

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.016

pH 柔性膜电极的制作与表征

周 靛 崔 媛 赫春香*

(辽宁师范大学 化学化工学院, 辽宁 大连 116029)

摘 要 采用木犀草素为 pH 值选择性试剂, 石墨粉为导电基质, PVC 为成膜材料, 自制无毒无害的 pH 柔性膜电极(pH flexible electrode, pH/FE)。该电极有一个氧化峰, 它的峰电位对 2.00~9.00 范围内的 pH 值有线性响应, 并且具有弯曲度好、抗拉伸性强、溶胀性能稳定、准确度高, 选择性好等性能。此电极有望作为柔性检测器件用于非平面介质表面液层 pH 值的测定。

关键词 木犀草素; 柔性膜电极; pH 值测定; 方波伏安法

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)03-0083-04

Preparation and Characterization of pH Flexible Membrane Electrode

ZHOU Liang, CUI Yuan, HE Chunxiang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

Abstract A non-toxic and harmless pH flexible membrane electrode was prepared with luteolin as pH selective reagent, graphite powder as conductive matrix, PVC as film-forming material. The electrode has an oxidation peak, its peak potential has a linear response to the pH in the range of 2.00—9.00, and it has good bending, strong tensile elongation, stable swelling performance, high accuracy, and good selectivity. The electrode is expected to be used as a flexible detector for the determination of the pH of the liquid layer on the surface of nonplanar media.

Keywords luteolin; flexible membrane electrode; determination of pH; square wave voltammetry

前言

汗液是在体育锻炼和情绪压力下自然产生的体液, 它基本上是血浆的滤液^[1]。汗腺分泌的汗液是人身体健康的重要指标, 通过测量其中的一些分泌物, 可以诊断糖尿病、低钙血症、低氯血症等疾病。皮肤表面的 pH 值正常值约为 5.0~7.0, 成年人的 pH 值维持恒定^[2], 一旦超过了正常的 pH 值, 预示

着可能引发皮肤病, 牛皮癣和特征性皮炎^[3]。例如, 囊性纤维化的病人有碱性汗液, pH 值高达 9.0。体表汗液中某成分的直接测定能实时反应受试者的状况, 然而相对于传统的检测器件, 这类测定却因汗液量少、受试区不平整而受到局限。针对汗液少的局限性, 周长强^[4]等人开发出微型器件: 在微型针管表面用电解法制备 Ag/AgCl 参比电极, 然后与电化学修饰的 IrOx-pH 电极组装成针刺复合 pH 值传感器,

收稿日期: 2020-01-06 修回日期: 2020-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1610114)

作者简介: 周靛, 女, 硕士研究生。E-mail: 534997164@qq.com

* 通信作者: 赫春香, 女, 教授, 主要从事分析化学教学与相关研究。E-mail: hcx0224@lnnu.edu

本文引用格式: 周靛, 崔媛, 赫春香. pH 柔性膜电极的制作与表征[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 83-86.

ZHOU Liang, CUI Yuan, HE Chunxiang. Preparation and Characterization of pH Flexible Membrane Electrode[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 83-86.

可应用于人体汗液的测定;李玉莹等^[5]以木犀草素为 pH 值的敏感物质,碳纤维为导电基质,制成了木犀草素碳纤维酸度微电极。目前,使用柔性检测器件用于体表某指标的检测是一种新的发展趋势。柔性可穿戴生命体征传感器是指可将生命体征信号转换为电信号的柔性可穿戴感测装置,目前已有利用柔性电极直接测定汗液中 Zn^{2+} 、乳酸等化学指标的研究报道^[6]。本研究提供了一种无毒无害的 pH 柔性膜电极,期待未来可直接应用于体表汗液 pH 值的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LK2005A 微机电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高技术有限公司),自制 pH 柔性膜电极(pH/FE)为工作电极,自制微型全固态 Ag/AgCl 为参比电极,铂丝为对电极;pHS-3C 型数字酸度(上海雷磁仪器厂)。

