

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE IMIDAZOL PARA SU APLICACIÓN EN SENSORES DE FIBRA ÓPTICA

SPECTROSCOPIC STUDY OF IMIDAZOLE FOR ITS APPLICATION IN FIBER OPTIC SENSORS

Pedro Marcos Velasco Bolom

Tecnológico Nacional de México / IT de Tuxtla Gutiérrez, México
D09270506@tuxtla.tecnm.mx

Jorge Luis Camas Anzueto

Tecnológico Nacional de México / IT de Tuxtla Gutiérrez, México
jcamas@tuxtla.tecnm.mx

Madain Pérez Patricio

Tecnológico Nacional de México / IT de Tuxtla Gutiérrez, México
madain.pp@tuxtla.tecnm.mx

Rubén Grajales Coutiño

Tecnológico Nacional de México / IT de Tuxtla Gutiérrez, México
ruben.gc@tuxtla.tecnm.mx

Recepción: 24/noviembre/2023

Aceptación: 29/junio/2024

Resumen

El desarrollo de sensores ópticos genera interés para múltiples aplicaciones en la medición de parámetros como el pH. Se presentan resultados de la caracterización óptica de un material orgánico usado como elemento sensible para la medición de pH. El material caracterizado es la Lofina (2,4,5-trifenil-1H-imidazol), muestra cambios en su absorbancia en la longitud de onda de 505 nm cuando se somete a variaciones de pH. El estudio comprende el análisis en función de la concentración de este material en una matriz polimérica y su absorbancia.

Palabras Clave: Espectroscopia, Fibra óptica, Lofina, Sensores.

Abstract

The development of optical sensors generates interest for multiple applications in the measurement of parameters such as pH. Results of the optical characterization of an organic material used as a sensitive element for pH measurement are

presented. The characterized material is Lofin (2,4,5-triphenyl-1H-imidazole), it shows changes in its absorbance at the wavelength of 505 nm when subjected to pH variations. The study includes an analysis based on the concentration of this material in a polymeric matrix and its absorbance.

Keywords: *Fiber optics, Lophine, Sensors, Spectroscopy.*

1. Introducción

En el campo de la instrumentación se requiere el desarrollo de sensores aplicables en situaciones ambientales [Staudinger, 2018], [Schroder, 2005], médicas [Chen, 2016], [Yang, 2015], [Tsuji, 2016], e industriales [Chu, 2013] capaces de mejorar su rendimiento, versátiles y que permitan lograr una mayor sensibilidad en función de la variable a medir.

El pH es una variable presente en muchos procesos biológicos y químicos, por ejemplo, las actividades de las células están moduladas por el pH, siendo un parámetro indicativo del estado de salud de un cuerpo. En situaciones ambientales el pH tiene un papel importante porque influye en el crecimiento de bacterias.

Se han llevado a cabo estudios sobre la elaboración de sensores sensibles a pH obtenidos a partir de mezclas de polímeros, hidrogeles, tintes indicadores, nano partículas y de otros materiales orgánicos que contienen amino, imidazol, piperazina y morfolino. El tipo de material y la técnica utilizada para su depósito determina el rango operable de medición.

Para realizar la medición de pH, existen sensores eléctricos y ópticos, los sensores ópticos emplean indicadores de pH de absorción o fluorescencia [Kundu, 2019] que interactúan con protones y cambian sus propiedades ópticas debido a dichas interacciones [Jhulki, 2018]. Por otro lado, dada la característica de los materiales usados presentan ciertas desventajas, como rangos de trabajo limitados e interferencias provenientes de la fuerza iónica.

Generalmente, los sensores de pH son capaces de cubrir 2-5 unidades de pH y esta característica limita su aplicación. Para cubrir un rango mayor de pH, se propone utilizar una combinación de dos o más elementos sensibles o en la fabricación de un material con nuevas características que permita estos alcances.

[Tou-Qiang, 2014] proponen un sensor basado en un hidrogel de metacrilato, este gel se hincha en respuesta a la variación de pH para el rango comprendido entre 6.75 y 8.25.

El compuesto hecho a partir de alcohol vinílico y ácido acrílico funciona como recubrimiento sensible en un sensor de rejilla de Bragg que induce una tensión debido a la expansión de la mezcla para cambios en el rango de 3 a 7 [Nandana, 2016]. [Pathak, 2017] proponen un sensor que usa una fibra óptica sin núcleo que es recubierta por una mezcla de acrilamida y bisacrilamida, en el rango de pH 3 a 10. [Cheng, 2018] proponen un sensor basado en rejilla de Bragg recubierto por diacrilato que realiza mediciones en el rango de pH 2 a 6.5.

