯)与磷酸氢二钠(西陇化工有限公司,分析纯)配制 pH 值在 2 ~ 8 之间、间隔为 1 的一系列 pH 缓冲溶液;用碳酸氢钠(恒兴试剂,分析纯)和氢氧化钠(浦东化学试剂厂,分析纯)配制 pH 值在 9 ~ 12.5 之间、间隔为 1 的一系列 pH 缓冲溶液。向蒸馏水中混合溶解实验药品时,使用精度为 0.05 的笔型 pH 计实时标定溶液的 pH 值。将 B-广范 pH 试纸(上海三爱思试剂有限公司产品)均匀地浸渍配制好的 pH 缓冲溶液,等完全润湿显色后取出与标准色卡比对,然后静置于空气中自然晾干备用。

2.2 实验系统

如图 1 所示,实验系统的核心是一台分辨率为 5.4 nm、光谱范围 180 ~ 1330 nm 的光纤光谱仪(型号:Ava Spec-EDU-UV/Vis)。采用中心波长为 405 nm 的激光照射试纸样品,样品的荧光先经入射光纤端口处的滤色片过滤掉混入的反射激发光成分,然后耦合到光谱仪,在电脑上记录不同样品的荧光发射光谱数据。实验中为了保证测试

光路不变,用双层玻璃夹具辅助限制样品在被测时的位置,制备好的pH试纸样品夹持在双层玻璃片之间。

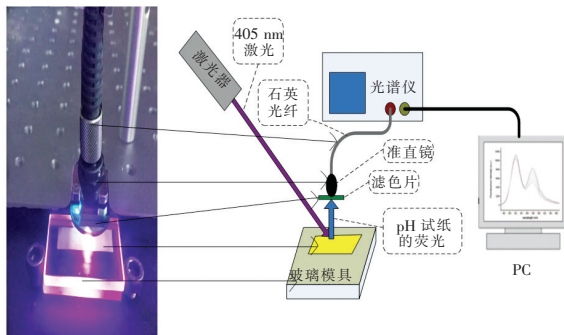


图1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

3 结果与讨论

3.1 pH试纸检测

将试纸浸入已由pH计标定了pH值的不同缓冲溶液中,半秒钟后取出,通过肉眼与标准比色卡比较读出刚浸湿状态下的显色状况下的pH值。如图2(a)所示,pH试纸常规用法的测试结果与pH计的标定数值基本一致,但精度较低。这也是为什么一般仅在测试精度要求不是太高的情况下采用pH试纸。当pH差异较小时,采用该目测方法存在明显的判断困难。例如,pH计读数分别为5.00和6.00的溶液,人工肉眼观察或从照片上观察比较湿润的试纸,颜色基本相同,难以判断这两个被测溶液的pH值是否存在差异。即使大量使用pH试纸多次重复测试也不能避免这些实际问题。

待试纸自然晾干后,由于自然光照降解等各

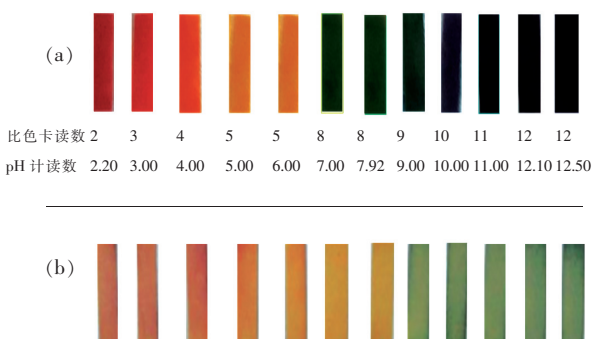


图2 (a)不同pH值缓冲液浸渍后的广范pH试纸;(b)继续自然晾干后的显色状态。

Fig. 2 (a) Color of the wet pH-indicator paper strips. (b) Aired dry strip samples.

