

# 浙江大学



## 《生物医学传感与检测》实验报告

项目名称: 电化学传感器测溶液 pH

姓 名:

学 号:

学 院: 生物医学工程与仪器科学学院

专 业: 生物医学工程

指导老师: 陈凌翔

2026 年 5 月 21 日

# 浙江大学 实验报告

课程名称: 生物医学传感与检测 实验类型: 探究型实验 指导老师: 陈凌翔

实验名称: 电化学传感器测溶液 pH

学 生 一: 学 号: 专 业: 生物医学工程

学 生 二: 学 号: 专 业: 生物医学工程

实验地点: 玉泉教七西裙楼-303 日 期: 2026 年 5 月 21 日

## 目 录

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| 一、实验目的 .....                     | 2 |
| 二、实验原理 .....                     | 2 |
| 2.1 聚苯胺 (PANI) pH 传感器原理 .....    | 2 |
| 2.2 电化学测量技术 .....                | 2 |
| 三、实验器材 .....                     | 2 |
| 四、实验步骤 .....                     | 2 |
| 五、原始实验数据记录 .....                 | 4 |
| 5.1 铁氰化钾溶液中 CV 曲线及自动寻峰结果 .....   | 4 |
| 5.2 循环伏安法沉积聚苯胺曲线 .....           | 5 |
| 5.3 各种 pH 溶液下的开路电位测量记录 .....     | 5 |
| 六、数据处理与分析 .....                  | 6 |
| 6.1 开路电位-pH 线性标定曲线及灵敏度、线性度 ..... | 6 |
| 6.2 待测 pH 的开路电位和 pH 值计算 .....    | 7 |
| 七、问题和讨论 .....                    | 7 |
| 八、实验心得 .....                     | 8 |

## 一、实验目的

- (1) 了解电化学检测装置的基本组成、传感器的结构、使用方法及其测量方法。
- (2) 了解电化学测量的响应，并掌握电化学的数据分析方法。

## 二、实验原理

### 2.1 聚苯胺 (PANI) pH 传感器原理

聚苯胺是一种导电聚合物，其氧化还原状态和质子化程度会随着溶液 pH 值的变化而发生可逆改变。这种结构变化会导致电极-溶液界面的电位发生变化。通过测量工作电极与参比电极之间的开路电位 (OCP)，根据 Nernst 方程，可以在一定范围内观察到电位与 pH 值呈线性关系，从而实现了对溶液 pH 的定量检测。

### 2.2 电化学测量技术

- 循环伏安法 (CV): 用于评估电极状态及在工作电极表面电化学沉积聚苯胺薄膜。
- 开路电位法 (OCPT): 用于测量不同 pH 缓冲溶液中电极的稳定电位，以建立标定曲线。

## 三、实验器材

- (1) 电化学测试系统: 电化学工作站 (如辰华 CHI660E 系列) 及配套软件。
- (2) 三电极系统:
  - 参比电极: Ag/AgCl 电极 (白色夹子)
  - 对电极: Pt 电极 (红色夹子)
  - 工作电极: Au 电极 (绿色夹子)
- (3) 打磨与清洗耗材:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、电极抛光布、平滑玻璃板、去离子水、无尘纸。
- (4) 实验试剂:
  - 铁氰化钾 ( $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ ) 溶液 (黄绿色)
  - 0.1 M 苯胺溶液 (溶剂为含 1 M HCl 的水溶液，用作修饰前驱体)
  - 标准 pH 溶液 (pH=4, 5, 6, 7, 8)
  - 待测未知 pH 溶液

## 四、实验步骤

### (1) 电极准备与打磨

用药匙取少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉 (约两绿豆大小) 于固定在玻璃板上的抛光布上，加少量去离子水润湿摊开。将工作电极在抛光粉上轻轻匀速画“8”字型，打磨约 30 圈。随后用去离子水冲洗电极，并用无尘纸擦干，观察电极表面光亮即可。

### (2) 判断电极状态是否正常

将三电极放入铁氰化钾 ( $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ ) 溶液中。扫 CV (循环伏安法)，参数如图 4.1。观察氧化还原峰是否对称 (峰位尽量接近，峰高尽量一致)，来判断电极状态，记录峰位和峰高。

