

## Study on Polyaniline Modified pH Electrode and Its Application in CO<sub>2</sub> Sensing\*

JIN, Yan<sup>1,2,3</sup>, QU Xiaohu<sup>2</sup>, CHEN Miao<sup>2\*</sup>, JIN Qinghui<sup>1</sup>, ZHAO Jianlong<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;  
2. CSIRO Process Science and Engineering, Box 312, Clayton south, Victoria 3169, Australia;  
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In this study, polyaniline (PANI) modified graphite pH electrode has been developed and investigated, and proved to be successfully used in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) sensing. The electropolymerisation of PANI was carried out on the graphite electrode by Cyclic voltammetry method in hydrochloric acid aniline solution. It's found that the PANI modified pH electrode showed super-Nernstian pH response in pH 1 ~ pH 12 range: -63.80 mV/pH (T = 23 °C), -65.81 mV/pH (T = 48 °C). In addition, its response in strong acid solutions (pH 1 ~ pH 3) was studied in detail, which showed -41.68 mV/pH (T = 23 °C) and -86.12 mV/pH (T = 48 °C) pH sensitivity, thus could be used in bioleaching system. This PANI modified pH electrode was then applied into CO<sub>2</sub> sensing according to the Severinghaus principle. This CO<sub>2</sub> electrode exhibited good potentiometric properties (linear range: 0 ~ 1 000 mbar, sensitivity: 42.25 mV/pCO<sub>2</sub> (mbar) = 0.61 pH/pCO<sub>2</sub> (mbar), R<sup>2</sup> = 0.9839). The PANI modified pH electrode could be used in pH and CO<sub>2</sub> sensing in bioleaching system.

**Key words:** pH electrode; Polyaniline; Cyclic voltammetry; CO<sub>2</sub> sensing; bioleaching system

EEACC: 7230C

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2013.10.028

## 基于聚苯胺的 pH 电极及其在 CO<sub>2</sub> 检测中的应用研究\*

金 妍<sup>1,2,3</sup>, 瞿晓虎<sup>2</sup>, 陈 淼<sup>2\*</sup>, 金庆辉<sup>1</sup>, 赵建龙<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所传感技术联合国家重点实验室, 上海 200050;  
2. CSIRO Process Science and Engineering, Box 312, Clayton south, Victoria 3169, Australia;  
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 研制了一种基于聚苯胺 (PANI) 的石墨 pH 电极, 并将其成功地应用于 CO<sub>2</sub> 的检测中。在苯胺和盐酸的混合液中采用循环伏安法实现苯胺在石墨电极上的电聚合。实验表明, 此基于聚苯胺的石墨 pH 电极在 pH 1 ~ pH 12 的范围内呈现出很好的响应: -63.80 mV/pH (T = 23 °C), -65.81 mV/pH (T = 48 °C)。根据 Severinghaus 原理, 研究了此传感器在 pH 4 ~ pH 9 内的 pH 响应情况, 证明此聚苯胺修饰的石墨 pH 电极可被成功地应用于 CO<sub>2</sub> 的检测中, 此 CO<sub>2</sub> 传感器在 CO<sub>2</sub> 浓度为 0 ~ 1 000 mbar 的范围内, 呈现很好的响应特性: S = 42.25 mV/pCO<sub>2</sub> (mbar) = 0.61 pH/pCO<sub>2</sub> (mbar), 且线性度为 0.9839。因此, 所研制的基于 PANI 的石墨 pH 电极可应用于生物冶金中 pH 和 CO<sub>2</sub> 的检测中。

**关键词:** pH 电极; 聚苯胺; 循环伏安法; CO<sub>2</sub> 检测; 生物冶金

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2013)10-1468-05

生物浸出技术常用于低品位铜矿的堆浸以及精铜矿的搅拌浸出。相比常规的物理化学选矿方法, 具有生产成本低、设备简单、投资少、工艺流程短且能处理复杂多金属矿物等优点。微生物浸矿的广泛应用, 为人类资源与环境的可持续发展开辟了广阔