木犀草素(纯度 98%,西安天本生物工程有限公司);pH=2.00~9.00 的系列磷酸盐缓冲溶液(PBS),由浓度均为 0.2 mol/L 的 H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 在酸度计监控下混合而成;光谱纯石墨粉;聚氯乙烯(PVC,纯度 99.9%,Fluka 公司);邻苯二甲酸二丁酯(纯度 98.5%,盖德化工网)。实验全部用水为石英亚沸二次重蒸水。

1.2 实验方法

1.2.1 pH 柔性电极的制备

将 0.100 0 g 木犀草素与 1.000 0 g 石墨粉充分研磨,使之混合均匀,待用。在平底玻璃圆筒内($\Phi=40$ mm),加入 3.0 mL 四氢呋喃,0.400 0 g PVC 粉,搅拌使 PVC 完全溶解,加入前述混合物,充分搅拌成悬浊液,再加入 300 μL 邻苯二甲酸二丁酯,混匀,放置使四氢呋喃完全挥发,得到柔性电极膜。将膜剪成 9.0 mm $\times$ 30.0 mm 的长方形,在一端插入铜丝导线,再用熔融的固体石蜡封涂导线端 10 mm,即得 pH/FE。

1.2.2 全固态型 Ag/AgCl 参比电极的制备

根据文献^[7],将 0.300 0 g 聚乙烯醇用 10.00 mL 热水完全溶解;将 0.300 0 g 琼脂粉加入到微沸的 10.00 mL 饱和 KCl 溶液中,搅拌使之完全溶解,将两份溶液均匀混合,得到聚乙烯醇-琼脂导电液。将 0.250 0 g AgNO_3 溶于 3.00 mL 热水中,并趁热与热导电液均匀混合,继续加热,使水分蒸发得到糊状物,趁热将糊状物压入到聚四氟乙烯管中,插入 Ag 丝($\Phi=0.5$ mm),制成全固态 Ag/AgCl 参比电极。

1.2.3 方波伏安法测定溶液的 pH 值

以自制 pH 柔性膜电极为工作电极,铂丝为对电极,全固态型 Ag/AgCl 电极为参比电极,在 -0.60~1.00 V 电位内,对待测液进行方波伏安法扫描,测定其氧化峰电位 E_{pa} ,测定时的电化学参数分别为方波增量 0.01 V,方波幅度 0.05 V,方波频率 20 Hz。

2 结果与讨论

2.1 pH 柔性电极的制备方法

将木犀草素与石墨粉混合制成碳糊电极,利用木犀草素发生电极反应的峰电位与 pH 值的关系,建立了溶液 pH 值的测定方法^[5]。利用了它的这种特性将其开发成 pH 柔性电极,膜材料选择了 PVC。鉴于 PVC 膜的制备方法已经非常成熟,根据前期研究结果^[8],固定 PVC、四氢呋喃、邻苯二甲酸二丁酯的用量,仅实验了木犀草素与石墨粉的掺杂量对 pH 柔性电极的柔性、对 pH 值响应的灵敏度、线性相关性的影响,最终确定了木犀草素和碳粉的最佳比例为 1:10。

2.2 pH 柔性电极的性能表征

从可弯曲度、抗拉伸性、溶胀性等物理性能以及测定 pH 值的准确度、选择性等化学性能方面对 pH 柔性膜电极进行了表征。

2.2.1 柔性电极的可弯曲性

可变形性、可弯曲性和可拉伸性是柔性电极的物理指标。通过外部力量将柔性薄电极片其弯曲到 30°、90°、360°三种曲度(图 1),观察膜电极的表面是否有裂痕,并观察其方波伏安曲线的峰电流、峰电位是否发生变化。实验发现,柔性膜弯曲程度较好,最大弯曲程度接近于环状,具有良好的可变形性。其电流、电位也并不会随着其弯曲程度而发生改变。

2.2.2 柔性电极的拉伸性能

按文献^[7]的方法实验抗拉伸性,即将膜电极片的一端用夹子夹住,另一端挂上砝码,测定其拉伸性能。在此实验条件下,柔性薄膜最多承重 800 g,当砝码重量大于 800 g 时,电极片断裂。此承重能力能满足在有一定曲度的体表进行测定的需求。