三电极用去离子水冲洗，无尘纸擦干待用。

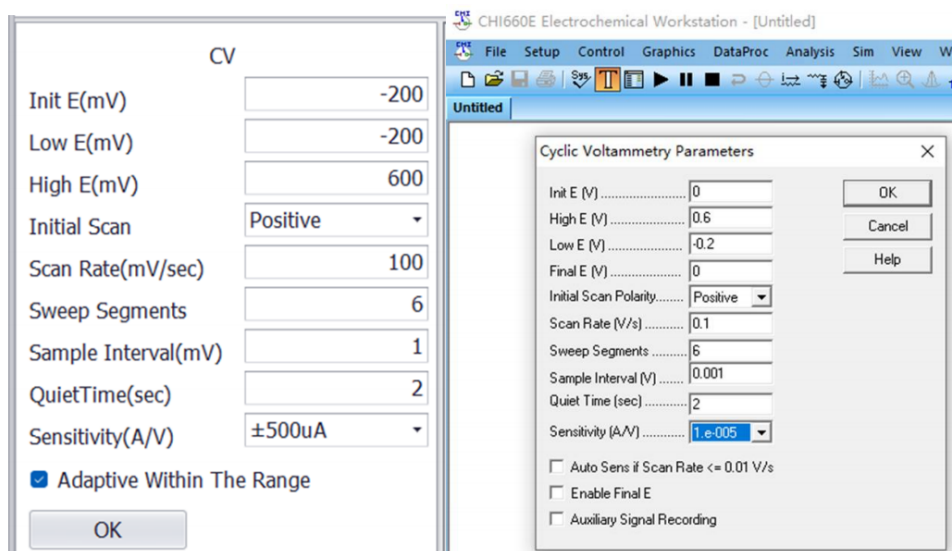


图 4.1 – 铁氰化钾溶液 CV 参数（辰华设备用右图）

### (3) 工作电极表面修饰敏感材料聚苯胺

电极放入苯胺溶液，用循环伏安法在工作电极表面沉积聚苯胺层，参数如图 4.2。沉积扫描结束后，三电极用去离子水冲洗，无尘纸擦干待用。

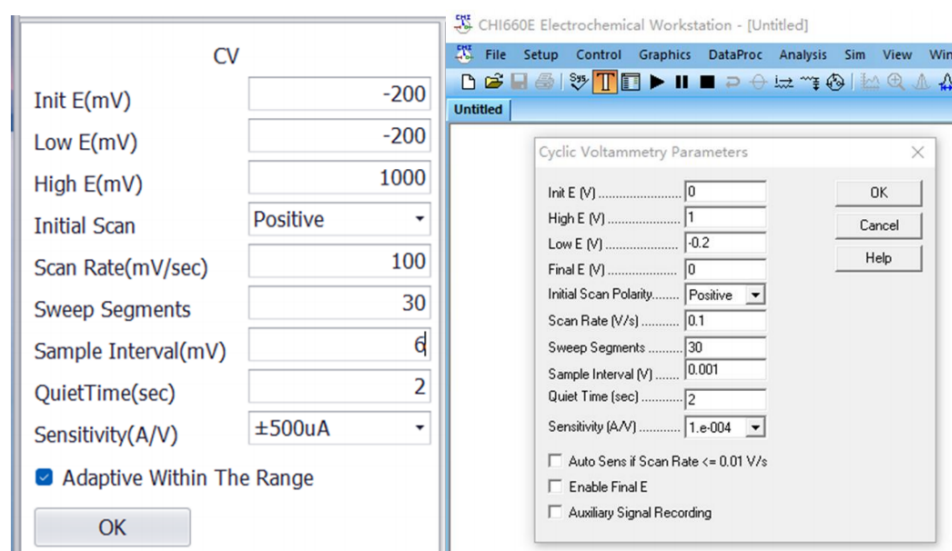


图 4.2 – 苯胺溶液 CV 参数（辰华设备用右图）

### (4) 建立开路电位-pH 的标定曲线

按 pH 由低到高或由高到低依次测量标准 pH 溶液 (pH=4 8)：标准溶液按 pH 由低到高或由高到低依次测量。

电极放入标准 pH 溶液中，静置 1-2 分钟等待电极状态稳定，测开路电位（OCPT），参数如图 4.3。按 RUN 开始测量，等电位稳定，约 30 秒后按 STOP，记录开路电位值。三电极放入去离子水中漂洗，无尘纸擦干，移入新的 pH 溶液中。循环上述步骤，静置-测量-漂洗-擦干。将所有标准 pH 溶液的开路电位都测一遍。（使用华辰电化学工作站的同学，在这步的操作可略有差别，电极在溶液中静置时间可缩短到 30 秒，参数设置后开始运行时点 RUN，在切换 pH 溶液时，点暂停不点 STOP，再次测量也点暂停不点 RUN，漂洗、擦干正常做，一组溶液完成后可以导出阶梯状曲线）

