

文章编号 1000-5013(2001)02-158-03

# 多束圆盘式钨/氧化钨微型 pH 传感器研制

肖凤英 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

**摘要** 研制多束圆盘式氧化钨微型 pH 传感器. 在 pH 为 0.5 ~ 12.0 的范围内, 对  $H^+$  的响应符合能斯特方程, 其斜率为  $55.5 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ , 电极的响应时间为  $4 \text{ min}$ . 结果表明, 温度对 pH 测定的影响小, 常见离子不干扰 pH 的测定, 电极的重现性和稳定性好, 可保存 30 d 以上. 实际应用中, 所测溶液的 pH 值与玻璃电极所测的 pH 值相近.

**关键词** 钨/氧化钨, pH 传感器, 多束圆盘式

**中图分类号** O 646.54 : O 657.92 : O 661

**文献标识码** A

金属/金属氧化物电极最早有铈电极<sup>[1]</sup>, 但是它的响应值与 pH 一般不呈线性关系, 所测 pH 值范围仅在 2 ~ 7, 且重现性不好. Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 pH 传感器<sup>[2]</sup>和 Ir/IrO<sub>2</sub> 传感器<sup>[3]</sup>的研制, 获得比较满意的结果. 文献 [4, 5] 利用直径为 0.10 ~ 0.15 mm, 长 3 cm 的钨丝, 经氧化后焊接在铜线上制成微电极, 可用于水果汁液酸度的测定, 效果较好. 本文用快速胶把多束钨丝固定在毛细管端, 磨平成圆盘状置于氧化液中氧化, 制成了多束圆盘式钨/氧化钨微型 pH 传感器. 它的响应范围是 pH 值为 0.5 ~ 12.0, 且 pH 值低至 0.5 亦可测定, 电极的重现性和稳定性好, 温度及常见离子不干扰 pH 的测定, 表面不易碰伤, 有利于微量试液中 pH 的测定.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

(1) 仪器有 pH S-3C 精密 pH 计, 饱和甘汞电极和钨丝( $\varnothing = 0.1 \text{ mm}$ ). (2) 氧化液的配制<sup>[1]</sup>, 是在 50 mL 的水中依次加入 19.4 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 27.2 mL 浓 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 8.74 g 的 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 用水稀释至 100 mL, 配成  $0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  CrO<sub>3</sub>- $3.57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- $4.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的混合液. (3) 所用的试剂均为 AR 级, 采用二次蒸馏水配制.

### 1.2 钨/氧化钨 W/WO<sub>3</sub> 微型电极的制作

多束钨丝装进毛细管后, 迅速插入盛有快速胶的瓶中, 让快速胶自然上升到毛细管中. 待干固后, 分别用粗砂纸和金相砂纸磨光, 其端面成微小圆盘. 然后, 分别在热的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液中超声清洗. 用去离子水冲洗, 在室温下浸入氧化液中

收稿日期 2000-11-04

作者简介 肖凤英(1950-), 女, 实验师

基金项目 福建省科学技术委员会国际合作基金资助项目

Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

浸泡约 8 h. 最后, 用去离子水冲洗后即可使用.

### 1.3 实验方法

使用前无须浸泡, 测定方法与常规 pH 玻璃电极一样. 以  $W/WO_3$  微电极作为工作电极, 饱和甘汞电极作参比电极.  $W/WO_3$  微电极使用后, 直接置于空气中或蒸馏水中保存备用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极对 pH 的响应

将  $W/WO_3$  微电极置于各种不同 pH 值的溶液中, 测定共电极电位( $E$ ), 制作  $E$ -pH 值的关系曲线, 如图 1 所示. 结果表明, 在 pH 值为 0.5~12.0 的范围中,  $E$  与 pH 值呈良好线性关系, 符合 Nemst 响应. 其斜率为  $55.5\text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ , 线性相关系数( $R$ )为 0.999. 因此, pH 电极的应用范围可以达到 0.5~12.0, 当 pH 值低至 0.5 时, 仍可准确进行测定, 克服了玻璃 pH 电极测定时酸差的影响.

### 2.2 电极的响应时间

氧化钨电极与参比电极同时浸入溶液中, 到电极电位稳定所经历的时间一般是 4 min 左右. 本文以 45 s 内电位值变化不超过 1 mV, 则认为电极电位已稳定.

### 2.3 氧化还原物质对测定 pH 值的影响.

本文试验一般氧化还原物质对  $W/WO_3$  微电极测定 pH 值的影响. 以  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  为例, 在 50 mL pH 为 8.1 的  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液中加入 2 mL 的  $0.24\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cr}^{3+}$  溶液, 然后改变  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的加入量( $M$ ), 记录电极电位  $E$  和 pH 值的变化,

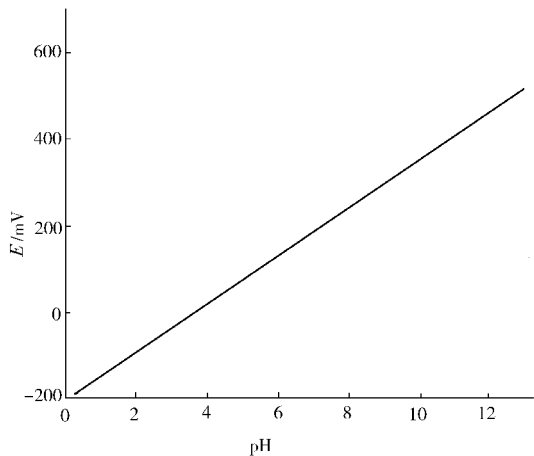


图 1 电极对 pH 值的响应关系图

表 1 电极电位和 pH 随  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  浓度的变化

$M/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.015	0.026	0.038	0.052	0.064
$E/\text{mV}$	106	107	105	100	97
pH	8.09	8.08	8.04	7.98	7.96

如表 1 所示. 结果表明, 电极电位及测定的 pH 值随所加氧化剂浓度的变化不大. 可以认为,  $W/WO_3$  电极能抗一般氧化还原物质的干扰.