[Engholm, 2019] proponen un sensor basado en un compuesto de diacrilato de butanodiol (BDDA) y Piperazina(PIP) que recubre a una fibra óptica con un espesor de 20-25 mm para el rango de medición de 1.95 a 11.89.

[Zhao, 2018] realiza la medición simultánea de temperatura y pH mediante un dispositivo de fibra óptica recubierta por acrilamida, persulfato de amonio, N-metilen acrilamida y tetraetil etilendiamina, el rango de pH de medición es de 1 a 12, para un cambio en la temperatura de 20 a 40 °C.

[Chauhan, 2020] presentan un sensor que basa su funcionamiento en el campo evanescente, usando 3 elementos sensibles a pH; el azul de bromotimol, rojo cresol y rojo clorofenol, cada uno en un rango específico de operación.

[Werner, 2021] desarrollaron un sensor diseñado para un tiempo de respuesta menor a 5 segundos, basa su funcionamiento en un monómero fluorescente utilizando O- metacrilato. Estas técnicas de sensores ópticos dependen fuertemente del material usado como elemento sensible, los polímeros basan su funcionamiento al cambio en el índice de refracción que induce un cambio en la luz de transmisión, los tintes mostraron un comportamiento crómico por efecto de cambios en el pH, es decir, que presentan halocromismo. Este mismo comportamiento lo manifiestan los compuestos orgánicos causado por la protonación y/o desprotonación de la molécula. Por ejemplo, el O-metacrilato cambia de color cuando es sometido a cambios de pH. Las principales clases de materiales halocrómicos son: colorantes azoicos y derivados de imidazol. En particular, los compuestos a partir de imidazol

se han demostrado como fluoróforos, porque presentan una estructura conjugada π y una naturaleza de acidez del grupo NH-.

El material de interés en este trabajo es un imidazol conocido como Lofina (2,4,5-trifenil-1H-imidazol), es un compuesto fluorescente y que presenta propiedades de quimioluminiscencia. [Radziszewski, 1877] demostró que este material orgánico emite luz amarilla cuando reacciona con el oxígeno en presencia de una base fuerte. Este material ya fue reportado como elemento sensor para detectar nitratos en agua [Camas-Anzueto, 2014], oxígeno disuelto en agua [Camas-Anzueto, 2017], siendo un material termocrómico, es decir que cambia sus propiedades a variaciones de temperatura, puede ser utilizado como elemento sensitivo para desarrollar un sensor de temperatura [Pérez-García, 2021].

La lofina en su estructura presenta tres anillos de fenilo unidos al núcleo del imidazol en las posiciones 2-, 4- y 5. Presenta átomos aceptores y donadores para permitir enlaces de hidrógeno [Kulhánek, 2012]. Estas propiedades permiten que el material sea usado como elemento sensitivo a pH.

El proceso de caracterización comprende obtener el pico de absorbancia de la matriz polimérica en fase líquida compuesto por: lofina, Policloruro de Vinilo (PVC), Tributilfosfato y Tetrahidrofurano. En fase sólida, la caracterización es demostrar el efecto halocrómico causado por los cambios en el pH para diferentes concentraciones de lofina.

2. Métodos

El estudio del comportamiento de materiales requiere de técnicas analíticas que permitan determinar cualitativamente y cuantitativamente sus características, este proceso de caracterización involucra la espectroscopía, que es una de las técnicas más usadas. Esta técnica es aplicada a partir del fundamento que todas las moléculas orgánicas e inorgánicas pueden absorber energía, esta capacidad depende de la longitud de onda de excitación, y de la estructura atómica y de las condiciones del medio. Por ejemplo, la temperatura, el pH y la fuerza iónica.

Cuando la luz interactúa con la molécula y está es absorbida se genera un salto desde un nivel de energía fundamental a un estado de mayor energía, lo que

conocemos como estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados o bandas que hace la distinción de una molécula con otra. En consecuencia, la absorción que se da a distintas longitudes de onda es característico para cada molécula.