的前景。影响生物浸出过程的因素很多, 如: pH、T、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、矿浆浓度等。作为生物浸出过程的主宰, 微生物在生物浸出过程中发挥着重要的作用。适于生物浸出过程的微生物大多是自给型, 生活在 pH 1 ~ pH 3 的介质中并依赖于 CO<sub>2</sub> 作为生长的碳

项目来源: 国家科技支撑计划项目 (2012BAK08B05); 上海市创新行动计划项目 (201101042, 11CH\_15, 11530700800, 11391901900)

收稿日期: 2013-06-26 修改日期: 2013-09-16

源。本文研制了可用于强酸性环境微生物浸矿 (pH 1 ~ pH 3) 的 pH 和 CO<sub>2</sub> 的检测方法。

pH 玻璃电极是发现最早且目前最为普遍使用的检测 pH 的电极。1906 年 Cremer 首次报道了将玻璃膜置于组分不同的两种溶液中时会产生一定的电位差,而这个电位差受到溶液中氢离子浓度的影响。1909 年 Haber 和 Klemensiewicz<sup>[1]</sup> 证明了上述的玻璃电极电位与氢离子浓度有着定量的关系。此后,大量的关于玻璃电极及其应用的研究得到了人们的关注,玻璃电极的理论得到不断地完善,电极性能也不断提高。作为最常用且发展最早研究时间最长的 pH 电极,其具有很多优点:不受氧化剂、还原剂或者其他活性物质的影响,能用于有色、浑浊甚至胶质态溶液的 pH 的测量,测量过程中不会污染待测液,pH 响应范围较宽 (pH 0 ~ pH 14)。直到现在,pH 玻璃电极仍是测量溶液 pH 值的首选电极。但是,其存在的诸多缺点:如易碎、酸误差、阻抗高、响应慢、机械强度低等限制了其在如高酸碱环境等特殊领域的应用。

研究不同敏感膜材料及传感机理的 pH 电极受到了广泛关注。传统的离子选择性电极内参液的存在限制了其应用领域,从而推动了固态离子选择性电极的发展。目前,已研制的多种新型的化学 pH 电极:金属/金属氧化物 pH 电极<sup>[2-6]</sup>、基于半导体硅的场效应式 pH 电极<sup>[7-11]</sup> 和基于有机聚合物薄膜的 pH 电极<sup>[12-15]</sup>。金属/金属氧化物电极响应速度快、寿命长、强度高、电极的适用范围通常为 pH 2 ~ pH 9。其与 pH 玻璃电极相比,具有力学性能好、机械强度高、耐高温高压等优点。但是易受溶液中其他电活性物质的干扰,影响其测量精度及进一步的使用。作为微电子的离子选择性敏感元件,场效应式 pH 传感器具有极大的优势:响应时间快、输入阻抗高、输出阻抗低、兼有信号放大功能、灵敏度高、机械强度大、且具有微型化和集成化的发展潜力等,在某些领域已经取代了传统的 pH 玻璃电极,目前已有商用化的场效应式 pH 传感器。

与玻璃膜中含有固定的结合位点不同,聚合物薄膜的膜基质中含有可移动的离子交换介质或者离子载体。离子载体能够可逆性地俘获离子,并通过迁移作用带着离子穿过高分子膜。基于聚合物薄膜的 pH 电极的优点:制备容易、膜电阻低、易于微型化并可在氢氟酸介质中使用。作为导电聚合物的典型,聚苯胺 (PANI) 修饰的 pH 电极也得到了广泛的研究。孙向英等<sup>[16]</sup> 将氨基化合物掺杂到苯胺溶液中,然后进行电氧化聚合成功制作了掺杂氨基化合