2.2.3 柔性电极的溶胀性

将柔性电极膜放置在饱和 KCl 溶液中保存,每隔 5 d 测定一次其在 pH=7.00 缓冲溶液中方波伏安曲线,实验结果如图 2 所示。实验结果显示,长时间的浸泡并不会对其电位和电流产生影响。

综上,该柔性膜电极具有弯曲度好、抗拉伸性强、溶胀性能稳定等物理性能。

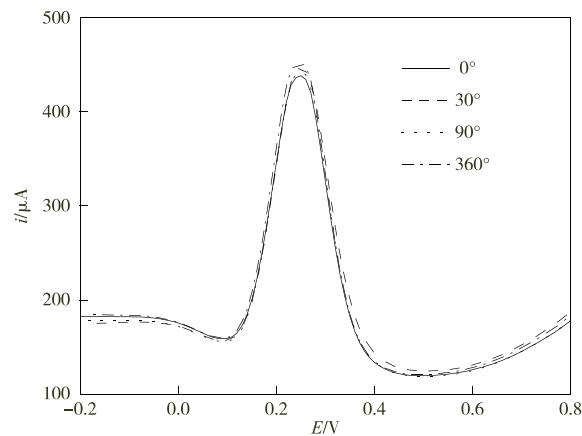
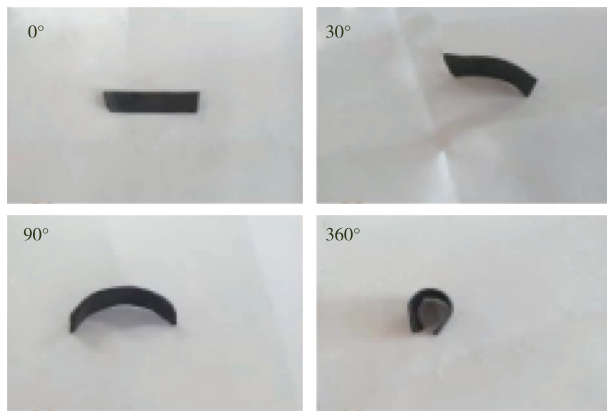


图 1 柔性膜电极的弯曲程度及对电流、电位的影响
Figure 1 Effect of different bending degree of flexible film on current and potential.

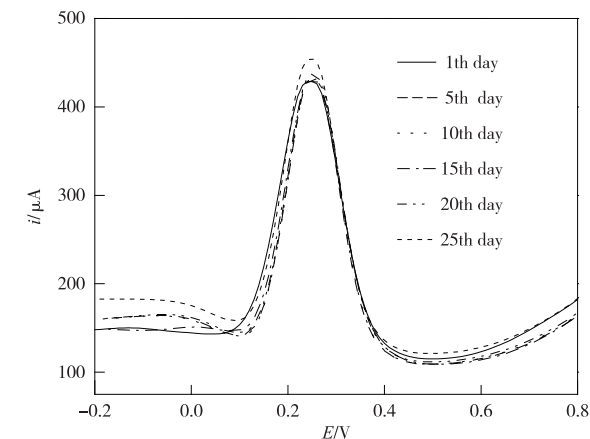


图 2 柔性电极膜的溶胀性
Figure 2 Swelling property of flexible electrode membrane.

2.3 pH 柔性电极测定溶液 pH 值及其质量控制

将 pH 柔性电极膜放在 pH=2.00~9.00 的 PBS 溶液中,按实验方法测定并记录峰电位,实验发现:在此 pH 值范围内,均出现一个氧化峰,峰电位随 pH 值的增大而负移,绘制 E_{pa} -pH 关系曲线(图 3),发现呈良好的线性关系,线性回归方程为 $E_{pa}(V)=-0.058\ 3pH+0.645(r=0.999)$ 。

