

全固态复合pH传感器的研制与应用^{*}

杨百勤¹, 杜宝中², 李向阳², 郭 聪², 薛 力²

(1 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081;

2 西安理工大学 应用化学系, 陕西 西安 710048)

[摘 要] 研制了一种可用于直接测定固体、半固体及糊状物表面和内部pH值的新型全固态复合pH传感器,并详细研究了该传感器的制备工艺、性能、测试条件和干扰物的影响。结果表明,该pH传感器内阻低、响应快、测量范围宽(pH 1~13)、测量精度高、重现性好,响应斜率为 $(56 \pm 1.0) \text{ mV/pH}$,温度系数为 $-0.782 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ 。除能用于与玻璃电极相同的测定领域外,还可广泛用于临床检验、食品加工、生物化工、环境监测、皮革和造纸工业、土壤普查及文物档案保护等领域pH值的直接、原位无破损测量。

[关键词] pH传感器; 原位无破损测定; 铱电极; 裸露式Ag-AgCl参比电极

[中图分类号] TQ 056.1⁺6

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2006)10-0181-03

目前,在pH测定中广泛使用的是pH玻璃电极,其虽具有灵敏、准确、快速、选择性高等优点,但也存在着严重的缺陷,如易破损、内阻高,不能测定含F⁻水溶液、胶体溶液、高分子溶液、蛋白质溶液和染料溶液等的pH值,特别是无法实现固体表面及其内部、半固体、半糊状物、土壤及果蔬等的无破损原位pH测量。因此,近年来人们努力寻求新的pH活性物,以制得新的pH传感器,如液膜型^[1]和光导纤维型pH传感器^[2-5]等都因使用寿命过短(仅数月)或选择性差而未能推广应用;而饱和甘汞电极测量温度不宜超过65^{°C},无法进行高温、高压下化工与生产进程中pH值的测定;Ag-AgCl参比电极虽可用于高温、高压下pH值的测定,但在此条件下,AgCl镀层易溶解剥落。为了克服以上不足,作者在各种pH传感器研究的基础上,在国内首次研制出了具有穿刺功能的全固态复合pH传感器,现介绍如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

PXJ-1B 数字式离子计、磁力搅拌器和双液接饱和甘汞电极均由江苏电分析仪器厂生产;pH玻璃电极为上海雷磁仪器厂产品;全固态复合pH传感器,自制;pH标准缓冲溶液;pW系列缓冲溶液。

1.2 全固态复合pH传感器的制备

将经特殊处理的铱丝($\Phi=1 \text{ mm}$)在 5 mol/L

NaOH溶液中浸泡24 h,然后将铱丝在800^{°C}下灼烧30 min,取出在蒸馏水中浸泡24 h以上,即可在铱丝表面形成一层致密的蓝黑色镀膜,最后将检验合格的铱pH电极与裸露式Ag-AgCl电极组装为电池。

1.3 裸露式Ag-AgCl电极的制备

将经特殊处理洁净的银丝插入饱和KCl水溶性分子凝胶中,即制得无需添加内充液的裸露式Ag-AgCl参比电极。

1.4 铱pH电极的反应

铱电极的电极反应为^[6]: $\text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 或 $2\text{Ir} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ir}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ 。

2 结果与分析

2.1 裸露式Ag-AgCl电极的性能

现用的Ag-AgCl参比电极均为银丝经阳极氯化而制成,其主要缺点在于AgCl镀层裸露在KCl溶液中,时间稍长会因KCl晶体的机械摩擦作用而剥落;另外,其在KCl溶液中易形成可溶性的聚氯配银离子 AgCl_2^- 或 AgCl_3^{2-} ,使得AgCl镀层逐渐溶解而失去参比电极的功能。为了克服Ag-AgCl电极的上述缺点,充分发挥其温度滞后效应小和无毒等优点,作者研制了裸露式Ag-AgCl电极,与饱和甘汞电极组成电池测量不同介质中的电位值。裸露式Ag-AgCl电极的性能测试结果见表1。

^{*} [收稿日期] 2005-10-19

[基金项目] 国家档案局重点项目(2001-B-12)