En este trabajo el análisis comprende la región UV-visible del espectro electromagnético, y el principio de funcionamiento ocurre cuando la luz de una intensidad I_0 , pasa a través de la muestra, una porción de la luz se absorberá y otra se transmitirá con intensidad, I . La transmitancia de la luz a través de la muestra, T , se define como la ecuación 1 de la intensidad de la luz incidente y transmitida [Alison, 2017]. Entonces la absorbancia se define mediante la ecuación 2.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

A partir de estas ecuaciones se puede mostrar que la absorbancia que la luz sufre por una muestra aumenta a medida que aumenta la cantidad del medio absorbente, es decir, aumenta la longitud del camino, l . Lo que se conoce como la ley de Lambert, expresada mediante la ecuación 3.

$$A \propto l \quad (3)$$

Esta dependencia de la longitud se debe principalmente a la presencia de un mayor número de moléculas absorbentes a lo largo del camino por el que viaja la luz. Por lo tanto, la absorbancia también depende de la concentración de una muestra, c . Está relación, expresada mediante la ecuación 4 se conoce como ley de Beer.

$$A \propto c \quad (4)$$

La combinación de la ecuación 3 y 4 da como resultado la ley de Beer-Lambert, y esta expresada mediante la ecuación 5.

$$A \propto \epsilon cl \quad (5)$$

De donde se define, la absorptividad molar, ϵ , conocida como coeficiente de extinción molar, es una constante para una molécula a una longitud de onda determinada. Al preparar una muestra para su análisis, es importante considerar múltiples factores.

Los más importantes son el medio de análisis, la concentración y el solvente a usar. Otros factores que influyen son la temperatura, los parámetros instrumentales, la precisión de la concentración de cada muestra y el valor de pH, como se indica a continuación.

La medición de pH representa una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. Se define en términos de la actividad relativa de los iones de hidrógeno, expresada en la ecuación 6, esta escala fue introducida por Soren P. L. Sorensen en 1909.

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (6)$$

En los sensores ópticos la medición de pH de las soluciones es realizada mediante la forma protonada $[HA]$ y desprotonada $[A^-]$ del material usado. Esta forma de medición esta expresada mediante la ecuación 7 de Henderson-Hasselbach [Laguecir, 2006].

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (7)$$

Donde pK_A es la constante ácido-base del material. La forma protonada y desprotonada del material sensible se relaciona con las intensidades de fluorescencia o absorbancia tal como fue detallado por [Werner, 2021]. Por lo tanto $[A^-] = A_m - A_{min}$ y $[HA] = A_{max} - A$, de donde A_m es la absorbancia medida al ser sumergida en la solución acuosa, A_{max} se define como la absorbancia de máxima intensidad alcanzada que ocurre cuando el material se encuentra en forma desprotonada, es decir, cuando el sensor mide soluciones ácidas, y finalmente A_{min} se define como la absorbancia de mínima intensidad alcanzada que sucede cuando el material se encuentra en forma protonada, es decir cuando la solución es alcalina. La medición del pH se lleva mediante la ecuación 7 y sustituyendo las expresiones definidas para $[HA]$ y $[A^-]$, se obtiene la ecuación 8.

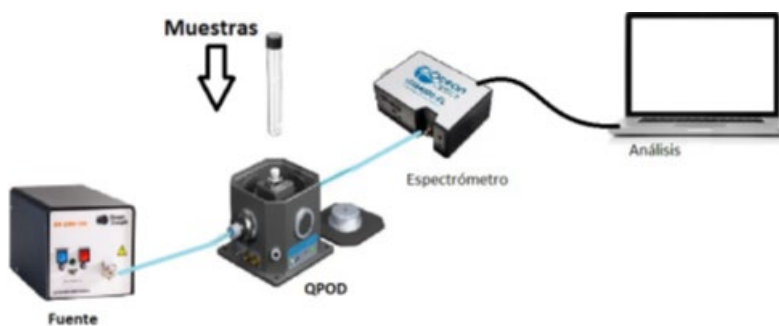
$$pH = pK_A + b * \log \left(\frac{A_m - A_{min}}{A_{max} - A_m} \right) \quad (8)$$

De la ecuación 8 se define el término b como el factor numérico que es obtenido de la pendiente de la función del comportamiento del sensor y pK_A es el grado de ionización de cada polímero.

Para realizar la matriz polimérica, los materiales usados son Iofina, PVC y como solventes se usan Tributilfosfato y Tetrahidrofurano, adquiridos por Sigma Aldrich. Los buffers de calibración de pH fueron adquiridos por la marca Hycel, son líquidos incoloros, con la finalidad de evitar ruido de medición.

