
一种用于农产品分析的快速、经济且性能更优的纳米结构聚合物pH传感器 MDPI Chemosensors

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/42284.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

一种用于农产品分析的快速、经济且性能更优的纳米结构聚合物pH传感器 MDPI Chemosensors。论文标题：Fast, Economic, and Improved Nanostructured Polymeric pH Sensor for Agrifood Analysis

论文链接：<https://www.mdpi.com/2227-9040/13/2/63>

期刊名：Chemosensors

期刊主页：<https://www.mdpi.com/journal/chemosensors>

本篇是由西班牙加的斯大学的Juan Jos é Garc í a-Guzm á n团队撰写并在Chemosensors期刊发表的文章，利用导电聚合物PEDOT (3,4-乙二氧基苯并噻吩) 和PSS (4-苯乙烯磺酸钠)，通过正弦电压电沉积 (10 – 20分钟) 成功开发了一种新型、经济、环保的宽范围pH传感器。循环伏安法证实了聚苯胺的可逆氧化还原结构。该传感器将pH工作范围从常规的3 – 8扩展至2 – 12，并表现出良好的灵敏度与线性度。其重复性、再现性及可逆性均令人满意，且在农业食品样品中对H⁺具有优异的选择性。应用于真实样品 (pH 2.23 – 11.5) 时，测量值与金标准法 (pH计) 非常接近，误差小于10%。此外，在自制3D微流控池中的连续流测试初步结果良好。该传感器有望进一步集成于多参数平台，用于环境水质与生物样本分析。

研究过程和结果

本研究针对传统pH传感器在农业食品领域应用中存在的工作范围窄 (通常pH 3 – 8)、易碎、难以小型化和现场测量等局限性，旨在开发一种改进型传感器。研究基于前期开发的聚苯胺 (PANI) 声凝胶-碳 (SNG-C) 传感器，针对其pH工作范围不足的问题，引入PEDOT:PSS导电聚合物体系进行改进。PEDOT:PSS中的磺酸基团 (-HSO₃⁻)

能在碱性介质中提供质子，保护PANI不发生过度氧化，从而将其稳定工作范围从pH 3 – 8扩展至2 – 12。传感器采用快速、清洁、简单的电化学合成方法制备。改进后的传感器预期能够应用于农业食品样品 (包括酸性及碱性样品，如海水) 的pH现场测量和连续流分析，并通过与金标准法 (pH计) 对比进行验证，这项作为开发经济、可靠、宽范围的固态pH传感器提供了有效策略。

1. 材料与方法

1.1 核心材料：使用甲基三甲氧基硅烷 (MTMOS) 和石墨粉制备声凝胶-碳 (SNG-C) 基底电极，关键功能材料为聚 (3,4-乙二氧基噻吩) (PEDOT) 与聚 (4-苯乙烯磺酸钠) (PSS) 组成的PEDOT:PSS体系以及聚苯胺 (PANI)。

1.2 传感器制备：采用两种电化学沉积方法——层层自组装法：先电沉积PEDOT:PSS (10/15/20分钟三组时长)，再沉积PANI；共聚合法：同时电沉积两种聚合物，缩短制备时间。

1.3 表征与测试：使用计时电位法在Britton-Robinson缓冲液 (pH 2 – 12) 中校准。评估重复性、再现性、可逆性等优值。通过单独溶液法测试对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、葡萄糖、BSA、抗坏血酸、咖啡因、乙醇等干扰物的选择性。

1.4. 实际样品应用：直接测定多种农业食品样品 (果汁、可乐、啤酒、葡萄酒、茶、牛奶、牙膏等)，除需脱气或离心外基本无需预处理，并与金标准法 (pH计) 对比验证。