一组溶液按上面一段的步骤重复 3 次，求每个 pH 对应的开路电位平均值，建立开路电位-pH 的线性标定曲线。

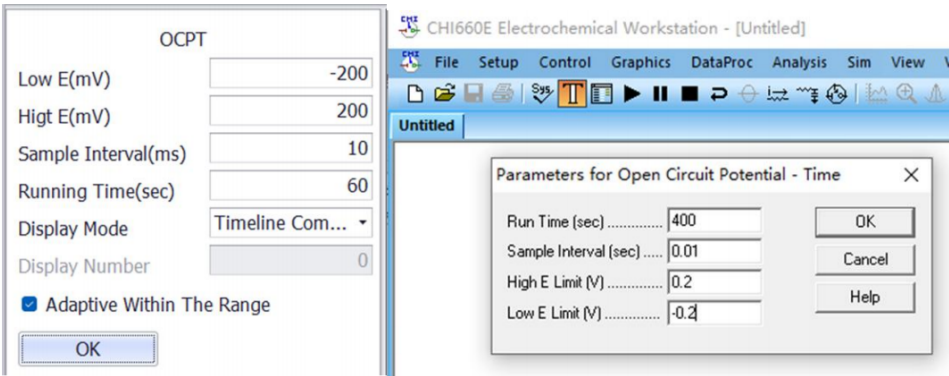


图 4.3 – pH 溶液 OCPT 参数（辰华设备用右图）

(5) 测量待测溶液的 pH

参考上述 OCPT 步骤测量待测溶液的开路电位，重复 3 次求平均值，随后代入标定曲线方程求出未知溶液的 pH 值。

五、原始实验数据记录

5.1 铁氰化钾溶液中 CV 曲线及自动寻峰结果

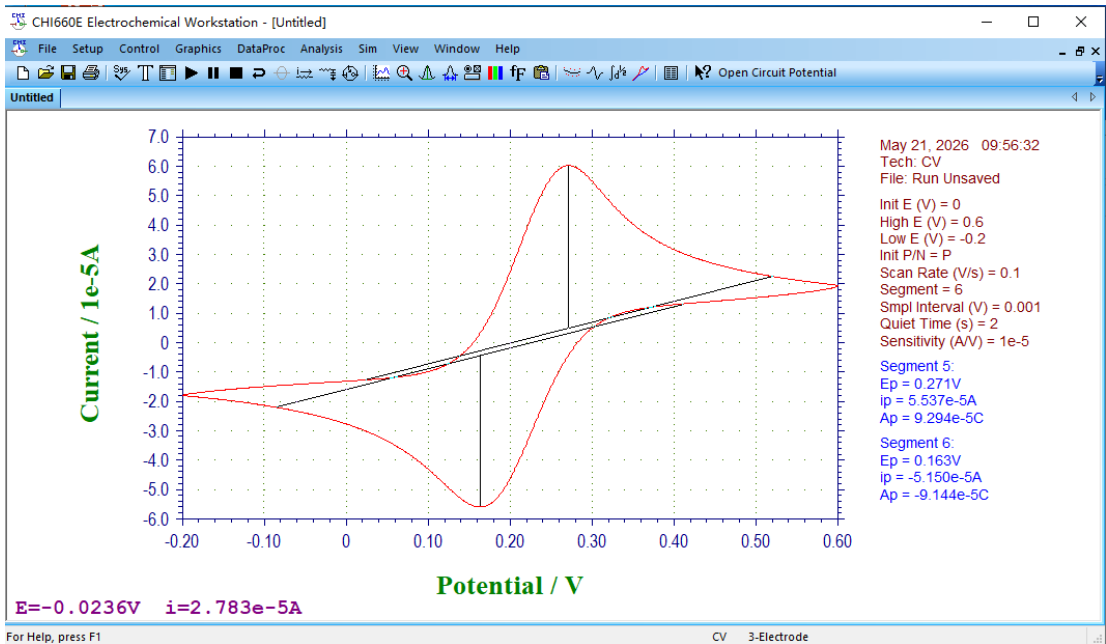


图 5.1 – 铁氰化钾溶液中的 CV 曲线及峰值记录

氧化峰峰电位 (Ep): 0.271 V，峰电流 (ip): 55.37  $\mu$ A；  
还原峰峰电位 (Ep): 0.163 V，峰电流 (ip): -51.50  $\mu$ A

