

用银-氯化银作 ISFET 参比 电极的可行性研究*

何杏君 王守琦

(南开大学电子系, 天津)

摘要 本文叙述了用银-氯化银作参比电极的复合离子敏感场效应晶体管的制备、原理和测量结果。通过实验和理论分析,提出了用无液接的银-氯化银电极作参比电极的可行性和克服其不稳定性的途径;并对用银-氯化银参比电极测量 Na^+ , Ca^{++} 等阳离子时,敏感场效应晶体管不符合能斯特响应的现象进行了解释。

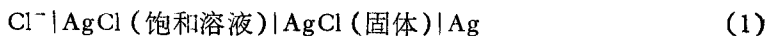
关键词 离子敏感场效应晶体管;灵敏度;参比电极;能斯特响应

1. 引言

离子敏感场效应晶体管(简称 ISFET)具有独特的优点,它以输入阻抗高输出阻抗低、体积小、可与电路集成和可与微机相连等特点赢得了在传感器家族中的重要地位。在其使用过程中,参比电极是一个不可缺少的元件。到目前为止,大多数采用甘汞电极,甘汞电极体积大,且与 ISFET 是分立的。为了解决这个问题,人们正努力研究用集成技术把参比电极和场效应晶体管做在一起。实际上,这样做存在许多问题^[1]。我们尝试把银-氯化银电极与 ISFET 封装在一起,制成全固态的复合型 ISFET,测试结果令人满意。这种方法简便易行,成本低,是实现 ISFET 实用化的途径之一。

2. 银-氯化银电极电位的形成机理^[2]

作为参比电极,除氢电极外,银-氯化银电极在稳定性和重复性方面是最好的参比电极。它是在银丝表面覆盖一层氯化银制成的。其电极表示式为:



其电位表达式为:

$$E = E_{\text{Ag}-\text{AgCl}}^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

其中, R 是气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$); F 是法拉第常数 ($9.649 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); T 是热力学温度 ($273.15 + t$ °C)。取室温为 25°C , 将标准电势的值^[2]和 R, F 的值代入(2)式,得到:

$$E = 222.4 - 59.2 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{mV}) \quad (3)$$

可见,银-氯化银电极的电势由溶液中的氯离子活度决定。当溶液中的氯离子活度远远大

* 1987 年 9 月 2 日收到, 1988 年 11 月 10 日修改定稿。

于从电极表面溶解下来的氯离子活度时,后者可以忽略。(3)式中的 a_{Cl^-} 可以看作溶液中的氯离子活度。

银-氯化银参比电极对氯离子的能斯特响应下限由氯化银的溶度积决定。理论推导^[3]表明,此下限为 $\sqrt{K_{sp}}$, $K_{sp} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ 为氯化银的溶度积 ($1.8 \times 10^{-10} \text{mol}$), mol 代表摩尔浓度,所以电极的响应下限为 $1.3 \times 10^{-5} \text{mol}$ ^[2]。

3. 银-氯化银电极的制备

银-氯化银电极是由银丝接正极电解盐酸制成的。具体作法是取 0.5mm 直径的银丝进行退火,在银丝的一端融成小银珠,再退去氧化层,用稀氨水浸泡后清洗干净。凉干后放入盛 0.1mol 盐酸的 U 形管中,银丝接电源正极,铂丝(或铂片)接负极,在电流密度约 0.2mA/cm^2 的条件下电解 45min。银丝表面上生长一层棕色的氯化银镀层。用去离子水冲洗后放入 0.05mol 的稀盐酸中浸泡 24h 以上,使氯化银层中的 Cl^- 分布均匀。再充分清洗后即可使用。