1.5 辅助装置：自制聚合物包覆的Ag/AgCl伪参比电极，以及3D打印微流控池配合蠕动泵用于连续流测量。

2. 结果与讨论

2.1. PEDOT:PSS和PAN的电沉积及电化学表征

循环伏安测试 (图1) 显示，PEDOT:PSS在-0.2至1.2 V电位范围内无电化学活性，可作为背景，而PANI则呈现两对典型氧化还原峰：位于0.1/0.3 V处的峰对应无色翠绿亚胺与翠绿亚胺之间的转变，0.65/0.8 V处的峰对应翠绿亚胺与过苯胺黑之间的转变。随着PEDOT:PSS电沉积时间从10分钟增加至20分钟，PANI的峰电流显著升高，表明沉积的PANI量增多，这归因于PEDOT与PANI之间增强的静电相互作用。值得注意的是，20分钟沉积时间下PANI的峰形不够清晰，可能由苯胺聚合过程中生成的副产物或PANI链间的分子相互作用 (如结晶区与无序区的插层结构) 所导致。

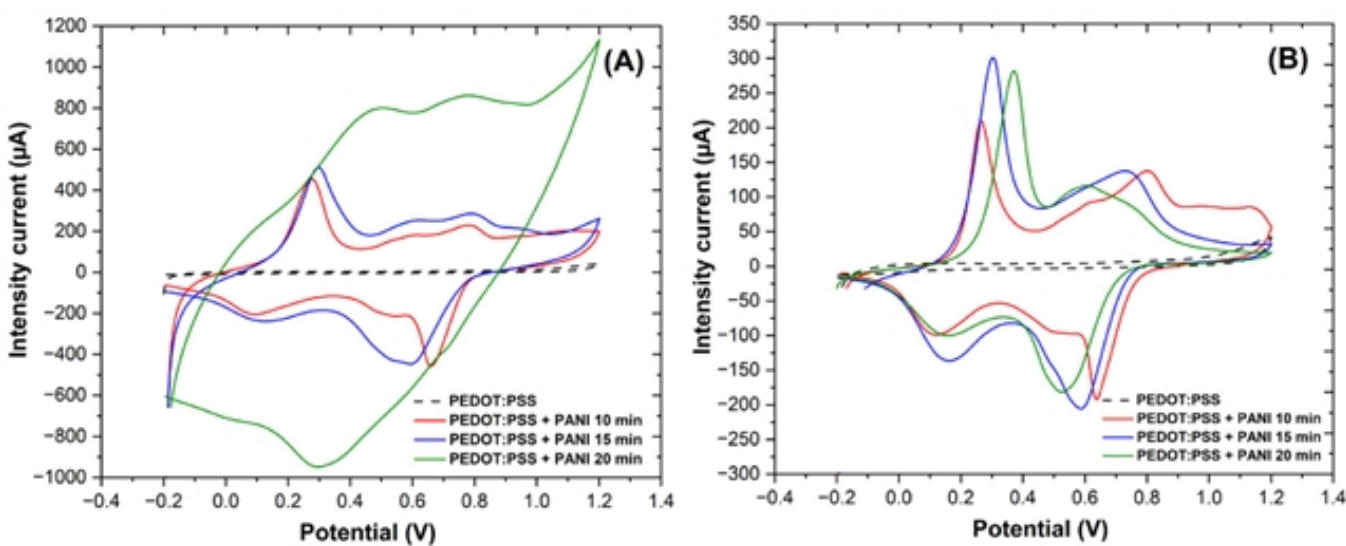


图1. (A) 采用层层自组装法制备的SNG-C-PEDOT:PSS/PANI电极的电化学表征，其中对PEDOT:PSS施加0.6 V的混合电位、0.35

V的振幅和50 mHz的频率；对PANI施加0.45 V的混合电位、0.35 V的振幅和100 mHz的频率。(B)采用共聚技术制备的pH传感器的电化学表征，其中对PEDOT:PSS和PANI同时施加0.45 V的混合电位、0.35 V的振幅和100 mHz的频率。

2.2. pH 传感器的分析性能

在分析性能评估中(图2)，层层自组装法制备的pH传感器在整个pH 2 – 12范围内表现出优异的线性度 ($R^2 > 0.99$) 和平均灵敏度 54.4 ± 1.6 mV/pH，接近能斯特理论值 (59 mV/pH)，且各沉积时间下的标准偏差极小。相比之下，共聚合法制备的传感器偏差较大，尤其电沉积20分钟时斜率最低且在pH 10 – 12区域标准偏差最高，这是由于PEDOT:PSS与PANI在同时电沉积时无法形成有序层状结构，而是随机沉积导致PANI活性位点被覆盖，从而削弱了pH响应能力。与其他基于PANI的pH传感器相比，本传感器的突出优势在于将工作范围从原有的3 – 8扩展至2 – 12，同时保持了简单、低成本的制备工艺 (约1.57欧元/电极)，避免了使用金、钛、铌、钨等昂贵或有害材料，也无需复杂的纳米结构或掺杂处理，实现了宽范围、高线性度与优良灵敏度的结合。

