

# 适用于深海热液环境的全固态电化学传感器的研究进展\*

叶 瑛<sup>1</sup> 陈 鹰<sup>2</sup> 杨灿军<sup>2</sup> 邬黛黛<sup>1</sup> 黄 霞<sup>1</sup> 陈宁华<sup>1</sup>

浙江大学 1. 地球科学系; 2. 流体传动及控制国家重点实验室, 杭州 310027

**摘要** 通过熔融碳酸盐氧化法形成的 Ir/IrO<sub>2</sub> 电极在各种介质中均具有良好的工作性能, 并且适合于制作深海热液环境的 pH 探测电极, Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 也具有一定的应用潜力, 而 W/WO<sub>3</sub> 对 H<sup>+</sup> 浓度响应性能差, 响应电位与 pH 之间无线性关系; Ir/IrO<sub>2</sub> 电极和 Ag/AgCl 参比电极之间电位差与溶液 NaCl 浓度之间有良好的线性关系, 相关系数 R<sup>2</sup> 均在 0.99 以上, 可把特定 NaCl 浓度的海水作为参比电解质, 如 NaCl 浓度偏离指定值, 则可按这一线性关系对电位差进行校正. 离子强度对海水总溶解 S<sup>2-</sup> 的探测有一定影响, 但在其浓度小于 0.1 mol/L 时, 这种影响可以忽略.

**关键词** 海底热液 全固态电化学传感器 性能表征

在洋中脊沿线和部分海底火山活动区, 受地幔岩浆和热流驱动, 有大规模的热液活动. 自 20 世纪 90 年代初期以来积累的资料显示, 海底热液的物理状态及化学成分不同于周围海水<sup>[1]</sup>. 热液口喷出的流体温度可以高达 350~400℃, 溶解有高浓度的 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 等组分<sup>[2~4]</sup>. 在热液口的上方及附近, 还会有范围较大的地球化学异常. 如在东太平洋的 Gorda Ridge 海岭, 具有温度、浊度、TDFe, TDMn 异常的热液扩散流(diffuse plume)直径达 15 km<sup>[5,6]</sup>. 对东太平洋和大西洋中脊热液体系的调查表明, 扩散流中溶解有较多地挥发分, 如 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 和 He<sup>[7~9]</sup>.

海底热液喷口及其扩散流, 一方面是观察地球内部与海水之间物质与能量交换的窗口, 同时也是研究地球早期生命起源的天然实验室<sup>[10]</sup>. 在海底热液成分研究与扩散流的勘查上, 较多地使用了各类电化学传感器<sup>[2~4]</sup>, 其探测头一般是 Nernst 型离子选择电极(ion selective electrode, ISE), 即: 工作电极与参

比电极之间的电位差直接反映了待测组分的浓度. ISE 性能可靠, 体积小, 响应迅速, 灵敏度高, 且信号易于传输与储存, 测得的数据可实时传回母船并显示在计算机的屏幕上, 在深海热液体系研究领域具有不可替代的地位. 本文标定了几种电化学传感器探测电极在模拟热液条件下的工作性能, 并评价了它们在深海热液研究领域的应用前景.

## 1 Me/MeO<sub>x</sub>(金属/金属氧化物)型 pH 电极

由于传统的液膜型 pH 电极过于脆弱, 对深海热液体系的观测通常使用 YSZ 陶瓷电极<sup>[3]</sup>. 实际使用中, YSZ 电极在高温环境具有较好的工作性能, 但在 200℃ 以下的中低温环境中, 电信号大幅度减弱, 基本不能正常工作. 而且陶瓷电极的抗冲击性和抗淬灭能力较差, 常在使用中破裂. 此外, YSZ 电极难以小型化, 不能伸入较小的喷口或缝隙中进行探测.

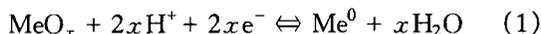
作为 YSZ 电极的更新换代产品, Me/MeO<sub>x</sub> 型

2003-06-02 收稿, 2003-08-23 收修改稿

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G200007850003)和国家“十五”大洋资源与环境勘查与研究重大专项(批准号: DY105-03-01)资助项目

E-mail: gsyeying@emb.zju.edu.cn

pH 电极在技术上已趋于成熟. 在适当条件下, 惰性金属表面可以形成结构均匀的活性氧化物膜, 它与金属底层构成了以下 pH 探测反应对:



根据 Nernst 定律, (1)式中的金属( $\text{Me}^0$ )和氧化物膜( $\text{MeO}_x$ )之间的电位差为

$$\Delta E_{\text{Me}/\text{MeO}_x}(\text{V}) = E_{T,P}^\circ - \frac{2.303RT}{2xF} \lg \left[ \frac{a_w^\tau}{a_{\text{H}^+}^{2x}} \right], \quad (2)$$

式中的  $\Delta E_{\text{Me}/\text{MeO}_x}(\text{V})$  为(1)式的反应电动势,  $E_{T,P}^\circ$  为标准电位差,  $a_w$  是水的活度. 所有这些数据都可以从指定  $T, P$  条件下的热力学数据中查到.  $R$  和  $F$  分别为气体状态常数和 Faraday 常数. 整理(2)式可得到流体 pH 值( $\text{pH}_{T,P}$ )与反应电位差之间的函数关系(见(3)式).

$$\Delta E_{\text{Me}/\text{MeO}_x}(\text{V}) = E_{T,P}^\circ - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{F} \text{pH}_{T,P} - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{2F} \lg(a_w). \quad (3)$$

我们参照 Wang 等的方法<sup>[11]</sup>, 采用碳酸盐熔融氧化法, 在 3 种不同的惰性金属丝, 即铱丝、钨丝和江丝表面形成活性氧化物层, 并以  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极, 表征了它们在模拟海底热液扩散流条件下的 pH 响应性能.

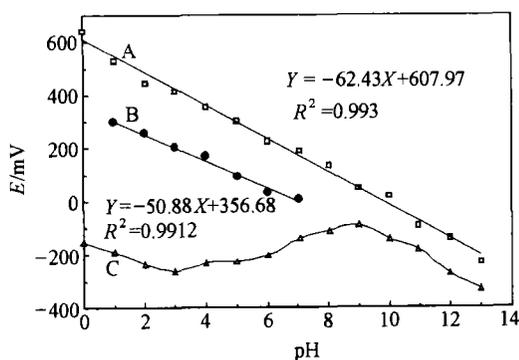


图 1 工作电极在不同 pH 溶液中与  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  参比电极之间的电位差

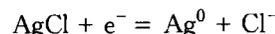
A:  $\text{Ir}/\text{IrO}_2$ ; B:  $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; C:  $\text{W}/\text{WO}_3$

测定结果显示, 由  $\text{Ir}/\text{IrO}_2$  和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极对电极在 pH 为 0~14 范围内, 对溶液中的  $\text{H}^+$  浓度呈良好的响应, 得到了斜率为  $-62.429 \text{ mV/pH}$ , 截距为  $607.97 \text{ mV}$  的线性方程,  $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  电极在 1~7pH 范围内, 对溶液中  $\text{H}^+$  浓度亦具有很好的线性响应, 直线方程斜率为  $-50.9 \text{ mV/pH}$ , 截距为  $356.68 \text{ mV}$ (图 1), 但在碱性溶液中, 数据点离散性增加.  $\text{W}/\text{WO}_3$  电极对  $\text{H}^+$  浓度响应性能较差, 各数据点之间基本不具备线性关系(见图 1).

## 2 环境因素对探测响应的影响及校正

### 2.1 NaCl 浓度和离子强度对电化学传感器的影响

$\text{Ag}/\text{AgCl}$  参比电极上的电化学平衡为



根据 Nernst 方程, 它的标准电极电位可以表示为

$$\Delta E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(\text{V}) = E_{T,P}^\circ - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{F} \lg(a_{\text{Cl}^-}) - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{F} \lg(a_{\text{Ag}^0}), \quad (4)$$

上式表明, 直接暴露在待测溶液中的  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  组件对溶液中的  $\text{Cl}^-$  离子浓度敏感. 图 2 是在  $25^\circ\text{C}$  条件下, 在两种不同缓冲溶液中,  $\text{Ir}/\text{IrO}_2$  电极和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  参比电极之间电位差与溶液  $\text{NaCl}$  质量分数  $w(\text{NaCl})$  的关系. 两者之间呈现良好的线性关系, 相关系数  $R^2$  均在 0.99 以上. 这种简单的线性关系, 使得我们能够根据  $\text{NaCl}$  浓度对电位差实测值进行校正计算. 换言之, 如果我们能在测定工作电极和参比电极电位差的同时测出海水的  $\text{NaCl}$  浓度, 则可把特定  $\text{NaCl}$  浓度的海水作为参比电解质, 如实际  $\text{NaCl}$  浓度偏离指定值, 可以根据图 2 所示的线性函数关系对电位差进行校正.