5.2 循环伏安法沉积聚苯胺曲线

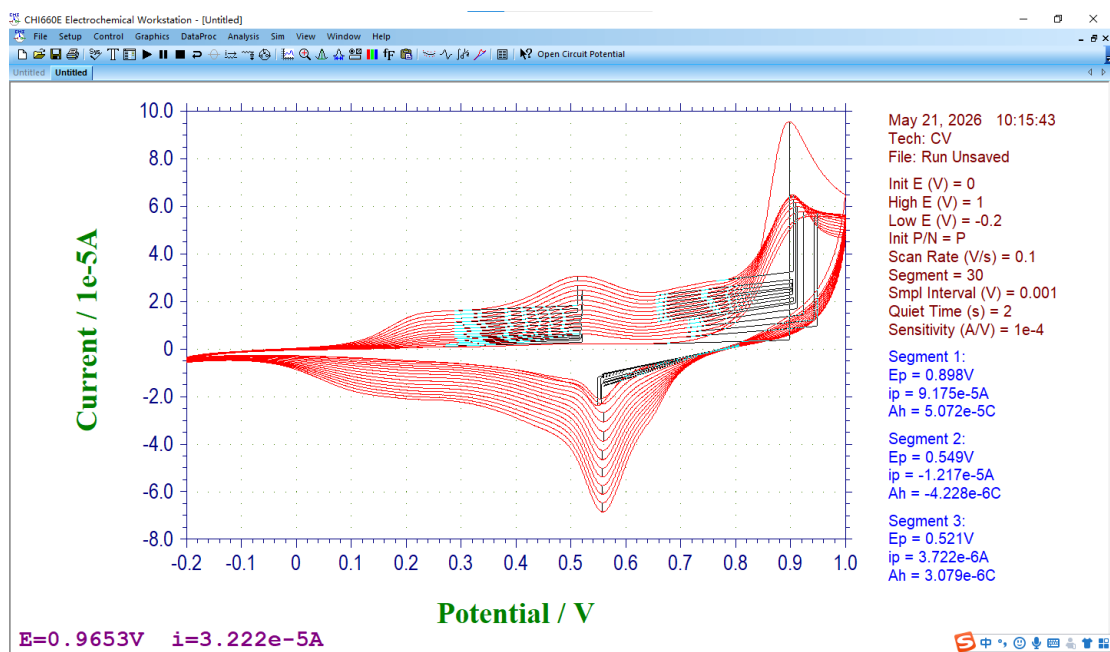


图 5.2 – 工作电极表面沉积聚苯胺的 CV 曲线

5.3 各种 pH 溶液下的开路电位测量记录

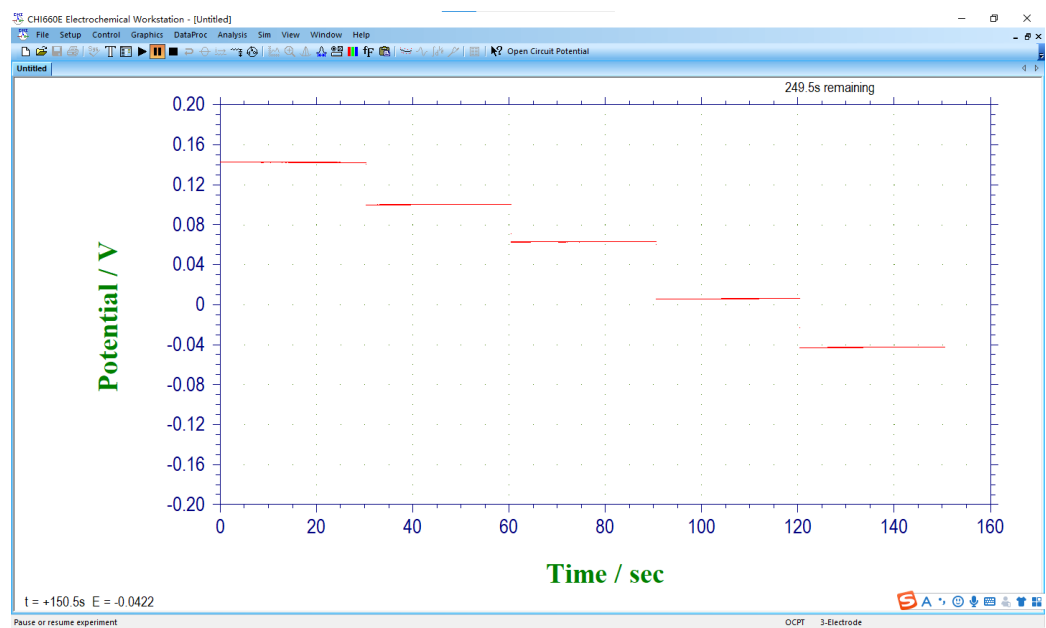


图 5.3 – pH 溶液下的开路电位第一次测量

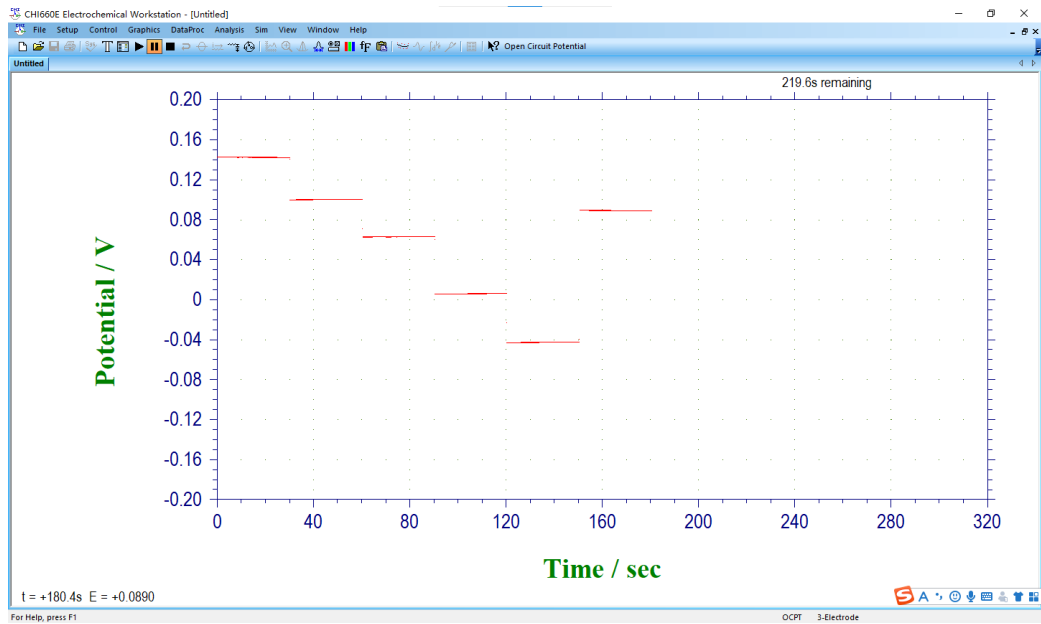


图 5.4 – pH 溶液下的开路电位第二次测量

| 溶液 pH | 第一次测量电位 (V) | 第二次测量电位 (V) |
|-------|-------------|-------------|
| 4     | 0.1529      | 0.1423      |
| 5     | 0.1022      | 0.1004      |
| 6     | 0.0633      | 0.0630      |
| 7     | 0.0079      | 0.0061      |
| 8     | -0.0454     | -0.0422     |