种原因导致试纸自然褪色,如图2(b)所示,这种状态的pH试纸样品不适合再次与标准比色卡对比读取pH值。不仅如此,在pH值不同的液体中显出不同颜色的试纸,它们干燥后的颜色变得更加相近。在碱性范围(pH比色卡原始读数9~12)尤为明显,各试纸最终样品的颜色变得几乎完全相同。也就是说,在完成一次pH测试后,保存用过的pH试纸没有意义,它既不能再通过比色读出pH值,又不能记录或还原出原始的实验条件。

可见,pH试纸的常规使用方式、试纸自身的性能在很大程度上限制了它的应用,导致它一般只能用于半定量或定性判断液体的酸碱度。

3.2 pH试纸的荧光发射谱分析

由于水在荧光物质表面形成的氢键对荧光的猝灭作用,湿润的pH试纸荧光较弱,不适宜作荧光分析。但干燥后,pH试纸的荧光光谱测量较准确、客观、重复性好,可以消除由个人判断造成的主观误差,且无需多次复测。图3插图为激发光功率稳定的情况下,经不同pH值缓冲液显色并晾干后pH试纸的荧光发射光谱。从图中可见,随着实验液体pH值的增大(2.2~12.5),试纸最终样品的荧光强度(对应于谱带积分面积)近似单调下降,但规律性不显著。如图3所示,线性拟合该荧光强度变化规律,拟合优度(R^2)仅0.6,二次多项式拟合的拟合优度也仅为0.8,这两种拟合结果均与实测数据有着较大的偏差。这一方面反映了pH试纸上混合染料发光的复杂性,因为如果是单一染料,荧光强度受pH影响的规律一般是比较明显的,例如罗丹明B荧光强度与pH

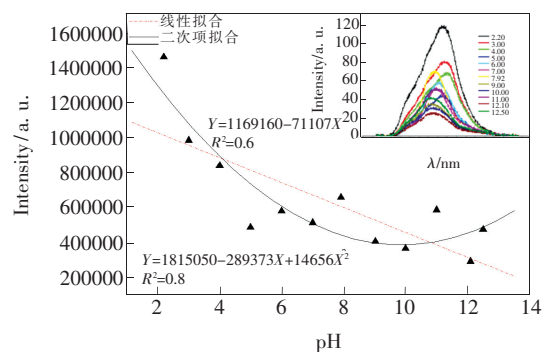


图3 浸渍了不同pH值缓冲液并干燥后的pH试纸发射光谱(插图)及光强变化

Fig. 3 Emission intensity of the pH-indicator paper strips depending on various tested pH values. Inset: emission spectra of the dried strips.

值的关系^[10,16-17];另一方面也表明光强涨落对光强重复测试的精度影响很大,最终决定了试纸的荧光强度不适宜作为 pH 传感信号。

除了试纸的荧光光强,与 pH 值有关的荧光特性还有荧光光谱的轮廓特征,或称为谱型。为了清晰地观察样品发光的谱型随 pH 值的变化,将图 3 插图的光谱按它们的峰值强度作归一化处理得到图 4。从图 4 上可以很方便地观察到,干燥处理后的 pH 试纸样品的荧光发射谱带位置能反映原始浸渍液 pH 值的影响,表现为对应的频移。图 4 的插图展示了试纸样品的荧光波长位置差异较大的几个谱峰的对比。