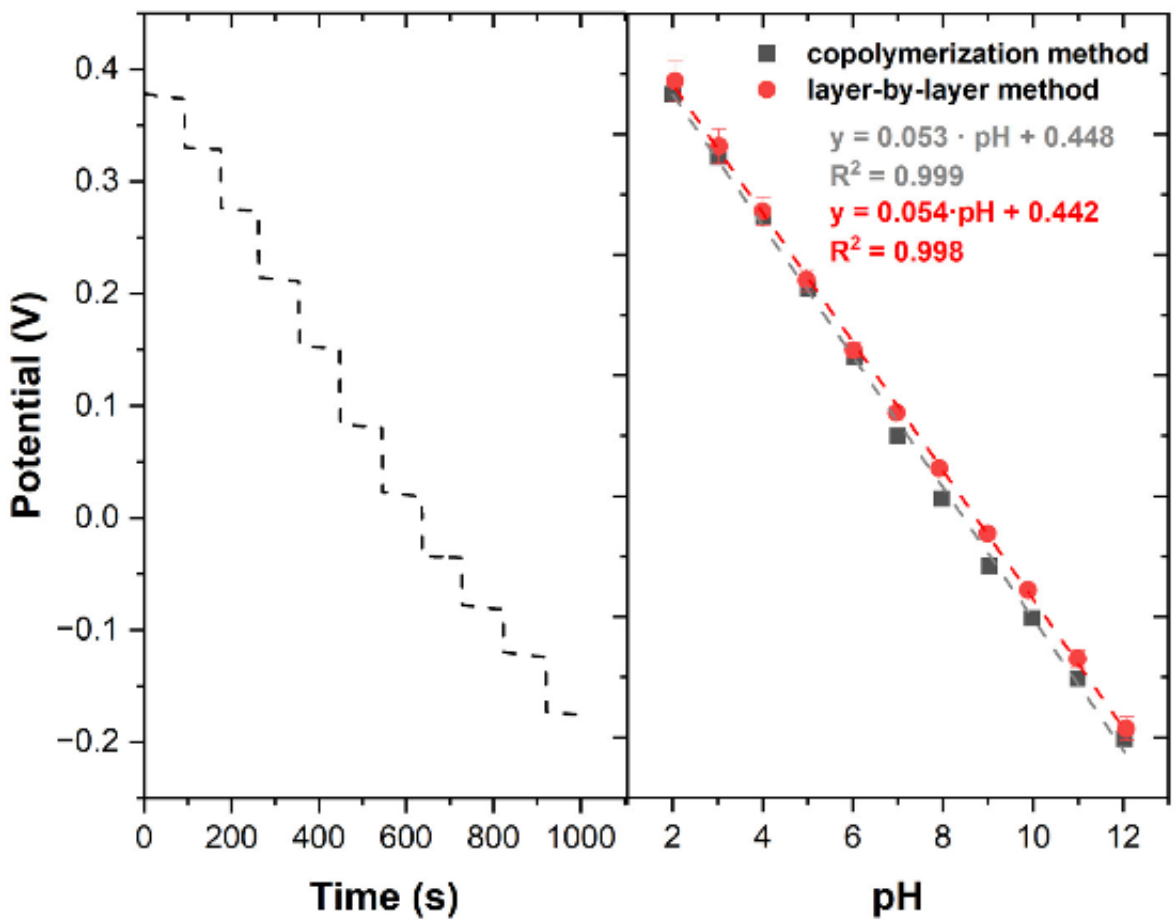


图2. SNG-C-PEDOT:PSS/PANI pH传感器在批处理模式下的时程电位法测定及分析性能；在BR (0.04 M) 中，标准溶液的pH值范围调整为2 – 12。