六、数据处理与分析

6.1 开路电位-pH 线性标定曲线及灵敏度、线性度

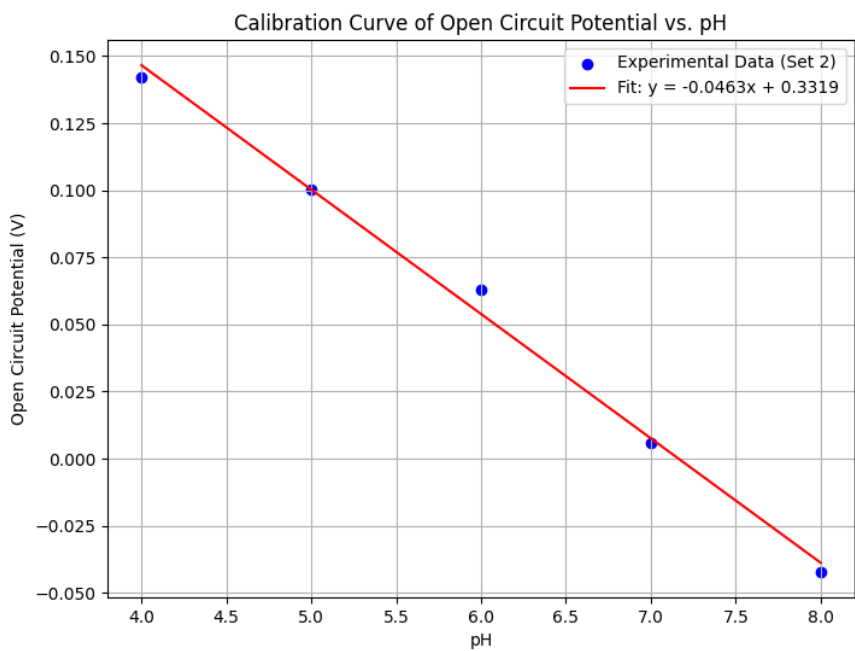


图 6.1 – 开路电位-pH 线性标定曲线

根据第二次实验数据,利用最小二乘法进行线性拟合,得到的开路电位  $E$  与溶液  $pH$  值的关系方程为:

$$E = -0.0463pH + 0.3319$$

**计算灵敏度:** 灵敏度  $S$  定义为开路电位变化量与  $pH$  变化量之比的绝对值,即直线斜率的绝对值:

$$S = \left| \frac{\Delta E}{\Delta pH} \right| = |-0.0463| \text{ V/pH} = 46.3 \text{ mV/pH}$$

**计算线性度:**

根据拟合直线  $E = -0.0463pH + 0.3319$ , 计算各校准点的偏差:

在  $pH = 6$  时, 实测值  $0.0630 \text{ V}$  与拟合值  $0.0541 \text{ V}$  之间存在最大绝对偏差:

$$\Delta Y_{\max} = |0.0630 - 0.0541| = 0.0089 \text{ V}$$

满量程输出  $Y_{FS}$  为最大与最小输出之差:

$$Y_{FS} = 0.1423 - (-0.0422) = 0.1845 \text{ V}$$

线性度为:

$$\delta = \frac{\Delta Y_{\max}}{Y_{FS}} \times 100\% = \frac{0.0089}{0.1845} \times 100\% \approx 4.82\%$$

## 6.2 待测 pH 的开路电位和 pH 值计算

已知待测溶液的开路电位  $E_{\text{待测}} = 0.0890 \text{ V}$ , 将其代入上述标定曲线方程  $E = -0.0463 pH + 0.3319$  中, 计算待测溶液的  $pH$  值:

$$pH_{\text{待测}} = \frac{E_{\text{待测}} - 0.3319}{-0.0463} = \frac{0.0890 - 0.3319}{-0.0463} \approx 5.24$$