物的聚苯胺修饰的 pH 电极,结果表明此掺杂了三乙醇胺的聚苯胺修饰 pH 电极的效果最好,在 pH 0 ~ pH 11 的响应范围内呈现出 58.84 mV/pH 的响应。但是,将聚苯胺修饰的 pH 电极同时应用于生物冶金中的 pH 和 CO<sub>2</sub> 检测还未见报道。

本文采用电化学法制作了聚苯胺修饰的石墨 pH 电极,对其 pH 响应特性进行了研究,并将其成功应用于生物冶金中 pH 和 CO<sub>2</sub> 的检测中。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI 扫描电化学显微镜 (CHI Instruments, 美国);SevenMulti™ 型梅特勒-托利多商用 pH 传感器 (美国);抛光机 Beta Grinder-Polisher (Buheler);石墨棒、Pt 片电极 (5 mm×10 mm×0.2 mm) (天津艾达恒晟科技发展有限公司);Ag/AgCl (3 mol/L KCl) 参比电极 (CHI instruments, 美国);SpeciFix 树脂 (Struers A/S),SpeciFix-40 固化剂 (Struers A/S)。

苯胺 (99%, Aldrich);HCl, 柠檬酸,磷酸氢二钠 (分析纯)。0.1 mol/L 的柠檬酸和 0.2 mol/L 的磷酸氢二钠用于配制 pH 3 ~ pH 7 的 pH 缓冲液,HCl 用于在 pH 3 缓冲液的基础上配制 pH 1 和 pH 2 的溶液,溶液的 pH 值均用商用 pH 计进行校准。实验用水均为 Millipore 水,由 Millipore 公司的 Milli-Q 仪器制备。

### 1.2 聚苯胺修饰石墨 pH 传感器的制备

将 SpeciFix 树脂和 SpeciFix 固化剂以重量比为 2.5:1 混合后充分搅拌约 3 min。静置 2 min 后,将混合物倒入置于模具中的石墨棒上,然后将其置于 60 °C 的烘箱中放置 3.5 h。最后,依次采用抛光机 (Beta Grinder-Polisher)、1 200 grit 砂纸和 0.3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末抛光电极表面。至此,石墨电极制作完成,如图 1 所示。

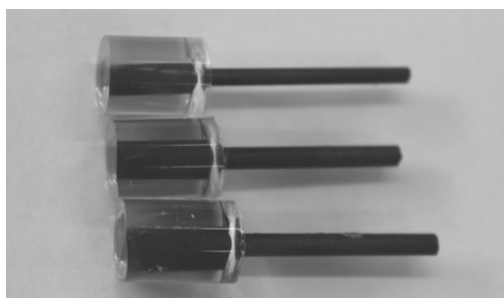


图 1 石墨电极

本实验采用三电极体系电聚合苯胺:其中,石墨电极为工作电极,商用 Ag/AgCl (3 mol/L KCl) 电极为参比电极,盐桥中溶液为 1 mol/L 盐酸,Pt 片电极

为对电极。电解液为 1 mol/L HCl (5 mL) 和 50 mmol/L 苯胺 (22  $\mu$ L) 的混合物。循环伏安法扫描范围为 -0.05 V ~ 0.85 V, 扫描速率为 50 mV/s, 总共 150 个循环, 如图 2 所示。实验开始前通入  $N_2$  15 min 且整个实验操作在  $N_2$  气氛下完成。

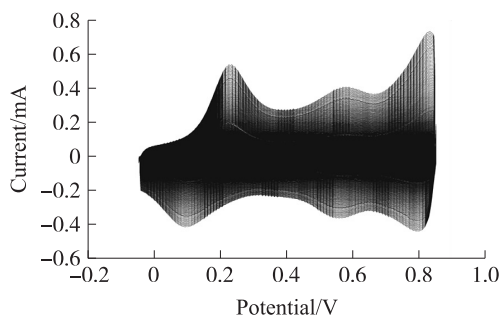
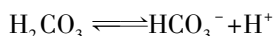
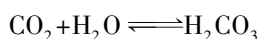