2.3 pH传感器的性能指标

在优值评估中，层层自组装法传感器在重复性和再现性上均优于共聚合法，两者偏差均低于5%

，符合ISO标准；可逆性测试显示，经过九次连续pH循环校准后，共聚合法与层层自组装法的滞后值分别为1 mV和22 mV，灵敏度变化微小 (2.08%和0.8%)，表明传感器在宽pH范围内具有快速且稳定的翠绿亚胺盐/碱可逆转换能力；此外，8小时信号漂移测试中，共聚合法与层层自组装法的漂移值分别为+2.65 mV/h和+1.88 mV/h，虽需用于基线校正，但整体表现可接受(图3)。

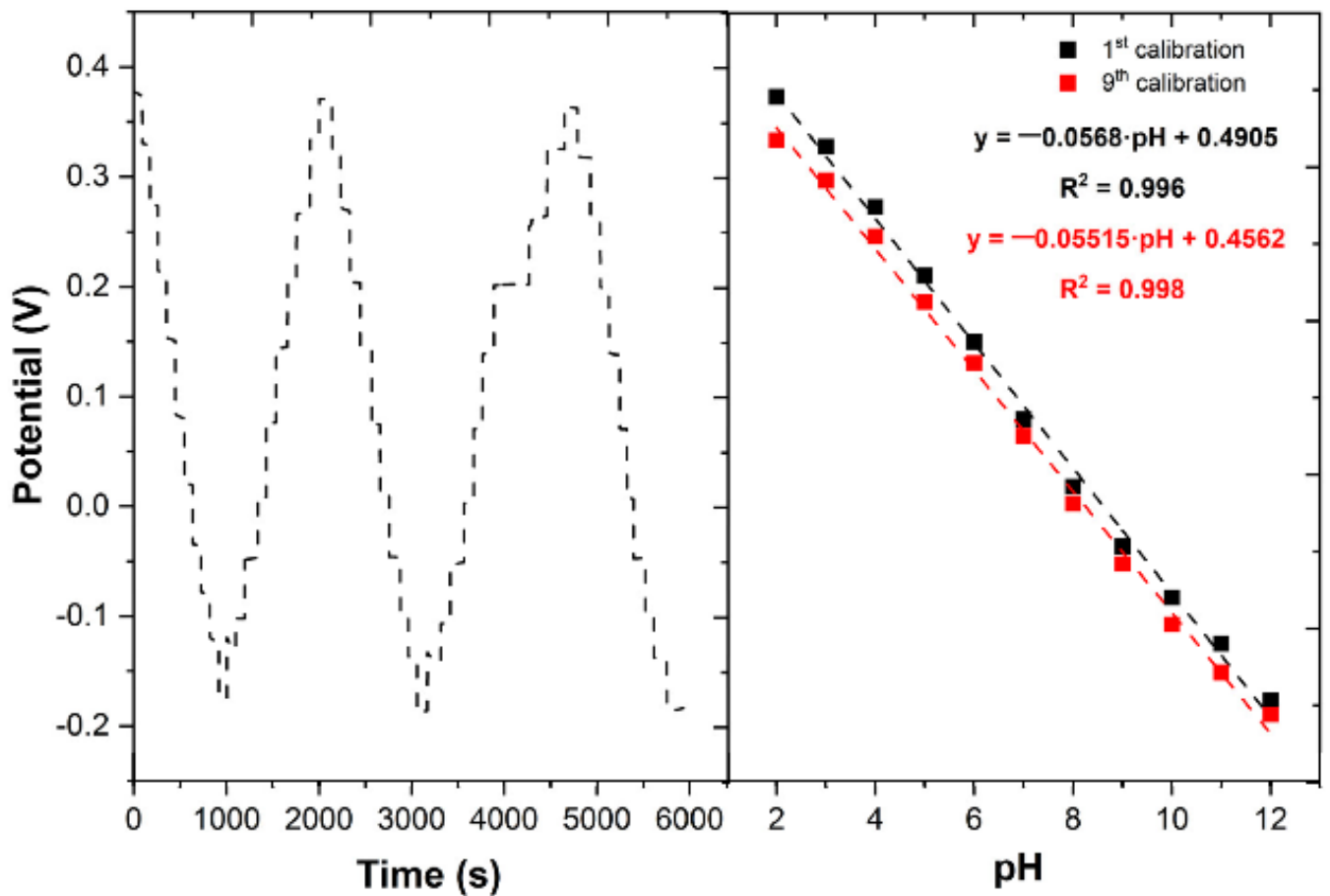


图3. 采用所提出的SNG-C-PEDOT:PSS/PANI pH传感器进行的滞后测试 (通过交替使用pH值从2到12的递增和递减标准溶液进行九次连续校准) 的动态响应和平均校准结果。

2.4 选择性 pH 传感器测定法

选择性测试结果表明，两种方法制备的pH传感器在常见农业食品基质干扰物 (如Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、乙醇、牛血清白蛋白、葡萄糖、抗坏血酸、咖啡因等) 存在下，其对数选择系数均小于1，符合IUPAC标准，证明传感器对H⁺具有优异的选择性。尽管在Zn²⁺ (形成Zn(OH)₂沉淀改变pH)、没食子酸和抗坏血酸 (自身酸性或氢键作用) 存在时观察到轻微信号波动，但整体干扰可忽略。基于层层自组装法在各性能指标中的优势，后续原子力显微镜表征及农业食品样品分析均选用该方法。

2.5 原子力显微镜 (AFM) 研究

AFM表征显示，通过正弦电压电沉积制备的SNG-C-PEDOT:PSS/PANI (层层自组装法) 呈现相互连接的纳米纤维状结构 (图4)，这种结构有利于减少单位距离内的接触点数量，从而提

高导电性。定量粗糙度分析结果为：平均粗糙度 $R_a = 23.95$ ，表面偏度 $S_{sk} = -2.674$ (负值表明表面以谷/孔为主，高度多孔)，表面峰度 $S_{ku} = 11.93 (>3)$ ，表明尖锐的尖峰表面)。这种高孔隙率与尖锐纳米纤维相结合的表面形貌有助于增强分析物在电极材料中的扩散效率，并增加有效表面积，使该纳米复合材料成为电化学传感器的理想材料。