3. Resultados

La caracterización del material estudiado se realizó primeramente midiendo la absorbancia en fase líquida para muestras de Iofina de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mg, que corresponde a concentraciones de 4.9, 9.9, 14.9, 19.9, 24.9 y 29.9 mg de Iofina/mg de muestra, respectivamente. Con el objetivo de encontrar la longitud de onda de absorción de cada concentración, para ello se montó el arreglo experimental mostrado en la figura 1, teniendo como fuente de luz de amplio espectro (DH-2000 BAL) y como equipo de medición un espectrómetro (HR4000CGL), ambos de Ocean Optics.



Fuente: elaboración propia

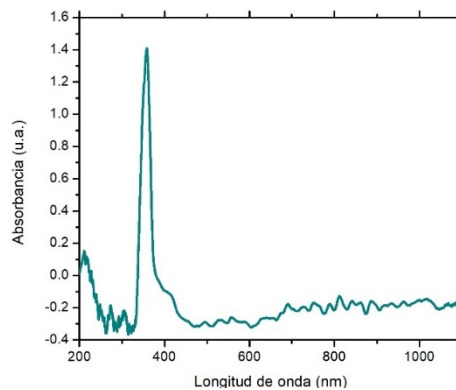
Figura 1 Arreglo experimental.

Las muestras preparadas en fase líquida de cada concentración incluyen una matriz polimérica de 80 mg de PVC, 160 μ L de Tributilfosfato y 2 mL de Tetrahidrofurano. Los pesos y medidas de los componentes de la matriz polimérica de estudio se realizaron en una balanza analítica y en micropipeta. Se mezclaron los cuatro elementos en un tubo de ensayo con la ayuda de un vórtex durante 10 minutos hasta que la solución presentó una consistencia homogénea, El espectro de absorbancia para una muestra de Iofina de 20 mg es el mostrado en la figura 2, para un ancho de ventana de 200 a 1100 nm. Se muestra un pico de

absorbancia centrado en 360 nm para este material de estudio. El siguiente paso es analizar su comportamiento sometiendo a diferentes valores de pH.

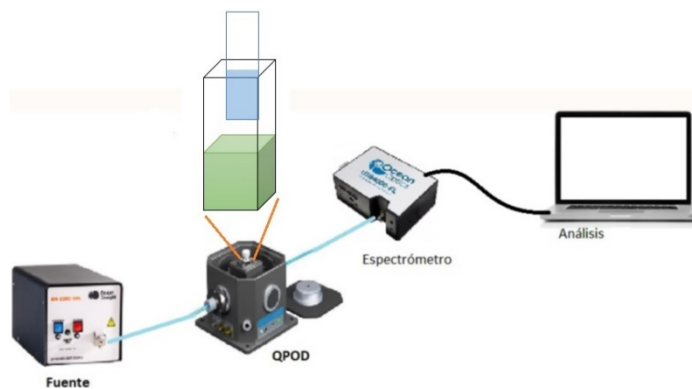
Después de preparar el material de estudio a diferentes concentraciones de lofina, se procedió a la creación de películas poliméricas sobre portaobjetos mediante la técnica de goteo, que consiste en formar capas de la matriz polimérica en un área de 10 x 15 mm en el portaobjetos, esto se logra dejando caer 80 μ L de la mezcla realizada, con la finalidad de llevar a cabo las mediciones de absorbancia.

Las películas del material sensible se colocaron dentro de celdas que contiene cada valor de pH, para ser introducidas en el arreglo QPOD mostrado en la figura 3.



Fuente: elaboración propia

Figura 2 Espectro de absorbancia.

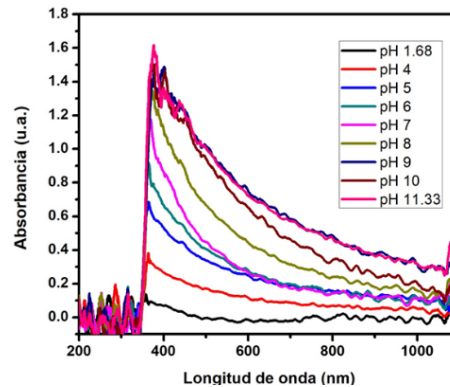


Fuente: elaboración propia

Figura 3 Arreglo experimental para la medición de diferentes valores de pH.