图2 循环伏安法电聚合苯胺

### 1.3 $CO_2$ 传感器的制备

$CO_2$  传感器结构图如图 3 所示, 它由盛有 0.125 mol/L NaCl 和 0.025 mol/L  $NaHCO_3$  电解液的氧化铝管封装而成, 与待测液的接触面由 Goretex 膜包裹住。这个 Goretex 透气膜, 可透过  $CO_2$ , 溶液则被阻隔在透气膜外。 $CO_2$  的检测原理: 透过 Goretex 透气膜的  $CO_2$ , 在溶液中会水合化形成碳酸, 进而分解为碳酸氢根阴离子及氢离子, 如下所示:



氢离子的产生会引起氧化铝管内电解液的 pH 的减小, 可由 PANI 修饰石墨 pH 电极检测出来。

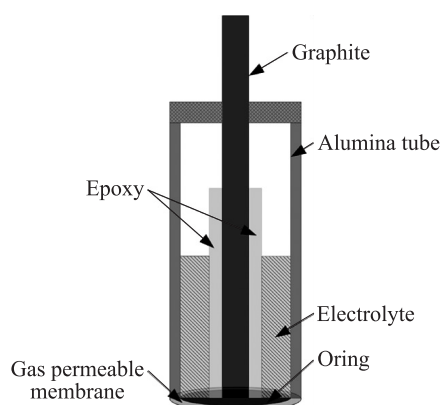


图3  $CO_2$  传感器的结构示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚苯胺的电化学制备

作为经典的电化学研究方法之一, 循环伏安法常用来进行导电聚合物合成与电化学性能表征研究。它通过改变阴阳极转换电位、电位扫描速度以及循环次数等参数, 研究首次循环效应以及峰高、峰

电位随循环次数的变化, 通过热力学关系解释各氧化还原峰的归属, 从而为研究导电聚合物成核与生长机理提供依据。

图 2 是 1 mol/L 盐酸和 50 mmol/L 苯胺溶液中, 在 -0.05 V ~ 0.85 V 的电位区间内, 苯胺单体在石墨电极上电聚合循环 150 次所得的伏安图, 其循环伏安图显示其电极过程具有可逆性。图中包括两对明显的氧化还原过程, 其氧化峰电位分别为 0.22 V 和 0.82 V。一般认为, 第 1 个氧化峰为质子化的苯胺氧化为自由基阳离子的过程 (极化子); 第 2 个氧化峰为进一步氧化为醌型化合物的过程 (双极化子)。随着循环次数的增加, 峰电流增大, 聚合物膜厚度增加, 使得聚苯胺自催化作用愈发明显<sup>[17]</sup>。

### 2.2 PANI 修饰石墨 pH 电极的 pH 响应

电极的 pH 响应通过检测其与 Ag/AgCl (3 mol/L KCl) 参比电极的开路电位得出。对两种温度下 (23  $^{\circ}C$  和 48  $^{\circ}C$ ) 的 pH 响应进行了测试, 结果如图 4 所示。此 PANI 修饰石墨 pH 电极的响应范围为 pH 1 ~ pH 12, 且在不同温度下均呈现出超能斯特响应: -63.80 mV/pH ( $T = 23^{\circ}C$ ); -65.81 mV/pH ( $T = 48^{\circ}C$ ), 线性度均良好。生物冶金中最适宜微生物生长的温度范围为 20  $^{\circ}C$  ~ 50  $^{\circ}C$ , 23  $^{\circ}C$  和 48  $^{\circ}C$  代表了典型的温度。因此, 此基于聚苯胺的 pH 电极可用于生物冶金中。