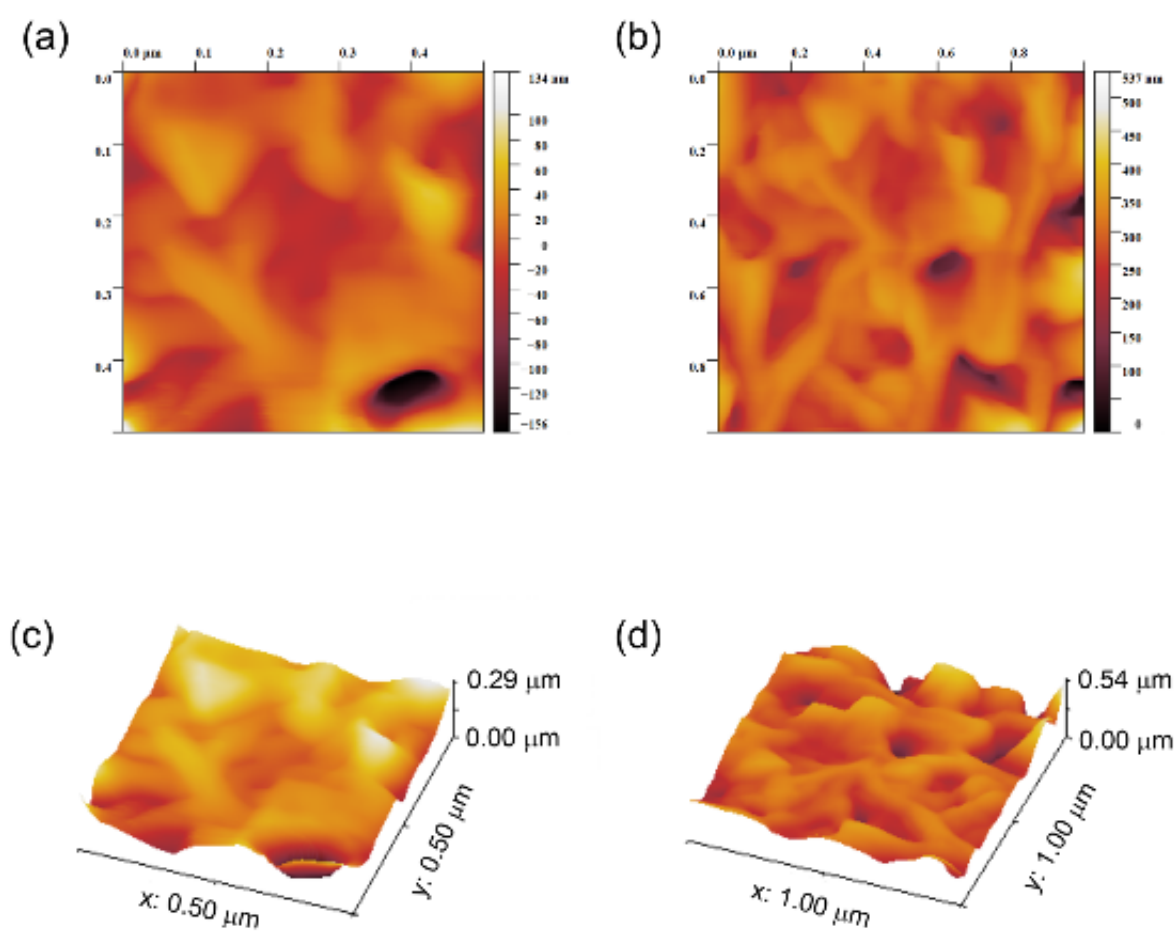


图4. SNG-C-PEDOT:PSS/PANI(逐层)电极在表面暴露时的3D和2D图像：(a,c) 0.50 μm^2 ，(b,d) 1 μm^2 。图 (a – c) 和图 (b,d) 分别采用相同的颜色标度

2.6 pH 传感器在农产品样本及连续流量测定中的应用

在实际样品测试中，层层自组装法制备的pH传感器成功测定了多种农业食品及碱性样品 (包括海水、矿泉水、清洁产品、红茶、牙膏等)，所有样品的相对标准偏差 (RSD) 均小于2%，表明测量精密度良好 (图5)。与金标准法 (pH计) 对比，大部分样品 (如啤酒、绿茶、牛奶、红/白葡萄酒等) 的pH值吻合良好，但可乐、橙汁和柠檬汁的误差超过10 %。误差原因可能包括：可乐中含有的焦糖色等添加剂未包含在干扰物研究中；橙汁和柠檬汁中高含量的抗坏血酸 (维生素C) 可通过其羟基与PANI链上的氨基形成氢键，干扰传感器的电位响应，从而引起pH测量偏差。尽管如此，该传感器仍展现出对复杂基质的良好适用性。