图 3 是在不同  $\text{NaCl}$  浓度条件下(去离子水与 3.5%  $\text{NaCl}$  溶液),  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$  电极和  $\text{Ir}/\text{IrO}_2$  电极之间电位差与溶液中总溶解  $\text{S}^{2-}$  浓度的关系. 由于工作电极( $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ )和参比电极( $\text{Ir}/\text{IrO}_2$ )的电化学平衡反应式中都不包含  $\text{Na}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子, 两者之间电位差与浓度的关系应独立于盐度. 图 3 实测结

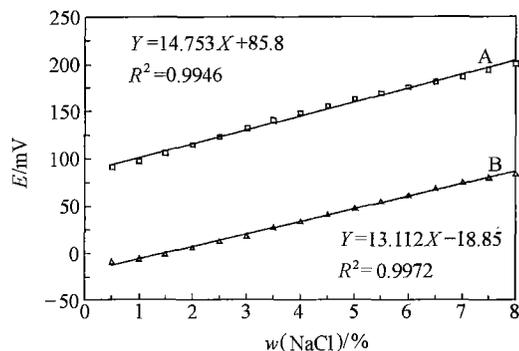


图2 IrO/IrO<sub>2</sub> 电极和 Ag/AgCl 参比电极之间电位差与溶液盐度的关系

A: pH=6.86(0.025 mol/L 混合磷酸盐);  
B: pH=9.18(0.01 mol/L 硼砂); T=25℃

果与理论预测十分吻合, 两条曲线在 S<sup>2-</sup> 离子浓度介于 10<sup>-6</sup>~10<sup>-2</sup> mol/L 范围内基本重合, 仅在溶液中 S<sup>2-</sup> 离子浓度达到 0.1 mol/L 时出现了 5%~6% 的偏差. 这一偏差可能和溶液中离子强度对响应信号的影响有关. 在正常海水和海底热液中, S<sup>2-</sup> 离子的浓度通常远低于 0.1 mol/L 量级, 因此, 离子强度所造成的响应电位误差可以忽略.

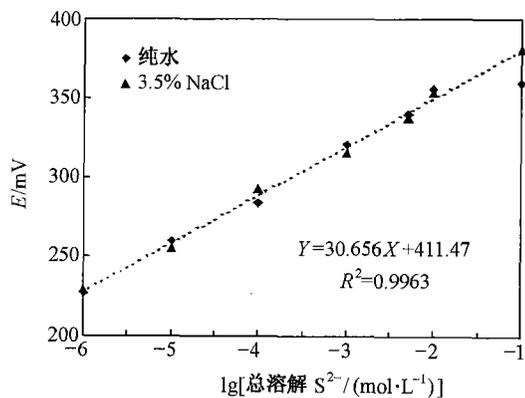


图3 Ag/Ag<sub>2</sub>S 电极和 Ir/IrO<sub>2</sub> 电极之间电位差与溶液中总溶解 S<sup>2-</sup> 浓度的关系

pH=12.6; T=25℃; S<sup>2-</sup> 用 Na<sub>2</sub>S 配置

### 2.2 温度对电化学传感器的影响

图4是在2种不同缓冲溶液中, Ir/IrO<sub>2</sub> 电极和 Ag/AgCl 参比电极之间电位差与温度的关系. 实验结果显示, 温度对响应信号的影响是线性的, 与(3), (4)两式的理论表达式相符. 两条直线的斜率

分别为 0.9657 和 0.9051, 响应信号强度和温度之间良好的线性关系, 表明工作电极和参比电极在 0~100℃ 温度范围内性能稳定, 易于对其进行温度校正. 在后续工作中, 我们将对探测电极在更高温度的工作性能进行检测和表征.

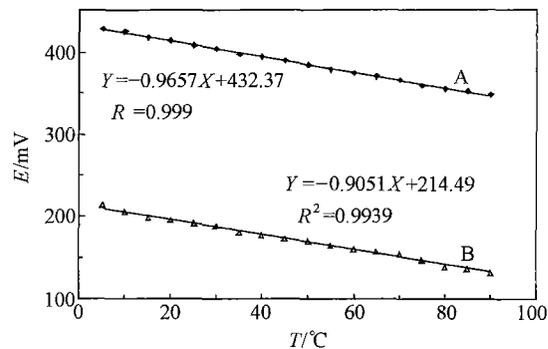


图4 IrO/IrO<sub>2</sub> 电极和 Ag/AgCl 参比电极之间电位差与溶液温度的关系

A: pH=4.0(0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾);  
B: pH=6.86(0.025 mol/L 混合磷酸盐); w(NaCl)=3%

### 3 结论

(1) 在所研究的 3 种金属/金属氧化物中, Ir/IrO<sub>2</sub> 电极在各种介质中均具有良好的工作性能, 适合于制作深海热液环境的 pH 探测电极, Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 亦具有一定的应用潜力.