[作者简介] 杨百勤(1962-),男,陕西乾县人,副教授,主要从事物理化学研究。

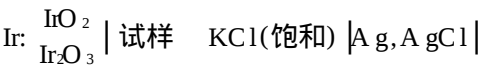
表1 不同介质中裸露式A g-A gCl 参比电极的电位值

介质 Medium	时间/m in Time						
	1	5	10	30	60	240	1 440
	mV						
饱和KCl Saturated KCl	49 1	49 1	49 3	49 2	49 2	49 3	49 0
1 mol/L KCl	50 5	50 3	50 1	50 3	50 2	50 1	50 1
0 1 mol/L KCl	50 2	50 2	50 1	50 0	50 2	50 1	50 1
pH 4 00 缓冲液 4 00 Buffer pH	50 4	50 3	50 3	50 2	50 4	50 3	50 2
pH 6 86 缓冲液 6 86 Buffer pH	50 1	50 1	50 3	50 3	50 2	50 3	50 3
pH 9 18 缓冲液 9 18 Buffer pH	49 8	49 9	49 8	50 0	50 1	50 0	50 0

表1 表明, 裸露式A g-A gCl 电极性能稳定, 且制备简单, 完全可代替甘汞电极作为外参比电极. 由于A g-A gCl 电极和内充液凝胶被素瓷材料(作盐桥接界) 封装在传感器腔体内,A g-A gCl 电极不与测试溶液直接接触, 所以F⁻, Cl⁻ 和Br⁻ 不会对其产生干扰.

2 2 全固态复合pH 传感器的性能测试

2 2 1 传感器的斜率 将铱pH 电极与裸露式A g-A gCl 电极组装成如下电池:



配pH 1 0~ 13 0 的系列缓冲溶液, 由酸至碱依次在室温下测得各缓冲液的稳定电位值*E*, 绘制*E*-pH 响应曲线(图 1), 该曲线的响应斜率为56 4, 比理论值59 1 小2 7%.

2 2 2 传感器的响应时间 在pH 标准缓冲溶液、水样及固体和糊状物中测定全固态复合pH 传感器的响应时间, 结果均小于1 m in.

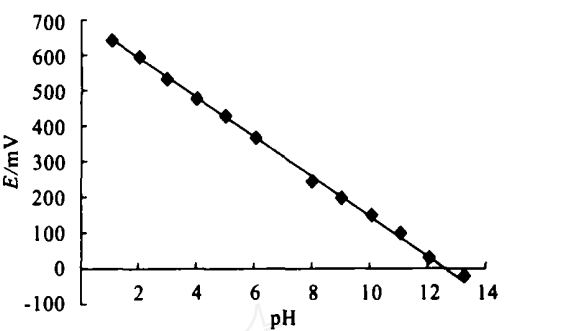


图1 复合pH 传感器的*E*- pH 响应曲线

Fig 1 Response curve of combination pH sensor

2 2 3 传感器的稳定性与重现性 复合pH 传感器经校正后, 在pH = 4 的溶液中连续测定其电位值, 结果见表2. 由表2 可知, 在连续24 次测定中, 传感器的电位值和所测pH 值均变化很小, 而且在测试过程中电极响应较快, 1 m in 即可达到稳定读数, 其后变化甚小, 说明传感器稳定性较好.

表2 全固态复合pH 传感器的稳定性

项目 Item	测定次数 Test times											
	1	2	3	4	5	6	7	8	...	22	23	24
<i>E</i> /mV	466	466	466	467	468	468	468	468	...	465	465	465
pH	4 00	4 01	4 00	4 02	4 02	4 03	4 03	4 03	...	4 01	4 01	4 01

复合pH 传感器经校正后, 在pH 值不同的5 种 缓冲溶液中连续测定其电位值, 结果见表3.

表3 全固态复合pH 传感器的重现性

pH	测定次数 Test times							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1 95	1 96	1 95	1 93	1 96	1 96	1 95	1 98	1 96
4 00	4 00	4 02	4 01	4 00	4 02	4 03	4 00	4 02
7 01	7 00	6 98	6 99	7 00	7 02	7 01	7 01	6 99
9 00	9 01	9 00	8 98	9 01	9 01	9 00	8 99	9 02
12 01	12 00	12 02	12 01	12 03	11 98	11 98	11 99	12 01