La película depositada en el portaobjetos se introduce en cada valor de pH en un rango de 1.68 a 11.3, en cada paso se lavó el portaobjetos y se desechó los residuos del líquido para evitar ruido en las mediciones. El efecto hipocrómico de la medición

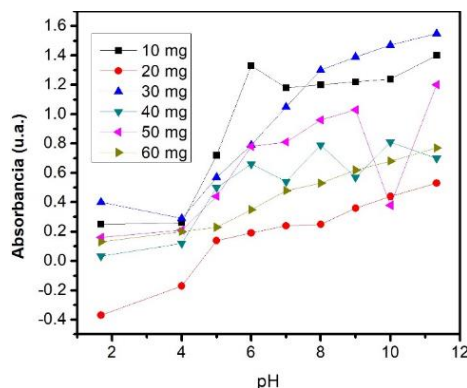
de absorbancia causada por los diferentes valores de pH se muestra en la gráfica de la figura 4, las curvas corresponden a la muestra de lofina de 30 mg.



Fuente: elaboración propia

Figura 4 Cambio en la intensidad de absorbancia sometido a diferentes valores de pH.

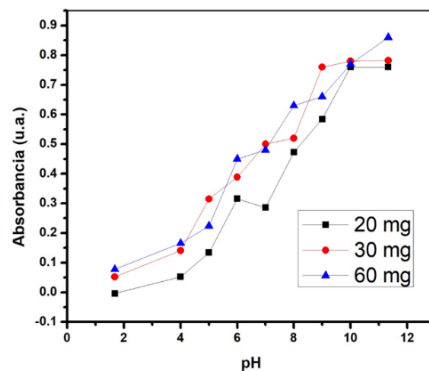
La figura 5 muestra el cambio en la longitud de onda de 505 nm del efecto halocrómico, en esta longitud de onda las películas de lofina presentan un comportamiento ascendente en función al incremento del pH, es decir, que la absorbancia incrementa al pasar de un medio ácido a un medio base. Estos resultados mostrados fueron obtenidos del promedio de 3 repeticiones en las mediciones para cada concentración, se realizaron a las mismas condiciones de temperatura, potencia de entrada de la fuente de luz y el tiempo de integración del espectrómetro usado.



Fuente: elaboración propia

Figura 5 Análisis de absorbancia a diferentes valores de pH.

Este estudio tiene como finalidad encontrar la concentración de lofina que presente mayor sensibilidad a distintos valores de pH y su posterior aplicación como revestimiento de una fibra óptica, de este estudio se destacan las muestras de 20, 30 y 60 mg, son las muestras que presentan un comportamiento ascendente en la intensidad de absorbancia, como se detalla en la figura 6, las curvas mostradas corresponden al promedio de las tres repeticiones realizadas por cada muestra. Se realizó un ajuste lineal de los resultados mostrados en la figura 6, se obtiene una sensibilidad para cada curva, detallados en la tabla 1, se demuestra que para la concentración de 29.9 mg de lofina por mg de muestra, el ajuste lineal de los datos es mayor, es decir que el crecimiento del efecto halocrómico de la absorbancia es más lineal en comparación con las otras muestras, pero su sensibilidad es menor que la muestra con concentración de 14.9 mg de lofina por mg de muestra.



Fuente: elaboración propia

Figura 6 Efecto halocrómico de las muestras de 20, 30 y 60 mg de lofina.

Tabla 1 Comparativa de la sensibilidad para cada concentración de lofina.

Muestra (lofina)	Concentración	Rango de medición de pH	Sensibilidad	Error estándar	Ajuste lineal
20 mg	9.9 mg de lofina / mg de muestra	1.68 - 11.3	0.09 u.a./pH	0.06	0.91
30 mg	14.9 mg de lofina / mg de muestra	1.68 - 11.3	0.15 u.a./pH	0.13	0.89
60 mg	29.9 mg de lofina / mg de muestra	1.68 - 11.3	0.07 u.a./pH	0.03	0.96

Fuente: elaboración propia

4. Discusión

Los resultados mostrados permiten analizar el comportamiento del elemento activo sensible, la lofina, este comportamiento se debe a que en su estructura molecular contiene el anillo del imidazol que presenta átomos aceptores y

donadores que permite enlaces de hidrógeno. Estos enlaces son causados por los iones de hidrógeno (carga positiva) y los iones hidroxilo (carga negativa) presentes en la acidez o basicidad de un líquido tal como se relaciona en la ecuación 6, por lo tanto, se demuestra que mediante la ecuación 8, el efecto halocrómico del imidazol está presente en la absorbancia medida.