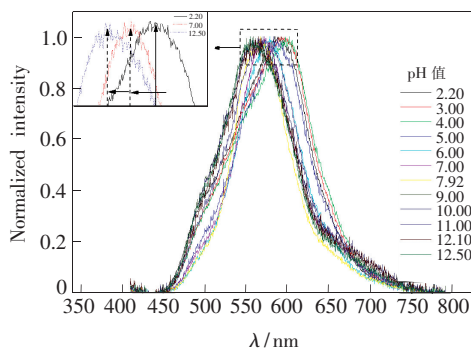


图 4 不同 pH 值下显色并干燥的 pH 试纸的归一化发射谱

Fig. 4 Normalized emission spectra of the dried pH-indicator paper strips

通常在分析荧光发射谱的频移时用峰值波长描述谱带或谱线的位置。本文同时采用光谱特征参数“谱带重心”^[9-12,17]来表征发光谱带的位置。pH 值变化引起的荧光谱的频移是荧光材料的本征特性,无论用谱带重心还是谱带峰值波长描述,两个参数的物理含义一致,均为发光谱带的位置变化。如图 5 所示,可以直观地看出谱带重心与谱峰位置随所检液体 pH 值的变化趋势的一致,二者随 pH 值变化均非单调移动,在 pH 2.2 ~ 4.0 范围及 pH 9.0 ~ 11.0 范围红移,在常用弱酸性范围内(pH 值约 4 ~ 9)实验试纸样品的荧光谱带位置随 pH 增大而蓝移。但在不同的单调变化区间内,两个特性参数各自拟合直线的线性、斜率、不确定度等有明显的差别。

以上得到的谱带位置随 pH 值变化的拟合规律可以作为经验的 pH 传感方程。考虑到水质、体液等分析多在弱酸至弱碱性范围,pH = 4 ~ 9 的荧光蓝移区间十分适合用于这类 pH 传感。形成

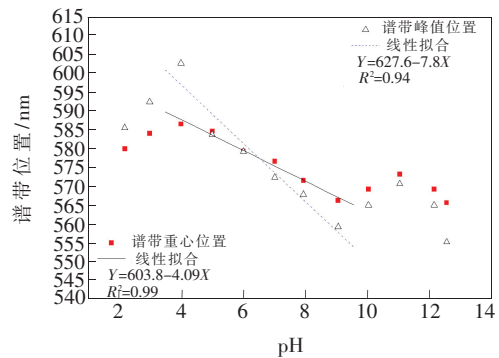


图 5 pH 值对显色后干燥的 pH 试纸发射谱带的重心(实线)及峰值位置(虚线)的影响

Fig. 5 Effect of pH values on emission band location (solid line: barycenter position; dashed line: peak position) of the dried pH-indicator paper strips

鲜明对比的是,广范 pH 试纸的使用说明中强调它不适用于弱的缓冲溶液和浓度低于 0.01% 的酸碱溶液测试。pH 在 4.0 ~ 9.0 范围内试纸样品荧光发射谱带的位置(谱峰位置、重心波长位置)随 pH 的变化近似线性,线性拟合得出其谱峰位置 λ_p 的经验 pH 传感方程为 $\lambda_p = 627.6 - 7.8\text{pH}$, 拟合优度为 0.94, 斜率(灵敏度)拟合相对不确定度为 12.8%, 以中性检测物(pH 为 7)的荧光峰位作参考,其相对灵敏度为 1.4%/pH; 发射谱带重心 λ_B 的经验 pH 传感方程为 $\lambda_B = 603.8 - 4.09\text{pH}$, 拟合优度为 0.99, 斜率拟合相对不确定度为 6.1%, 以中性检测物的荧光谱带重心作参考,其相对灵敏度为 0.71%/pH。这两个经验传感方程拟合优度都较高,谱带重心数据的拟合优度略好于谱峰位置的拟合优度,这是由于染料的荧光对环境的极性和荧光团的运动很敏感,这些因素均可导致光强的涨落,造成峰位波长读数偏差。而谱带重心的取值不直接读数,代之以数学累加计算的方法对荧光发射谱面积数据进行均分处理^[9-12,17],这种累加计算起到类似于取样平均法降噪的效果,可以显著提高谱带位置的定位精度。

由此可知,荧光法结合肉眼比色读数,能以接近实验所用标准 pH 计(笔型 pH 计)的分辨力测量液体的 pH 值,这大大提高了廉价的广范 pH 试纸的测试精度;同时,荧光法在弱酸性区间可以应用,这又扩展了广范 pH 试纸的测量范围。