由表3 可知, 全固态复合pH 传感器有较好的重现性, 这与其制备工艺有关. 本试验发现, 将铱丝直接放入800 高温炉中灼烧30 m in 后立即取出, 再

放入蒸馏水中浸泡24 h 以上, 这样制备的传感器均有较好的重现性. 而铱丝放入高温炉中逐渐升温至800 , 恒温30 m in 后再逐渐降温而制备的传感器

电位漂移严重。

2.2.4 传感器的温度特性 用 pH 为 4.00, 6.86 和 9.18 的 3 种标准缓冲溶液, 测定温度对全固态复合 pH 传感器电位值的影响, 求得其温度系数为 $-0.782\text{ mV}/^\circ\text{C}$ 。

表 4 全固态复合 pH 传感器与玻璃电极对同一溶液的测试结果比较

Table 4 Comparison of determination results of all-solid combination pH sensor and glass electrode					
玻璃电极 Glass electrode	pH 传感器 pH sensor	ΔpH	玻璃电极 Glass electrode	pH 传感器 pH sensor	ΔpH
2.10	2.11	0.01	9.01	9.07	0.06
3.01	2.96	-0.05	10.00	9.98	-0.02
4.00	3.95	-0.05	11.01	11.06	0.05
5.00	4.95	-0.05	12.01	12.05	0.04
7.00	6.98	-0.02	13.01	13.06	0.05

2.2.6 实际试样测定 pH 传感器测定精度虽不及玻璃电极, 但在玻璃电极无法直接测定的情况下 (如水果、土壤、植物、糊状物、半固体 pH 值的直接测定), 可采用在 pH 标准溶液中经“两点定位”校正

表 5 全固态复合 pH 传感器与玻璃电极对实际样品测定结果的比较

Table 5 Comparison of samples determination results of all-solid combination pH sensor and glass electrode							
名称 Name	玻璃电极 Glass electrode	pH 传感器 pH sensor	ΔpH	名称 Name	玻璃电极 Glass electrode	pH 传感器 pH sensor	ΔpH
去离子水 Deionized water	5.93	5.89	-0.04	香蕉 Banana	-	6.05	-
废水 Waste water	8.08	8.03	-0.05	蓝湿革(酸) Wetblue(acid)	-	1.73	-
饮料 Beverage	3.65	3.58	-0.07	蓝湿革(碱) Wetblue(base)	-	3.61	-
脱敏牙膏 Dental paste	-	7.41	-	土壤 Soil	6.86	6.81	-0.05
蜂蜜 Honey	-	7.20	-	黄瓜 Cucumber	-	5.80(上部 Upper) 6.30(中部 Middle) 6.31(下部 Under)	-

3 结论与讨论

本试验结果表明, 在水溶液中, pH 传感器与玻璃电极测定结果基本吻合, 但在高分子溶液、胶体溶液及蛋白质溶液中, 二者测量结果相差较大。究其原因, 是由于玻璃电极水化凝胶层的亲水作用而导致吸附的产生, 因此阻碍和影响了电极/溶液界面的电极反应平衡。相反, 铌 pH 传感器则因其憎水性, 不会在蛋白质和胶体溶液中产生吸附, 因而误差较小, 故

2.2.5 与 pH 玻璃电极测定值的比较 将 pH 传感器与玻璃电极测定的同一溶液的 pH 值进行比较, 结果(表 4)表明, pH 传感器测定值与玻璃电极测定值相比, 差值为 0.01~0.05, 个别为 0.06, 均满足 ≤ 0.1 的常规测试精度要求。

后的 pH 传感器直接测定试样的 pH 值。测试结果(表 5)表明, 在实际测定中, ΔpH 均 < 0.1 , 符合常规测试精度的要求。

可用于测定糊状物和凝胶状物体的 pH 值^[6]。
总之, 全固态复合 pH 传感器与现行的 pH 玻璃电极相比, 除能用于与玻璃电极相同的测定领域外, 还可广泛用于化学化工、临床检验、食品加工、生物化工、环境监测、皮革和造纸工业、土壤普查及文物档案保护等领域 pH 值的直接、原位无破损测量, 既可代替 pH 玻璃电极, 又可显著拓展 pH 测量领域, 具有广阔的应用前景。

[参考文献]