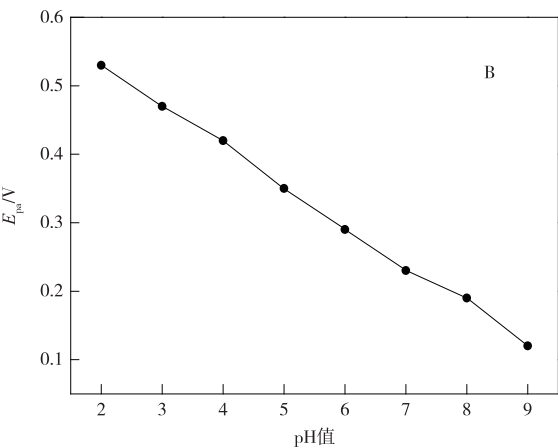
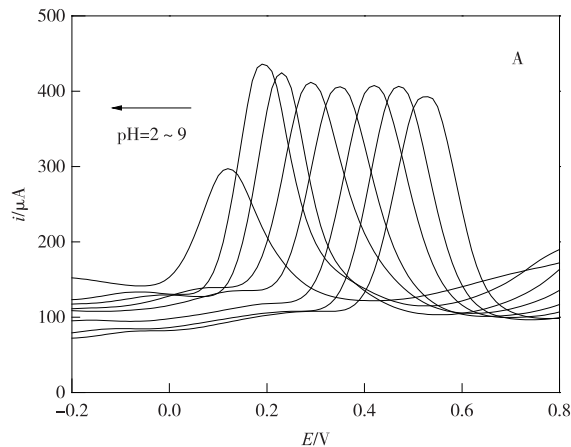


图 3 pH 值对方波伏安曲线(A)及氧化峰峰电位(B)的影响
Figure 3 Effect of pH on square wave voltammetric curve(A) and oxidation peak potential(B).

2.4 准确度、精密度、重现性及稳定性

按实验方法分别测定 pH 值为 4.00、6.86 的市售标准缓冲溶液的峰电位代入线性方程中计算被测液的 pH 值,每份溶液平行测定 5 次,实验结果列于表 1。两份溶液测定结果平均值的相对误差处于 $-7.5\%\sim-1.0\%$,表明本方法准确度良好,对每一个市售标准缓冲溶液连续测定 5 次,相对标准偏差(RSD)分别为 0.3%和 0.1%。制备 5 支同样的电极测 pH=7.00 的 PBS 缓冲溶液,测得 pH 值分别为 7.24、7.19、7.20、7.24、7.20, RSD 为 0.3%,表明该电极的重现性良好。

2.5 汗液中常见离子对 pH 值测定的影响

根据汗液的常见组成,选择了 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 NO_3^- 作为干扰成分,在 pH=7.00 的 PBS 中分别加入上述离子,使之浓度均为 $1.00\times 10^{-3}\text{ mol/L}$,然后按实验方法测定 E_{pa} 并计算溶液 pH 值,结果如图 4 所示,共存组分对 pH 值测定结果的相对误差标注于图中。结果表明:在允许存在 $\pm 4\%$ 相对误差前提下,上述成分均不干扰 pH 值的测定。

表 1 样液测定结果与误差分析

Table 1 Determination results of samples and error analysis(<i>n</i> =5)								
样品	pH 值测定结果					平均值	相对误差 <i>E_r</i> /%	相对标准偏差 RSD/%
pH=4.00 的邻苯二甲酸氢钾	3.70	3.69	3.70	3.69	3.68	3.70	-7.5	0.3%
pH=6.86 的混合磷酸盐	6.79	6.80	6.79	6.80	6.79	6.79	-1.0	0.1%

考虑到汗液、泪液、唾液等生理体液中含有微量脂肪酸、酶、蛋白质等大分子,因此,按类似的方法用 1%的中性表面活性剂聚乙烯醇(PVA)为共存模型物,研究了其对 PBS(pH=7.00)的测定。结果表明:测定 pH 值时,仅峰电流稍有降低,但峰电位几乎不变,因此不干扰 pH 值的测定。