3.3 传感系统特性分析

在规定同等实验环境条件下,实验传感系统

荧光谱带重心和谱带峰值 pH 传感的 3 组重复测试结果如图 6 所示。传感系统在整个测量范围内的标准偏差为:

$$S = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m S_i^2}, \quad (1)$$

其中, S_i 为子样偏差。

重复性 ξ_R 定义为:

$$\xi_R = \frac{S}{Y_{FS}} \times 100\%, \quad (2)$$

根据式(2)基于图 6 的数据分别计算得出: 谱带重心法传感的重复性为 9.4% FS; 谱带峰值位置传感的重复性为 21.5% FS。计算结果表明, 该传感系统采用荧光谱带重心信号分析 pH 值时, 稳定性、重复性已经达到实用程度。

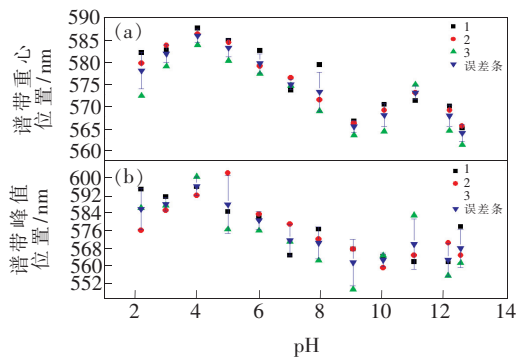


图 6 实验系统采用谱带重心位置 (a) 及谱带峰值位置 (b) 作 pH 传感的重复性曲线

Fig. 6 Plot of repeated fluorescence tests of the pH-indicator paper strips against the emission band barycenter (a) and emission peak wavelength (b)

基于谱带重心法 pH 传感方程 $\lambda_B = 603.8 - 4.09\text{pH}$ 的拟合数据, 其零次项为 603.8 ± 1.7 , 可以合理地将其不确定度 1.7 nm 作为实验系统的最小可分辨的谱带重心波长移动, 则由最小可分辨谱带重心波长移动与灵敏度 (4.09 nm/pH) 的比值计算得到实验系统的最小可分辨 pH 值为 0.4。这个 pH 传感的分辨力远远优于肉眼观察试纸比色直读 pH 值的分辨力 (广范 pH 试纸比色卡的取值间隔为 1); 用同样的方式估算峰位移动方法的分辨力, 谱峰位置 pH 传感方程零次项为 627.6 ± 6.7 , 传感系统的灵敏度为 7.8 nm/pH, 则分辨力计算值约为 1, 精度略差。

4 应用与验证

荧光 pH 传感实验系统用缓冲溶液作为标准

pH 源。为了验证实验传感方法、传感系统的实用性及所获传感函数在实际应用中的通用性, 选取与日常生活密切相关的弱酸弱碱性样液——自来水及尿素水溶液进行验证试验。取自来水和质量分数为 8% 的尿素水溶液, 笔型 pH 计测得其 pH 值分别为 7.04 和 7.26; 将广范 pH 试纸分别浸渍两种液体, 润湿状态下采用比色卡肉眼观察对比得两者 pH 值均在 6 左右。在自然环境下晾干后试纸颜色如图 7 插图所示, 肉眼分辨不出两试纸的颜色差异。采用本实验传感系统分别测得其荧光发射谱如图 7, 可以看出谱轮廓与上述标定试验测得的光谱相似, 这是该实验传感系统具有重复性的一个证据。计算该荧光光谱的谱带重心数据和峰位数据, 分别代入之前获得的重心和峰位传感 pH 的经验传感方程, 结果如表 1。

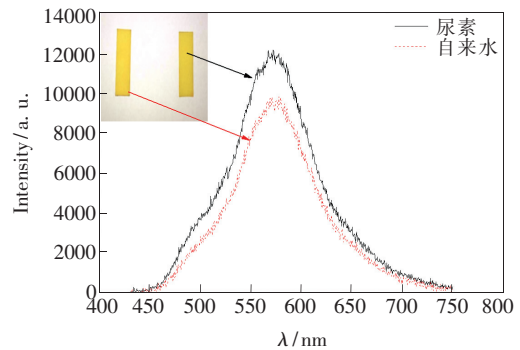


图 7 浸渍了尿素水溶液和自来水的广范 pH 试纸及其干燥后的荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectra of pH-indicator paper strips treated by urea solution and tap-water