4. 用银-氯化银电极作无液接参比电极的可行性

通常的玻璃电极,用银-氯化银电极作参比电极都带有液体接界,因而体积很大,所以我们寻求一种无液体接界的固态参比电极。

由第 2 节讨论知,银-氯化银电极的电位由溶液中的氯离子的活度决定;其响应下限为 $1.3 \times 10^{-5} \text{mol}$ 。只有在高于这个活度的氯离子溶液中,电极才具有能斯特响应。为此,我们测试了不同浓度的 KCl 溶液中的银-氯化银电极电位。图 1 是测量原理图。用甘汞电极作参比电极,用数字电压表测两电极之间的电势差。当环境温度为 25°C 时,甘汞电极相对标准氢电极的电位为 244.4mV ^[4]。把测得值与之相加就得到银-氯化银电极相对于标准氢电极的电位,如表 1 所示。按此数据绘图与理论曲线对照如图 2 所示。可以看出二者符合得很好。当溶液中氯离子浓度低于 $1 \times 10^{-5} \text{mol}$ 时,电极没有能斯特响应。在用银-氯化银电极作参比电极进行测量时,溶液中可能有氯离子,也可能没有氯离子。溶液中氯离子的多少对测量带来什么影响呢?我们作了进一步的实验。仍用图 1 的装置,在不同的 pH 标准溶液中测量银-氯化银电极电位,换算成相对于标准氢电极电位列于表 2。

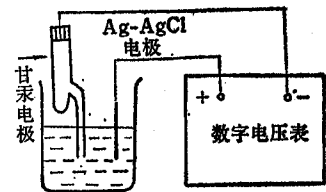


图 1

表 1

$a_{\text{Cl}^-}(\text{mol})$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-8}
$E(\text{mV})$	288.4	398.9	484.4	489.0

可以看出,当 $a_{\text{Cl}^-} < 10^{-5} \text{mol}$ 时,在不同的 pH 标准溶液中银-氯化银电极电位不是恒定的。其中,偏差可达 80mV ,还可以看出活化电极与未活化电极测得的电极电位相差较大。高达 40mV 。实验中还观察到,电极电位随时间的定向漂移每天可达十几毫伏。我们认为,造成以上现象的主要原因是由于溶液中氯离子活度低于电极的响应下限,干扰离子及其它影响起了主导作用。为了证实这个想法,我们在不同的 pH 标准溶液中都加

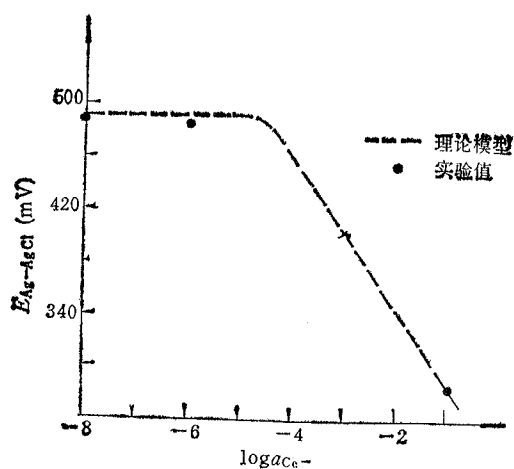


图 2

表 2

t	$F(\text{mV})$		pH		
	1.680	4.003	6.864	9.182	
第一天(没活化)	367.3	436.6	445.8	383.0	404.8
第二天(活化 24h)	354.1	435.8	416.2	474.6	401.1

表 3

pH	1.726	4.049	6.910	9.136	9.964
$E(\text{mV})$	335.5	337.3	338.2	336.0	337.1

10^{-2}mol 的 KCl 溶液,还用图 1 的装置测银-氯化银电极电位,也换算成相对于标准氢电极电位,列于表 3。可以看出,其最大偏差只有 2.7mV 。考虑到配制混合液引进的误差,银-氯化银电极本身的误差是很小的。

银-氯化银电极的响应和稳定性与电极制备过程有关。在氯化银生长过程中要控制表面电流密度的大小和生长速率,以使在表面生长的氯化银坚固、响应快、稳定性好。

实际应用中溶液中氯离子的活度要控制在线性响应范围以内,在此范围,电极具有能斯特响应:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (4)$$

对上式求微分得:

$$\Delta E = - \frac{RT}{F} \frac{\Delta a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (5)$$

可以看出,电位的绝对误差与氯离子活度的相对误差成正比。取室温为 25°C , 并取绝对

值得:

$$|\Delta E| = 25.7 \frac{|\Delta a_{\text{Cl}^-}|}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (6)$$

将实验数据代入(6)式,结果如表 4:

表 4

$\frac{ \Delta a_{\text{Cl}^-} }{a_{\text{Cl}^-}}$ (%)	10	1	0.1
ΔE (mV)	2.57	0.257	0.0257