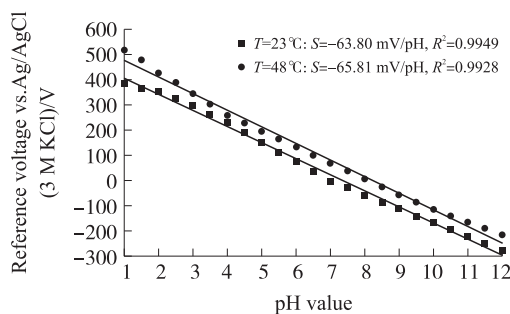


图4 PANI 修饰石墨 pH 电极的 pH 响应

生物冶金的 pH 范围为 pH 1 ~ pH 3, 对此条件下的 pH 响应进行深入分析, 结果如图 5 (a) 所示。可见, 在强酸性条件下 (pH 1 ~ pH 3),  $T = 23^{\circ}C$  时, 此电极对 pH 呈现出亚能斯特响应: 灵敏度为 -41.68 mV/pH, 线性度为 0.973 0, 这与 Lindfors 的 pH < 2 时呈现亚能斯特响应的实验结果一致<sup>[18]</sup>, 这可归因于 pH 2 时 PANI 以苯胺绿的形式存在<sup>[19]</sup>; 然而在高温下, 即  $T = 48^{\circ}C$  时, 此电极对 pH 呈现出超能斯特响应: 灵敏度为 -86.12 mV/pH, 且线性度为 0.9974, 明显优于 pH 1 ~ pH 12 范围内的响应。因此, 可以根据待测样本的 pH 范围, 有针对性地研究相应 pH 范围下的响应。



检测 CO<sub>2</sub> 浓度时, 常用到的 pH 范围为 pH 4 ~ pH 9。因 0.125 mol/L NaCl 和 0.025 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 电解液本身的 pH 值为 8.26。当 CO<sub>2</sub> 通过透气膜进入电解液后, 会水合化并产生氢离子使得 pH 降低, 对此传感器在 pH 4 ~ pH 9 内的 pH 响应进行研究, 结果如图 5(b) 所示。可见在此 pH 区间内, 不同温度下均对 pH 呈现超能斯特响应:  $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 灵敏度  $-69.23\text{ mV/pH}$ , 线性度为 0.9934;  $T=48\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 灵敏度  $-63.23\text{ mV/pH}$ , 线性度为 0.9999。

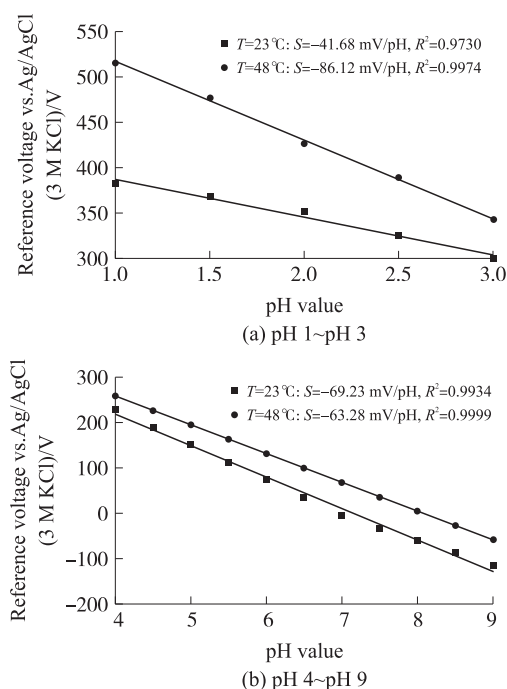


图 5 电极在 pH 1 ~ pH 3(a) 和 pH 4 ~ pH 9(b) 内的响应情况

### 2.3 干扰离子对 PANI 修饰石墨 pH 电极的影响

在 pH 4 的缓冲液中, 分别加入 1 mmol/L 的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  以及  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 等阴离子, 均对测定无干扰。但是当加入  $\text{Cu}^{2+}$  时, 发现其浓度大于  $10^{-4}\text{ mol/L}$  时, 即对测定有干扰。