表 1 不同方式测定尿素水溶液和自来水 pH 的结果

Tab. 1 pH test results of urea aqueous solution and tap-water using different methods

	尿素		自来水	
	传感信号	pH	传感信号	pH
谱带重心位置/nm	573.9	7.3	575.4	6.9
谱带峰值位置/nm	572.1	7	577.8	6
笔型 pH 计	/	7.26	/	7.04
比色卡	黄色	6	黄色	6

从表 1 中可以看出, 肉眼观察比色的人工直读方式误差较大。基于实验荧光 pH 传感系统测得的 pH 值 (谱带重心分析) 与笔型 pH 计测得的数据相当吻合, 证明实验搭建的荧光光谱测量与广范 pH 试纸相结合的传感系统具有实用性、通

用性,可以应用于弱酸弱碱性水质监测。在本文中,电化学原理的笔型 pH 计是作为标准传感器标定荧光 pH 传感系统的。因此,实验系统未能获得超过笔型 pH 计的精度。光学测量结果与 pH 计测量结果仍存在细微差异,这有多方面的原因,包括所采用的 pH 计实际精度低于表观精度、光谱仪器测量本身有不确定度、制备的样品不够理想均匀等。

5 结 论

本文设计了一种广范 pH 试纸结合荧光传感技术测量 pH 值的方案,探索了广范 pH 试纸在 2.2 ~ 12.5 范围内的荧光特性。发现溶液浸渍显

色再干燥后的 pH 试纸在 pH 为 4.0 ~ 9.0 弱酸弱碱性范围内的荧光谱带随 pH 值波长移动的规律近似线性,拟合得到荧光谱带重心移动传感 pH 值的经验传感方程为 $\lambda_B = 603.8 - 4.09\text{pH}$; 以 pH 为 7 的中性样品荧光谱带重心作参考,其相对灵敏度为 0.71%; 实验系统的 pH 分辨力约为 0.4。这种结合 pH 试纸检测的荧光 pH 传感新型方法及系统使得试纸的运用更加精确可靠,且样品可保存用于数据追溯。用自来水及尿素水溶液检验了该实验系统,进一步验证了实验方法及系统的实用性与通用性。该方法及传感系统有望在石油化工、科研教学、生物医学工程、环境水质检测等诸多领域得到应用。

参 考 文 献:

- [1] HAN J, BURGESS K. Fluorescent indicators for intracellular pH [J]. *Chem. Rev.*, 2009, 110(5):2709-2728.
- [2] LI Y, ZHAO T, WANG C S, *et al.*. Molecular basis of cooperativity in pH-triggered supramolecular self-assembly [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7:13214.
- [3] ZHOU K, LIU H, ZHANG S, *et al.*. Multicolored pH-tunable and activatable fluorescence nanoplatfrom responsive to physiologic pH stimuli [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(18):7803-7811.
- [4] MARTZ T R, CARR J J, FRECH C R, *et al.*. A submersible autonomous sensor for spectrophotometric pH measurements of natural waters [J]. *Anal. Chem.*, 2003, 75(8):1844-1850.
- [5] FUH M R S, BURGESS L W, HIRSCHFELD T, *et al.*. Single fibre optic fluorescence pH probe [J]. *Analyst*, 1987, 112(8):1159-1163.
- [6] BENNA M, KBIR-ARIGUIB N, MAGNIA A, *et al.*. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1999, 218(2):442-455.
- [7] 李冬冬, 余江波, 彭波, 等. 微结构聚合物光纤化学修饰的 pH 值传感探头 [J]. *应用激光*, 2012, 32(5):398-402.
LI D D, SHE J B, PENG B, *et al.*. The chemical modification of microstructured polymer optical fiber and for pH determination [J]. *Appl. Laser*, 2012, 32(5):398-402. (in Chinese)
- [8] 高潮, 刘邦, 郭永彩, 等. 5MN 光纤布拉格光栅力值传感器 [J]. *光学精密工程*, 2017, 25(4):325-334.
GAO C, LIU B, GUO Y C, *et al.*. Five MN force sensor based on fiber Bragg grating [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(4):325-334. (in Chinese)
- [9] ZHANG W, LI Z, BAXTER G W, *et al.*. Stress-and temperature-dependent wideband fluorescence of a phosphor composite for sensing applications [J]. *Experiment. Mechan.*, 2017, 57(1):57-63.
- [10] 张巍巍, 史凯兴, 赵小兵, 等. 发光染料罗丹明 B 的荧光传感特性 [J]. *光学精密工程*, 2017, 25(3):591-596.
ZHANG W W, SHI K X, ZHAO X B, *et al.*. Multi-functional fluorescent sensing properties of rhodamine B [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(3):591-596. (in Chinese)
- [11] ZHANG W, WANG G, CAI Z, *et al.*. Spectral analysis for broadband fluorescence: temperature sensing with the YAG:Ce phosphor as an example [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(11):3482-3490.
- [12] 张巍巍, 史凯兴. 基于染料荧光多个特征的光纤温度传感器 [J]. *仪器仪表学报*, 2016, 37(11):2620-2627.
ZHANG W W, SHI K X. A fiber optic temperature sensor based on multiple fluorescence characteristics of a dye [J]. *Chin. J. Sci. Instrum.*, 2016, 37(11):2620-2627. (in Chinese)
- [13] 陈中师, 王河林, 隋成华, 等. 基于 CdSe/ZnS 核壳量子点薄膜的荧光温度传感器 [J]. *发光学报*, 2014, 35(10):