Los polímeros sensibles y colorantes azoicos mencionados en la introducción presentan sensibilidad en ciertas regiones de la escala de pH, lo que limitan sus posibles aplicaciones al realizar mediciones en algunos rangos de la escala; el imidazol mostrado en este trabajo muestra sensibilidad en una escala de medición de valores de pH 1.68 a 11.33, muestra linealidad en las intensidades de absorbancia medidas, característica deseable en un sensor, además presenta repetitividad en las mediciones, que lo hace candidato para ser usado como elemento transductor sensible en la fabricación de sensores.

5. Conclusiones

El material de estudio lofina muestra cambios en su espectro de absorbancia, debido a que en su estructura molecular presenta átomos aceptores y donadores, capaces de generar enlaces de hidrógeno que en consecuencia generan un efecto hipocrómico a diferentes valores de pH. Los resultados mostrados de la caracterización del elemento activo lofina mezclada a una matriz polimérica, dan preámbulo para que este material sea utilizado como elemento sensible en la fabricación de sensores de fibra óptica. Se demostró que la sensibilidad y la linealidad del comportamiento del material está en función de la concentración de lofina mezclada en la matriz polimérica, además se observó que en la longitud de onda de 505 nm el cambio de intensidad en la absorbancia permite observar el efecto hipocrómico, característica no observada en otras longitudes de onda en donde las intensidades muestran un traslape y no es posible observar este efecto. Y finalmente se concluye que la muestra de 60 mg de lofina presenta mayor linealidad en los cambios de valor de pH en comparación con las muestras de 20 y 30 mg pero se pierde sensibilidad, dado que la muestra de 30 mg de lofina es la que presenta mayor sensibilidad.

6. Bibliografía y Referencias

- [1] Alison A. E., & Bruce D. A. UV-Visible absorption spectroscopy, organic applications. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, third edition, ISBN: 9780128032244, pp 511-519, 2017.
- [2] Camas-Anzueto, J. L., Aguilar-Castillejos, A. E., Castañón-González, J. H., Luján-Hidalgo, C., Hernández de León, H. R., & Mota Grajales, R. Fiber Sensor Based on Lophine Sensitive Layer for Nitrate Detection in Drinking Water. Elsevier Editorial System for Optics and Lasers in Engineering, **ISSN: 0003-7028, 2014.**
- [3] Camas-Anzueto, J.L., Gómez-Valdéz, J.A., Meza-Gordillo, R., Pérez-Patricio, M., Hernández de León, H. R., & León- Orozco, V. Sensitive layer based on Lophine and calcium hydroxide for detection of dissolved oxygen in water. *Measurement*, vol. 68, pp 280-285, 2015.
- [4] Chauhan, M. & Singh, V. K. Fiber optic pH sensor using TiO₂– SiO₂ composite layer with a temperature cross-sensitivity feature. *International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 212, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164709, 2020.
- [5] Chen, S., Yang, Q., Xiao, H., Shi, H., & Ma, Y. Local pH Monitoring of Small Cluster of Cells using a Fiber-Optic Dual-Core Micro-Probe. *Sensors and actuators. B. Chemical*. Vol. 241, pp 398-406, doi: 10.1016/j.snb.2016.10.079, 2016.
- [6] Cheng, X., Bonafacino, J., Guan, B. O. & Tam, H. Y. All-polymer fiber-optic pH sensor. *Optics Express*, vol. 26, 11, pp 14610-14616, doi: 10.1364/OE.26.014610, 2018.
- [7] Chu, C.Y.; Lin, T.; Lin, C.Y. Effect of substrate concentration and pH on biohydrogen production kinetics from food industry wastewater by mixed culture. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp 15849–15855, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.088, 2013.
- [8] Engholm, M., Hammarling, K., Andersson, H., Sandberg, M. & Nilsson, H. E. A Bio-Compatible Fiber optic pH sensor based on Thin core interferometric technique. *Photonics*, vol 6, 11, doi: 10.3390/photonics6010011, 2019.