### 2.4 电极性能测试

#### 2.4.1 电极响应时间及膜内阻

此聚苯胺修饰 pH 电极的响应时间通常定义为其电极电位达到稳定值的 90% 时所经历的时间, 为 1 min。此电极的导电性极好, 膜电阻接近零。

#### 2.4.2 电极的重复性

电极在 pH 4 的缓冲液中连续测定 12 h, 电极的电位稳定在其平衡电位的  $\pm 4\text{ mV}$  以内, 测定 10 次的相对标准偏差为 0.1%, 表明电极测定的重复性较好。

#### 2.4.3 电极的使用寿命

聚苯胺通过电化学聚合作用牢固地附着在石墨

电极的表面, 除非特殊的处理(如弄硝酸浸泡), 聚苯胺膜不会脱落。电极测定完成后, 放在 pH 7 的缓冲液中保存可使用两个月以上。重新测定结果没有明显变化。

### 2.5 CO<sub>2</sub> 传感器的响应

CO<sub>2</sub> 传感器的检测示意图如图 6 所示。采用 Severinghaus 原理<sup>[20]</sup> 检测 CO<sub>2</sub> 的浓度, CO<sub>2</sub> 检测的校准曲线如图 7 所示。CO<sub>2</sub> 的浓度分别为 (0%、0.039%、1.95%、14.7% 和 100%), 检测温度为  $(23 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可见, 此 Severinghaus 型 CO<sub>2</sub> 传感器的检测的灵敏度较好, 为  $42.25\text{ mV/pCO}_2\text{ (mbar)}$ , 即  $0.61\text{ pH/pCO}_2\text{ (mbar)}$ , 且线性度为 0.9839。

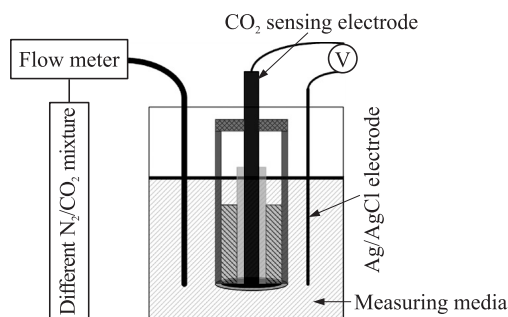


图 6 CO<sub>2</sub> 传感器检测示意图

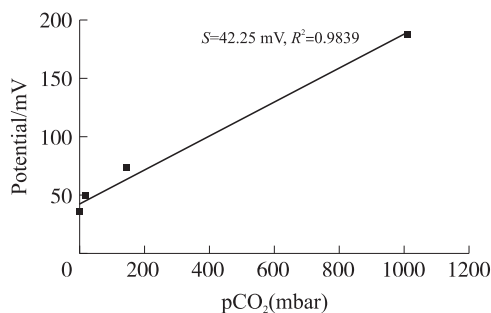


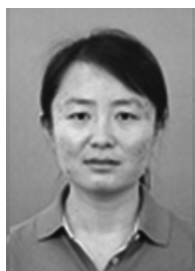
图 7 CO<sub>2</sub> 检测的标准曲线

## 3 总结

本文研制了一种基于聚苯胺的石墨 pH 电极, 采用循环伏安法实现苯胺在石墨电极上的电聚合。实验表明, 此基于聚苯胺的石墨 pH 电极在 pH 1 ~ pH 12 的范围内呈现出很好的响应:  $-63.80\text{ mV/pH}$  ( $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $-65.81\text{ mV/pH}$  ( $T=48\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。对此传感器在强酸性条件下 (pH 1 ~ pH 3) 的响应进行了研究, 表明此传感器可应用于强酸性环境如生物冶金体系中。根据 Severinghaus 原理, 检测了此传感器在 pH 4 ~ pH 9 内的 pH 响应情况, 此聚苯胺修饰的石墨 pH 电极被成功地应用于 CO<sub>2</sub> 的检测中。因此, 本文研制的基于 PANI 的石墨 pH 电极可应用于生物冶金中 pH 和 CO<sub>2</sub> 的检测中。