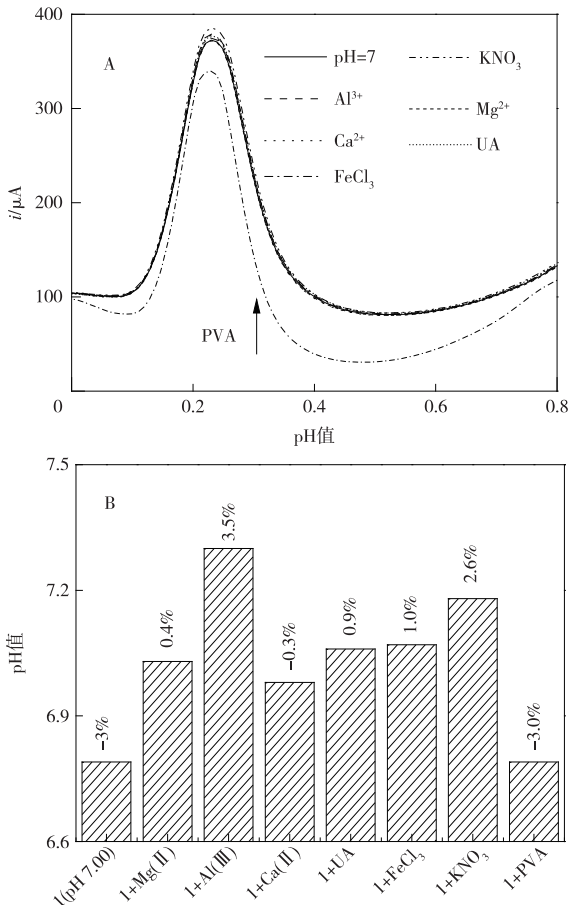


图 4 共存组分对 pH 值测定结果的相对误差
Figure 4 Relative error of coexisting components on pH measurement results.

3 结论

用木犀草素为 pH 值选择性试剂,自制了无毒无害的 pH 柔性膜电极,并对该柔性膜的制作进行了优化和表征。该膜电极柔性好、韧性强、选择性好,对 2.00~9.00 范围内的 pH 值有线性响应,可作为良好的测定 pH 值的柔性膜电极。期待未来其能直接应用到人体汗液中的测定。

参考文献

[1] CURTO V F, COYLE S, BYRNE R. Concept and development of an autonomous wearable micro-fluidic platform for real time pH sweat analysis[J]. Sensor. Actuat. B. Chem. ,2012,175:263-270.

[2] 马慧军,朱文元. 皮肤表面酸碱度及其测定方法[J]. 临床皮肤科杂志,2004,33(7):448-450.
MA Huijun, ZHU Wenyuan. Skin surface pH and its determination[J]. Clin. Dermatol. , 2004, 33(7): 448-450.

[3] DANG W, MANJAKKAL L, NAVARAJ W T. Stretchable wireless system for sweat pH monitoring[J]. Biosens. Bioelectron. ,2018,107:192-202.

[4] 周长强. 针刺复合 pH 传感器的制备、性能及应用研究[D]. 西安:西安理工大学,2009.
ZHOU Changqiang. Study on the preparation, performance and application of acupuncture compound pH sensor[D]. Xi'an:Xi'an University of Technology,2019.

[5] 李玉莹,代鑫. 全固态酸度微电极组的设计与应用[J]. 应用化学,2019,36(6):711-716.
LI Yuying, DAI Xin. Design and application of all-solid combined pH microelectrode[J]. Appl. Chem. , 2019, 36(6):711-716.

[6] CHEM A. Electrochemical tattoo biosensors for real-time noninvasive lactate monitoring in human perspiration[J]. Anal. Chem. ,2013,85:6553-6560.

[7] 尹娜娜,李明谦,代鑫. 导电凝胶型全固态 Ag/AgCl 参比电极的制备及性能[J]. 中国无机分析化学,2018,8(3):58-62.
YIN Nana, LI Mingqian, DAI Xin. Preparation and properties of conductive gel based solid state Ag/AgCl reference electrode[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(3):60-65.

[8] 赫春香,代鑫,李玉莹. 邻氨基酚-邻苯二胺共聚物/PVC 膜电极直接电位法测定高酸度[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版),2019,42(2):210-214.
HE Chunxiang, DAI Xin, LI Yuying. Determination of high acidity by direct potentiometric method with high acidity hydrogen ion selective electrode modified by o-aminophenol-o-phenylenediamine copolymer[J]. Liaoning Norm. University (Nat. Sci. Edit). , 2019, 42(2):210-214.