(2) NaCl 浓度对 pH 传感器电信号强度的影响是线性的, 易于校正. 在同步测量海水盐度的前提下, 可以把海水作为电化学传感器的参比电解质.

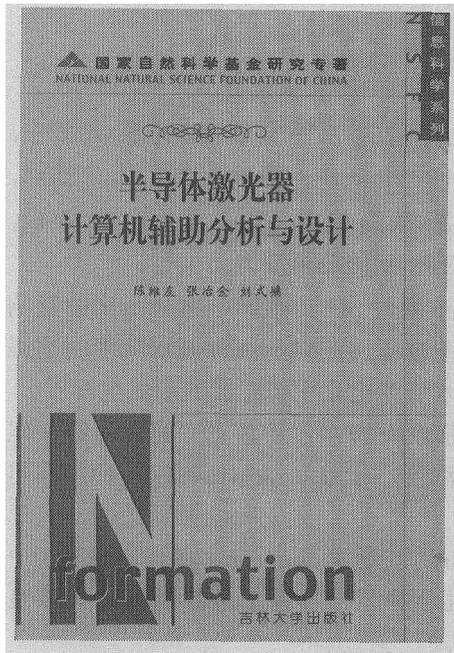
(3) 离子强度对海水总溶解 S<sup>2-</sup> 的探测有一定影响, 但在其浓度小于 0.1 mol/L 时, 这种影响可以忽略.

(4) IrO/IrO<sub>2</sub> 电极和 Ag/AgCl 参比电极在 0~100℃ 范围内性能稳定, 响应信号与温度之间有良好的线性关系.

**致谢** 中国大洋矿产资源研究与开发协会、国家海洋局第二海洋研究所为本项研究提供了多方面的支持与协助, 浙江余姚金田工贸有限公司提供了实验用江丝. 作者表示衷心感谢.

## 参 考 文 献

- 1 Rubin K. Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes: Observation and predictions. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 3525
- 2 Ding K, et al. In-situ measurement of dissolved  $H_2$  in aqueous fluid at elevated temperatures and pressures. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 4769
- 3 Ding K, et al. Direct pH measurement of NaCl-bearing fluid with an in situ sensor at 400 degrees C and 40 megapascals. *Science*, 1996, 272: 1634
- 4 Ding K, et al. *In-situ* measurement of dissolved  $H_2$  and  $H_2S$  in high temperature hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour field, Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186: 417
- 5 Baker E T. Patterns of event and chronic hydrothermal venting following a magmatic intrusion: New perspectives from the 1996 Gorda Ridge eruption. *Deep-Sea Research II*, 1998, 45 (12): 2599
- 6 Massoth G J, et al. Manganese and iron in hydrothermal plumes resulting from the 1996 Gorda Ridge Event. *Deep-Sea Research II*, 1998, 45: 2683
- 7 Bougault H, et al. FAMOUS and AMAR segment on the Mid-Atlantic Ridge: Ubiquitous hydrothermal Mn,  $CH_4$ ,  $\delta^3He$  signals along the rift valley walls and rift offsets. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 161: 1
- 8 Embley R W, et al. Geological, chemical, and biological evidence for recent volcanism at 175°S: East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 163: 131
- 9 Ishibashi J, et al. Helium and carbon gas geochemistry of pore fluids from the sediment-rich hydrothermal system in Escanaba Trough. *Applied Geochemistry*, 2002, 17: 1457
- 10 McClendon J H. The origin of life. *Earth Science Reviews*, 1999, 47: 71
- 11 Wang M, et al. A long-term stable iridium oxide pH electrode. *Sensors and Actuators B*, 2002, 81: 313



## 国家自然科学基金研究专著

《半导体激光器计算机辅助分析与设计》陈维友等 著  
吉林大学出版社 定价：11.00 元

由于半导体激光器几何尺寸的微观性和工作机理的复杂性，很难通过简单的分析而较全面地预测其性能，因而计算机辅助设计就显得尤为重要。本书结合作者在这方面的多年工作积累，全面系统地给出了半导体激光器计算机辅助分析与设计方法，主要包括量子阱材料能带结构及介质增益的计算方法、半导体激光器物理模型的构建、数值求解技术和软件实现方法，并给出了部分核心模块的设计思路以及模拟实例。

本书可供从事半导体激光器设计和研发人员以及从事半导体激光器计算机辅助分析与设计软件开发人员使用或参考。