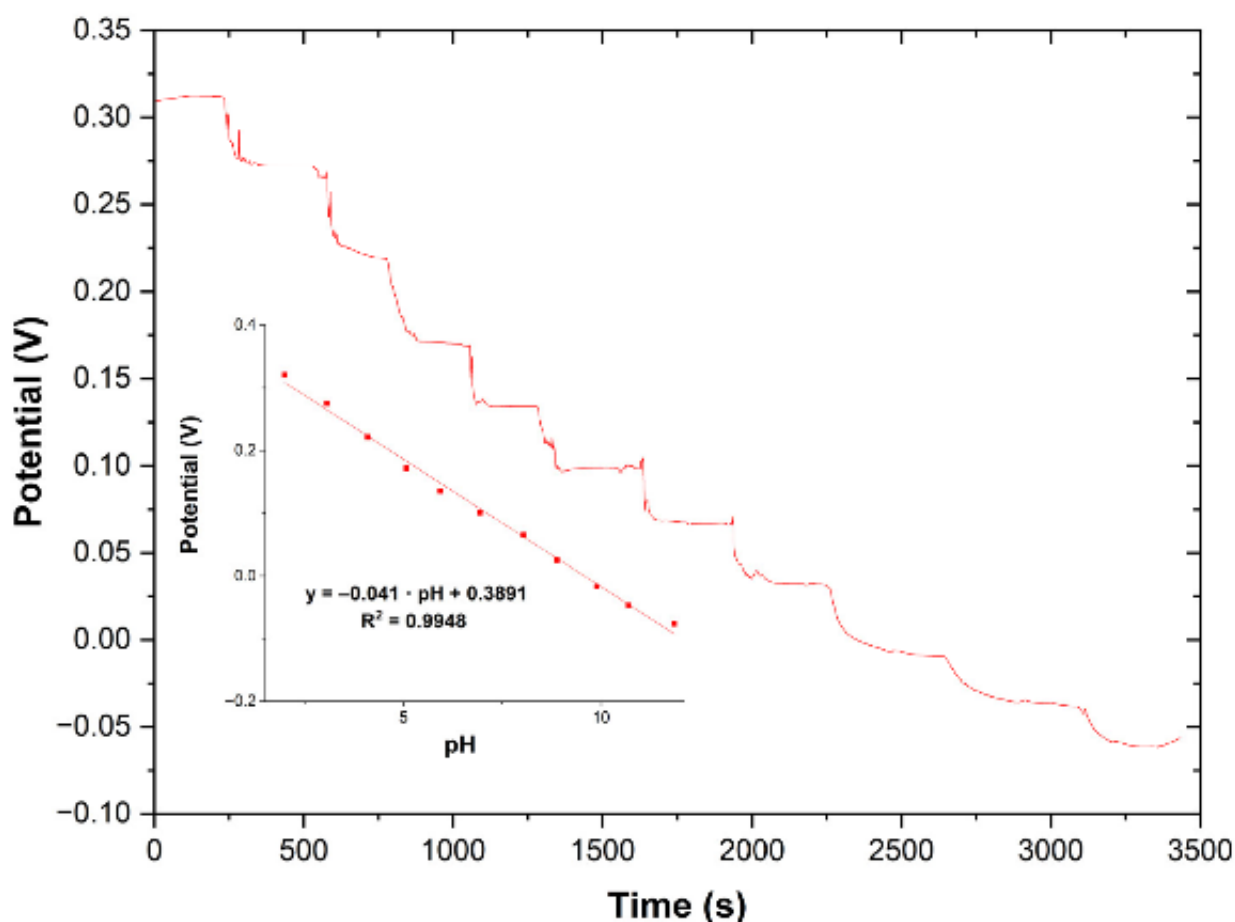


图5. 采用SNG-C-PEDOT:PSS/PANI (逐层自组装法) 传感器在连续流动条件下对pH值 (2 – 12) 进行校准的时程电位法曲线。流动速率为0.4 mL/min。插图显示了获得的pH校准曲线。

文章总结

本研究通过正弦电压电沉积PEDOT:PSS第二层聚合物，成功改进了基于PANI的pH传感器，使其工作范围扩展至pH 2 – 12。PEDOT:PSS基质中的-SO₃H基团有效稳定了PANI在宽pH范围内的电化学行为。该传感器在重复性、再现性、可逆性和选择性等方面均表现优异，并在多种农业食品样品 (如啤酒、茶、牛奶、葡萄酒等) 中与金标准法 (pH计) 获得了良好的一致性。未来，该低成本、环保型传感器有望集成于多参数检测平台，用于环境水质监测和生物样本中生物标志物的评估。

Sainz-Calvo, Á. J.; Sierra-Padilla, A.; Bellido-Milla, D.; Cubillana-Aguilera, L.; García-Guzmán, J. J.; Palacios-Santander, J. M. Fast, Economic, and Improved Nanostructured Polymeric pH Sensor for Agrifood Analysis. *Chemosensors* 2025, 13, 63.

Chemosensors期刊介绍

主编：Nicole Jaffrezic-Renault, CNRS/University of Franche-Comté, France; Jin-Ming Lin, Tsinghua University, China

期刊范围涵盖化学传感理论；机理和检测原理；开发、制造技术；化学分析方法在食品、环境监

测、医药、制药、工业、农业等方面的应用。

2025 Impact Factor : 4.4

2025 CiteScore : 8.1

Time to First Decision : 19.8 Days

Acceptance to Publication : 3.7 Days

来源 : Chemosensors

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发