1215-1220.

CHEN Z S, WANG H L, SUI C H, *et al.*. Fluorescence temperature sensor based on CdSe/ZnS core-shell quantum dots thin film [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(10):1215-1220. (in Chinese)

[14] 王书涛, 郑亚南, 王志芳, 等. 荧光光谱法和 ABC-RBF 神经网络在多环芳烃浓度检测中的应用 [J]. *发光学报*, 2017, 38(6):807-813.

WANG S T, ZHENG Y N, WANG Z F, *et al.*. Detection of the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon combining fluorescence spectra method with ABC-RBF neural network [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(6):807-813. (in Chinese)

[15] ZHU X, JIN H, GAO C, *et al.*. Ratiometric, visual, dual-signal fluorescent sensing and imaging of pH/copper ions in real samples based on carbon dots-fluorescein isothiocyanate composites [J]. *Talanta*, 2017, 162:65-71.

[16] TAN J L, ZHANG M X, ZHANG F, *et al.*. A novel "off-on" colorimetric and fluorescent rhodamine-based pH chemosensor for extreme acidity [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomolecul. Spectrosc.*, 2015, 140:489-494.

[17] ZHANG W, SHI K, SHI J, *et al.*. Use of the fluorescence of rhodamine B for the pH sensing of a glycine solution [C]. *International Symposium on Optoelectronic Technology and Application 2016, International Society for Optics and Photonics, Beijing, China*, 2016:101553F-1-6.

[18] LIU L J, GUO P, CHAI L, *et al.*. Fluorescent and colorimetric detection of pH by a rhodamine-based probe [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2014, 194:498-502.

[19] GEORGIEV N I, DIMITROVA M D, KRASTEVA P V, *et al.*. A novel water-soluble 1, 8-naphthalimide as a fluorescent pH-probe and a molecular logic circuit [J]. *J. Lumin.*, 2017, 187:383-391.

[20] ZHOU B, YANG S, NGUYEN T H, *et al.*. Wireless sensor network platform for intrinsic optical fiber pH sensors [J]. *IEEE Sens. J.*, 2014, 14(4):1313-1320.

[21] SAURA A V, BURGUETE M I, GALINDO F, *et al.*. Novel fluorescent anthracene-bodipy dyads displaying sensitivity to pH and turn-on behaviour towards Cu (II) ions [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2017, 15(14):3013-3024.



张巍巍(1974-),男,湖北黄梅人,博士,副教授,硕士研究生导师,2001年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事荧光传感及光纤传感技术、压电式传感器件、半导体传感器件的研究。

E-mail: zdw@ustc.edu