[1] 吴海龙, 袁 若, 俞汝勤 中性载体液膜 pH 电极发展的若干问题[J]. 化学传感器, 1997, 17(3): 1-10
[2] 朱元保, 陈联红, 何双娥 光导纤维化学传感器的研究及应用[J]. 化学传感器, 1992, 12(2): 1-13
[3] Lin J. Recent development and applications of optical and fiber-optical pH sensors[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19(9): 541-552
[4] Lee B. Review of the present status of optical fiber sensors[J]. Optical Fiber Technology, 2003, 9: 57-79
[5] Kribich K R, Copperwhite R, Barry H, et al Novel chemical sensor/biosensor platform based on optical multimode interference (MMI) couplers[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 107: 188-192
[6] 张立言, 译 氢离子活度(pH 值)测定法[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1959

(下转第 188 页)

[参考文献]

- [1] 费卫东. 沙棘的开发与利用[J]. 中国林业, 1998(3): 27.
- [2] 金 怡, 姚 敏. 沙棘的研究概况[J]. 中医药信息, 2003, 20(3): 21-22.
- [3] 曹 鹏, 陈广仁, 王爱国. 沙棘黄酮类化合物及其生理功能探究[J]. 饮料工业, 2003, 6(6): 5-9.
- [4] 刘锡建, 王艳辉, 马润宇. 利用大孔吸附树脂精制沙棘总黄酮工艺的研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(5): 37-39.
- [5] 朱万靖, 倪培德, 江志伟. 沙棘果渣中黄酮类化合物最佳提取工艺研究[J]. 中国油脂, 2001, 26(1): 35-37.
- [6] 刘锡建, 王艳辉, 李 平, 等. 沙棘果渣中总黄酮提取的研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(1): 18-21.
- [7] 刘锡建, 王艳辉, 马润宇. 沙棘果渣中总黄酮提取和精制工艺的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(6): 138-141.
- [8] 廖周坤, 徐 正, 杨 林. 超临界流体萃取去脂沙棘果渣中总黄酮的工艺研究[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2003, 6(6): 1-3.
- [9] 胡 筱, 魏 毅, 沙 玫. 淫羊藿中总黄酮的超声提取工艺研究[J]. 海峡药学, 2004, 16(4): 88-89.

Research on ultrasonic wave extraction of total flavonoids from fruit marc of *Hippophae rhamnoides* L.

JIANG Shao-juan^{1,2}, MA Yang-m in^{1,2}, KONG Dong-n ing³, SHI Q ing-hua², FU J ian-x i²

(1 College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 712081, China;

2 College of Life Science, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

3 Liaoning Dongning Pharmaceutical Company, Ltd., Fuxin, Liaoning 123000, China)

Abstract: The ultrasonic extraction of total flavonoids in the fruit marc of *Hippophae rhamnoides* L. was studied. The extraction process of total flavonoids was optimized with orthogonal experiment, and there was a comparison between the ultrasonic method and the refluxing method. The results indicated that optimum extraction conditions were determined as follows: the mixture solution of V (ethyl acetate) and V (95% ethanol) (3 : 7) as extracting solvent, stock ratio 1 : 10 (mass : volume), temperature 50 °C, time 30 min. And the ultrasonic method was superior to the refluxing technology.

Key words: ultrasonic wave extraction; fruit marc of *Hippophae rhamnoides* L.; total flavonoids; extraction technology; orthogonal experiment

(上接第183页)

Abstract ID: 1671-9387(2006)10-0181-CA

Research of all-solid combination pH sensor and its application

YANG Bai-qin¹, DU Bao-zhong², LI Xiang-yang², GUO Cong², XUE Li²

(1 College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 712081, China;

2 Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: This paper reports about a new type all-solid combination pH sensor determining directly pH value of surface and inside of solid, semi-solid and pasty mass firstly in China. It also describes in detail the technology of preparing, properties of pH determining condition, and effects of other substances. The sensor has lower inner resistance, rapid response, wide measure range (pH 1-13), high measure precision and good repeat, and its response slope is $(56 \pm 1.0) \text{ mV/pH}$, temperature coefficient is $-0.782 \text{ mV/}^\circ\text{C}$. The all-solid combination pH sensor not only has the same effect as glass electrode, but also can be used in clinic test, food process, biochemical engineering, environment test, leather, paper making, soil survey, cultural relic protection and so on.

Key words: pH sensor; in-situ and intact determining; iridium electrode; Ag-AgCl bare reference electrode