- [9] Jhulki, S., & Moorthy, J. N. Small molecular hole-transporting materials (HTMs) in organic light-emitting diodes (OLEDs): structural diversity and classification. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6(31), DOI: 10.1039/C8TC01300D, 2018.
- [10] Kulhánek, J., Bureš, F., & Beilstein J. Org. Chem., 8, 25–49. doi:10.3762/bjoc.8.4, 2012.
- [11] Kundu, A., Karthikeyan, S., Sagara, Y., Moon, D., & Anthony, S. P. Temperature-Controlled Locally Excited and Twisted Intramolecular Charge-Transfer State-Dependent Fluorescence Switching in Triphenylamine-Benzothiazole Derivatives. *ACS Omega*, vol. 4, 3, pp 5147-5154, DOI: 10.1021/acsomega.8b03099, 2019.
- [12] Laguecir, A., Ulrich, S., Labille, J., Fatin-Rouge, N., Stoll, S., & Buffle, J. Size and pH effect on electrical and conformational behavior of poly (acrylic acid): Simulation and experiment. *European Polymer Journal*, vol. 42, pp 1135-1144, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.11.023, 2006.
- [13] Nandana, V., & Shankar, S. Hydrogel-coated fiber Bragg grating sensor for pH monitoring. *Optical Engineering*, vol. 55(6), doi: 10.1117/1.OE.55.6.066112, 2016.
- [14] Pathak, A. K., & Singh, V. K. A wide range and highly sensitive optical fiber pH sensor using polyacrylamide hydrogel. *Optical Fiber Technology*, vol. 39, pp 43-48, doi: 10.1016/j.yofte.2017.09.022, 2017.
- [15] Pérez-García, G. F., Camas-Anzueto, J. L., Ruíz-Pérez, V. I., Anzueto-Sánchez, G., López-Estrada, F. R., & Pérez-Patricio, M. Fiber-optic temperature sensor using a no-core fiber structure configuration coated with thermochromic material. *Optical engineering*, vol. 60, 11, 2021.
- [16] Radziszewski, B. R., Untersuchungen uber Hydrobenzamid, Amarin und Lophin. *Chem. Ber. Vol. 10*, pp 70-75, 1877.
- [17] Schroder, C. R., Waidgans, & B. M., Jlimant I. pH Fluorosensors for use in marine systems. *Analyst*, vol. 6, doi: 10.1039/B501306B, 2005.
- [18] Staudinger, C., Strobl, M., Fischer, J. P., Thar, R., Mayr, T., Aigner, D., Muller, B. J., Muller, B., Lehner, P., Gunter, M., Frtzche, E., Ehgartener, J., Zach, P.

- W., Clarke, F., Mutzberg, A., Muller, J. D., Achterberg, E. P., Borisov, S. M., & Klimant, I. A versatile optode system for oxygen, carbon dioxide, and pH measurements in seawater with integrated battery and logger. *Limnology and oceanography/methods*. Vol. 16(7), pp 159-473, doi: 10.1002/lom3.10260, 2018.
- [19] Tou Qiang, Z., Chan, C. C., Hong, J., Png, S., Eddie, K., & Tan, T. A. H. Double pass Mach Zehnder fiber interferometer pH sensor. *Journal of Biomedical Optics*, vol. 19(4), 2014.
- [20] Tsuji, S., Yamanaka, H., & Minamoto, T. Effects of water pH and proteinase K treatment on the yield of environmental DNA from water samples. *Limnology*, vol.18, pp 1–7, doi: 10.1007/s10201-016-0483-x, 2016.
- [21] Werner, J., Belz, M., Klein, K., Sun, T., & Grattan, K. T. V. Characterization of a fast response fiber-optic pH sensor and illustration in a biological application. *Royal Society of Chemistry*, vol. 146, pp 4811-4821, doi: 10.1039/d1an00631b, 2021.
- [22] Yang, Q., Wang, H., Lan, X., Cheng, B., Chen, S., Hai, Xiao S., & Ma, Y. Reflection-mode micro-spherical fiber-optic probes for in vitro real-time and single-cell level pH sensing. *Sensors and Actuators B. Chemical*. Vol. 207, pp 571-580, doi: 10.1016/j.snb.2014.10.107, 2015.
- [23] Zhao, Y., Lei, M., Liu, S. X. & Zhao, Q. Smart hidrogel-based optical fiber SPR sensor for pH. *Sensors and Actuators*, vol. 18, doi: 10.1016/j.snb.2018.01.120, 2018.