### 2.4 温度对 $W/WO_3$ 微电极测定 pH 值的影响

在不同的温度下, 利用  $W/WO_3$  微电极测定同一溶液的 pH 值. 当温度( )分别为 15, 20, 30, 35, 40, 45 和 50 时, 其 pH 值分别为 6.06, 6.07, 6.08, 6.09, 6.09, 6.10 和 6.11. 从中可以看出, 在不同温度下, 测得的 pH 值相近. 在相当宽的温度范围(15~50 )内,  $W/WO_3$  作为 pH 传感器, 所测得的 pH 值基本上不受温度变化的影响.

### 2.5 干扰离子对 $W/WO_3$ 微电极测定 pH 值的影响

在  $\text{HAc-NaAc}$  溶液中加入一定浓度的常见离子, 用  $W/WO_3$  微电极测定该溶液的 pH 值. 当加入  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ba}^{2+}$  后, 钨电极所测得 pH 值分别为 4.45,

4. 48, 4. 41, 4. 45, 4. 46, 4. 42, 4. 38 和 4. 51. 由此可见, 离子浓度为  $0. 001\text{ mol} \cdot \text{L}$  的时, 基本上不干扰  $\text{W}/\text{WO}_3$  微电极测定溶液的  $\text{pH}$  值.

2. 6 电极的寿命及稳定性

当电极不用时, 可将  $\text{W}/\text{WO}_3$  微电极置于空气中或浸于二次蒸馏水中. 此时,  $\text{W}/\text{WO}_3$  微电极可保存 30 d 以上. 将  $\text{W}/\text{WO}_3$  微电极和甘汞电极一起放入  $\text{pH}$  缓冲溶液( $\text{pH}= 6. 18$ ) 中, 连续测定 4 h,  $\text{pH}$  值的变化得小.

2. 7 电极的应用

利用  $\text{pH}$  玻璃电极和  $\text{W}/\text{WO}_3$  微电极同时测定一系列溶液的  $\text{pH}$ , 结果如表 2 所示. 从表中可见, 玻璃电极与  $\text{W}/\text{WO}_3$  微电极所测得的  $\text{pH}$  值基本一致.

表 2  $\text{pH}$  玻璃电极和  $\text{W}/\text{WO}_3$  微电极测定溶液的  $\text{pH}$  值

电 极	自来水	二次蒸馏水	矿泉水	可乐	茶水
玻璃电极	6. 37	6. 91	5. 81	3. 65	5. 88
$\text{W}/\text{WO}_3$ 微电极	6. 35	6. 74	5. 35	3. 83	5. 20

3 结束语

多束圆盘  $\text{W}/\text{WO}_3$  微型  $\text{pH}$  传感器的稳定性好,  $\text{pH}$  值的响应范围宽, 而且温度对  $\text{pH}$  值的测定影响小, 可应用于微量试液中  $\text{pH}$  值的测定.

参 考 文 献

1 侯传嘉, 经燕群.  $\text{pH}$  测量[ M ]. 北京: 中国计量出版社, 1993. 97 ~ 100  
2 叶绪莘. 钽-二氧化钽  $\text{pH}$  传感器的制作方法[ P ]. 中国专利, 87106989. 1985-05-24  
3 潘振声, 朱建育, 徐 芳等. 二氧化钽/ 铌传感器的研制及应用[ J ]. 化学传感器, 1999, 19( 2 ): 28 ~ 31  
4 田秋霖, 赵 薇, 张达生等. 钨/ 氧化钨丝  $\text{pH}$  微电极的研制及应用[ J ]. 分析化学, 1993, 21: 1 034 ~ 1 037  
5 杜建中, 曾玲力. 钨-氧化钨丝微电极测定水果汁液的酸度[ J ]. 化学传感器, 1995, 15( 2 ): 138 ~ 142

Preparation of Multibeam Disk-Type  $\text{W}/\text{WO}_3$  Micro  $\text{pH}$  Sensor

Xiao Fengying      Xu Jinrui

( College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** A multibeam disk-type  $\text{W}/\text{WO}_3$  micro  $\text{pH}$  sensor is prepared by the authors. Its response to  $\text{H}^+$  conforms to Nernst equation in the range of  $\text{pH}$  0. 5 ~ 12. 0, with a slope of  $55. 5\text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ . The electrodes reveal a response time of 4 min. The  $\text{pH}$  determciation is slightly affected by temperatаре but does not inter-fered by common ions. The etelectrodes reveal good reproductivity and stability, they can be stored over a month. The  $\text{pH}$  valces of the solution as determined by these electrodes is close to those determined by glass electrodes.

**Keywords**  $\text{W}/\text{WO}_3$ ,  $\text{pH}$  sensor, multibeam disk-type