## 参考文献:

- [1] Haber F, Klemensiewicz Z. Concerning Electrical Phase Boundary Forces [M]. Place Published: Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig, Leipzig, Germany, 1909:385-431.
- [2] Glab S, Hulanicki A, Edwall G, et al. Metal-Metal Oxide and Metal Oxide Electrodes as pH Sensors [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1989, 21(1):29-47.
- [3] Kurzweil P. Metal Oxides and Ion-Exchanging Surfaces as pH Sensors in Liquids: State of the Art and Outlook [J]. Sensors, 2009, 9(6):4955-4985.
- [4] Huang W D, Cao H, Deb S, et al. A Flexible pH Sensor Based on the Iridium Oxide Sensing Film [J]. Sensors and Actuators A-Physical, 2011, 169(1):1-11.
- [5] 黄霞, 邱黛黛, 杨灿军, 等. 海底 pH 的原位探测: 镀 Nafion 膜的 Ir/IrO<sub>2</sub> 电极 [J]. 传感技术学报, 2006, 19(6):2505-2508.
- [6] 陈东初, 李文芳, 黄金营. 基于固态 Ag/AgCl 参比电极的氧化钨 pH 电化学传感器的研究 [J]. 传感技术学报, 2007, 20(7):1483-1487.
- [7] Bergveld P. Thirty Years of ISFETOLOGY—What Happened in the Past 30 Years and What May Happen in the Next 30 Years [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, 88(1):1-20.
- [8] Matsuo T, Esashi M, Abe H. pH ISFETs Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and SiO<sub>2</sub> Gate Thin-Films [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1979, 26(11):1856-1857.
- [9] Bergveld P. Development, Operation, and Application of the Ion-Sensitive Field-Effect Transistor as a Tool for Electrophysiology [J]. Biomedical Engineering, IEEE Transactions on, 1972, BME-19(5):342-351.
- [10] Bergveld P. Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements [J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 1970, BME-17(1):70-71.
- [11] Chen S, Bomer J G, Carlen E T, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Silicon NanoISFET with Near Ideal Nernstian Response [J]. Nano Letters, 2011, 11(6):2334-2341.
- [12] Heineman W R, Wieck H J, Yacynych A M. Polymer Film Chemically Modified Electrode as a Potentiometric Sensor [J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(2):345-346.
- [13] Zhou D D. Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications [M]. Place Published: USA, 2008:284-305.
- [14] Pankaj K, Kumar S H, Sukhjeet K. Conducting Polymer Based Potentiometric Sensors [J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2012, 16(3):125-133.
- [15] Michalska A. All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes [J]. Electroanalysis, 2012, 24(6):1253-1265.
- [16] 孙向英, 刘斌, 徐金瑞. 聚苯胺掺杂氨基化合物修饰电极的制备及其 pH 特性研究 [J]. 分析化学, 1996(1):120.
- [17] Croissant M J, Napporn T, Léger J M, et al. Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen at Platinum-Modified Polyaniline Electrodes [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(16-17):2447-2457.
- [18] Lindfors T, Ivaska A. pH Sensitivity of Polyaniline and Its Substituted Derivatives [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 531(1):43-52.
- [19] Wang W, MacDiarmid A G. New Synthesis of Phenyl/phenyl End-Capped Tetraaniline in the Leucoemeraldine and Emeraldine Oxidation States [J]. Synthetic Metals, 2002, 129(2):199-205.
- [20] Severinghaus J W, Bradley A F. Electrodes for Blood pO<sub>2</sub> and pCO<sub>2</sub> Determination [J]. Journal of Applied Physiology, 1958, 13(3):515-520.



金妍(1988-),女,博士研究生,主要研究方向为化学传感器, yanjin@mail.sim.ac.cn;



陈森(1970-),女,博士,教授。主要从事表面修饰、化学生物传感器、微生物冶金等方面的研究, Miao.Chen@csiro.au;



赵建龙(1969-),男,博士,研究员。主要从事生物芯片、生物传感器以及物联网方面的研究, jlzhao@mail.sim.ac.cn。