即该待测溶液的  $pH$  约为 5.24。

## 七、问题和讨论

简述电化学测试方法中常见的循环伏安法、开路电位法的工作原理。

- (1) **循环伏安法工作原理:** 循环伏安法是一种暂态电化学测试方法。其原理是通过恒电位仪控制工作电极的电位,使其随时间呈三角波形(即先以恒定速率正向扫描,达到设定高电位后再以相同速率反向扫描回初始电位),同时记录流经电极的电流随电位变化的曲线(即伏安图)。通过分析图谱中的氧化峰和还原峰的位置(峰电位)和高度(峰电流),可以判断电极表面电化学反应的机理、可逆性、物质传输特性以及是否有吸附等界面现象。本实验中,它被用于检查电极状态(铁氰化钾可逆氧化还原)以及电聚合沉积聚苯胺膜。
- (2) **开路电位法工作原理:** 开路电位法是指在测试电路断开(不施加任何外部电压或电流,电流为零)的状态下,通过高阻抗电压表连续监测工作电极相对于参比电极的电位随时间的变化。由于没有净电流流过,测得的电位反映了工作电极与电解质溶液界面之间达到热力学平衡(或稳态)时的自然电位。在本实验中,修饰有聚苯胺的工作电极在不同浓度的  $H^+$  溶液中会自发建立不同的界面平衡电位,通过测量稳态下的开路电位,即可结合 Nernst 方程反演出溶液的  $pH$  值。

## 八、实验心得

在本次探究型实验中，我不仅掌握了电化学工作站（CHI660E）的基本操作，更深刻体会到了电化学传感器从理论构建到实际应用的完整过程。

首先，在实验的实操层面，工作电极的预处理给我留下了深刻印象。在抛光布上轻柔且匀速地画“8”字进行打磨，随后在铁氰化钾溶液中通过循环伏安法（CV）验证氧化还原峰的对称性，这一系列步骤让我直观地认识到：传感器基底的纯净度对后续电化学信号的准确性有着决定性影响。只有基底处理得当，聚苯胺薄膜才能在 Au 电极表面均匀沉积，从而保证敏感层的高质量。

其次，在测量与数据分析阶段，利用开路电位法（OCPT）测试不同 pH 溶液并进行线性拟合，让我将课本上的 Nernst 方程与实际工程测量联系了起来。根据我们的实验数据，标定曲线的灵敏度达到了 46.3 mV/pH。虽然受到实际操作环境、电极状态和溶液配制等因素的影响，该数值与理论值存在一定偏差，但依然证明了我们制备的聚苯胺 pH 传感器具有良好的可靠性与线性度。最终，利用这套自己修饰并标定的系统成功计算出未知溶液的 pH 约为 5.24。

总而言之，本次实验是一次极其综合的工科训练。它将化学敏感材料修饰、微弱电信号测量、仪器操作与数据拟合严密地结合在一起。这不仅锻炼了我的动手能力，也让我真正意识到在生物医学工程的实际检测中，严谨的操作细节和科学的数据处理是减小误差、获取真实生理/生化信号的核心关键。同时，也非常感谢陈凌翔老师的悉心指导和助教哥哥对我们在实验过程中热情的帮助。

本学期的传感实验结束了，其实对于之后无论科研还是工作可能都不会再接触传感器的同学来说，在大三下学期做实验时的心情总是复杂的，但很遗憾，在下一届的培养方案中，《生物医学传感与检测》仍然是专业必修课程。老师说以后要增加生化实验，我觉得生化类的实验比其他物理传感器实验耗费时间更多，且测量数据过程并不稳定，我们的软件在实验过程中就崩溃了好几次。总之，我希望老师能尽可能调研同学们后续科研、工作以及兴趣方面的需求，再决定是否要增加生化类的传感实验，否则下一届只会有更多的同学和我一样觉得浪费了许多不必要的时间在实验课中。另外，我也建议老师可以把视频提前传到钉钉群中，方便同学课前学习以及做实验时随时回看，否则在课堂中对着大屏回看也不是特别方便。

总之希望后续实验和培养方案调整地越来越好，也辛苦所有老师和助教一个学期的付出！