在实际应用中,根据测量精度的要求,适当调整测试液中的氯离子活度的相对误差,可得到满意的测量结果。

用银-氯化银作参比电极,用相应的 ISFET 测量 CaCl_2 , NaCl 或 KCl 溶液中的阳离子时,溶液中氯离子的活度随阳离子活度的变化而变化。在不同浓度的溶液中,银-氯化银电极电位不同,这个不同的电位迭加在等效栅压上,由于能斯特响应中阴阳离子产生的膜电位与浓度的对数呈逆线性关系。又因测试电路的连接方式,表现出对阳离子测试的灵敏度高于用甘汞电极作参比电极的结果。所以应按图 2 的实验曲线进行修正,以消除由于银-氯化银电极的电位不同引进的误差。

5. 实验结果

把银-氯化银电极和 H^+ -ISFET 封装在一起,就成为带固态参比电极的 H^+ -ISFET。在标准 pH 测试溶液中加入 10^{-2}mol 的 KCl ,对封好的 H^+ -ISFET 进行测试。结果如表 5:

表 5

pH	1.726	4.049	6.910	9.136	9.964
V_G (mV)	130.6	229.4	333.6	422.1	455.2
灵敏度(mV/pH)	42.50	36.42	39.76	39.98	

平均灵敏度: 39.66mV/pH

为了比较,我们以甘汞电极作参比电极,用同一个 H^+ -ISFET 在标准 pH 液中进行测量,结果如表 6。表 5 和表 6 的结果表示于图 3。可以看出,二者的线性和灵敏度都相

表 6

pH	1.680	4.003	6.864	9.182	10.01
V_G (mV)	32.40	126.90	231.80	334.30	363.6
灵敏度 (mV/pH)	40.68	36.66	44.22	35.39	

近。

平均灵敏度: 39.24mV/pH.

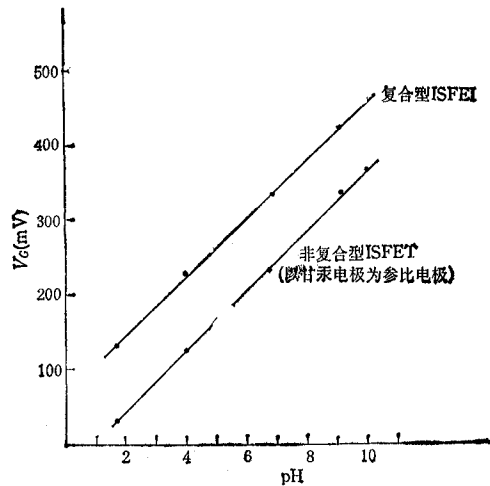


图 3

6. 结语

ISFET 虽然有许多优点,但它的应用还有待于开发。本文在小型化和实用化方面仅仅是一个初步尝试,为了克服银-氯化银无液接的不稳定性,还需寻求更好的途径。

参 考 文 献

- [1] S. Shoji, M. Esashi, T. Masuo, *Sensors and Actuators*, 5 (1984), 89—99.
- [2] 黄德培,沈子琛,关国梁等编著,离子选择电极的原理及应用,化学工业出版社,北京,1982, pp. 158—165.
- [3] M. 惠特菲尔德著,用于天然水分析的离子选择电极,科学出版社,北京,1977, pp. 25—26.
- [4] 谢声洛编著,离子选择电极分析技术,化学工业出版社,北京,1985, pp. 113—120.

STUDY OF FEASIBILITY OF Ag-AgCl ELECTRODE AS REFERENCE ELECTRODE FOR ISFET

He Xingjun Wang Shouqi

(Nankai University, Tianjin)

Abstract The preparation, principle and measured results of complex ion sensitive field effect transistor (ISFET) with Ag-AgCl reference electrode are described. Through theoretical analysis and experiments, the feasibility of Ag-AgCl reference electrode which does not contact with solution and the way of overcoming its unstability are put forward. It is explained that why the effect appearing in the ISFET does not conform to Nernst effect, when Na^+ , Ca^{++} cations etc. are measured with Ag-AgCl reference electrode.

Key words Ion sensitive field effect transistor; Sensitivity; Reference electrode; Nernst effect