中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 9 期: 2948 ~ 2973
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

界面微环境pH分析方法研究进展

刘文萱[1†], 陈姿言[1†], 杨志超[1,2*], 潘丙才[1,2]

1. 南京大学环境学院, 水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室, 南京 210023
2. 南京大学环境纳米技术研究中心, 南京 210023
†同等贡献
*通讯作者, E-mail: zcyang@nju.edu.cn

收稿日期: 2026-03-10; 接受日期: 2026-04-15; 网络版发表日期: 2026-08-06
国家自然科学基金(编号: 22522605, 22476086, 22236003)和江苏省自然科学基金(编号: BK20250168)资助项目

摘要 固-水界面过程的认知与调控是水相催化转化、吸附分离等技术创新发展的基础. 固体表面与水、溶质分子等的相互作用可改变界面微环境中的氢键网络结构与离子分布, 产生不同于体相的pH, 进而显著影响诸多过程的动力学与热力学特性. 分析界面微环境pH的变化则是深入解析界面行为、精准调控界面过程的重要前提. 本文围绕界面pH分析这一问题, 阐述了不同界面双电层结构及氢键网络结构对质子分布的调控作用, 分析了界面性质等诸多因素对界面pH的影响, 进而系统综述了各类界面pH分析方法的原理、特点与应用场景, 并展望了该领域的现存挑战与今后发展方向.

关键词 pH, 界面微环境, 纳米限域, 双电层, 分析方法

1 引言

pH作为表征溶液酸碱性的基本物化参数, 对化学反应、生物过程以及环境变化具有重要影响. 当溶液中存在固相颗粒时, 固液界面的形成会构建一个显著区别于本体溶液的化学微环境, 导致酸解离行为和离子分布发生改变, 从而产生不同于本体溶液的界面pH[1,2], 并显著影响催化氧化、吸附分离等界面过程的动力学与热力学. 例如, 在电催化领域中, 电极/电解质界面处的pH会显著影响中间体吸附能及竞争反应速率, 进而改变CO_2电还原、硝酸根电还原、水电解等涉及质子转移过程的驱动力, 是决定反应路径与效率的重要参数[3~11]. 在受限纳米空间(即纳米限域)中, 界面效应被进一步放大, 由此导致的pH变化[12~16]可能是酶催化[17,18]及纳米限域催化[4]等过程展现优异性能的关键因素.

本体溶液的pH可通过原电池电动势差异测定. 然而, 固液界面层通常处于纳米乃至亚纳米尺度, 远超传统宏观测量方法的探测极限. 自20世纪中期以来, 如何实现固液界面pH的有效探测受到学界广泛关注. 早期研究多聚焦于电化学体系, 因电极反应伴随明显的质子转移, 易在界面产生可观测的pH变化. 1939年, Swan等[19]基于传统的直接接触式电化学电极, 设计微型玻璃电极并贴于结膜囊表面, 实现了对其分泌物pH的直接测定. 此后, 微型玻璃电极被广泛用于各类生物组织表面的pH检测, 以评估其生理或病理状态. 20世

引用格式: Liu WX, Chen ZY, Yang ZC, Pan BC. Critical review of methods for interfacial pH analysis. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 2948–2973, doi: 10.1360/SSC-2026-0060

© 2026 《中国科学》杂志社

纪60年代起, pH分析方法趋于多样化, 出现了旨在量化界面或近界面区pH的专用技术. 在电化学领域中, 基于流体动力学电极的间接方法得到发展: 1965年, Dahms等[20]通过传质-反应方程组推导了界面pH计算方程, 将pH与总电流密度、本体溶液pH及析氢速率等因素相关联, 并利用旋转圆盘电极分析阴极表面pH变化; 1979年, Günther等[21]进一步在旋转盘电极上嵌入pH传感微电极, 通过采集实时电位信号, 构建其与pH的校准曲线, 将电位读数转换为电极表面pH, 有效降低了对目标反应动力学模型的依赖. 这些研究推动了微/纳米pH电极[22,23]、扫描电化学显微镜(SECM)[23~25]及旋转环盘电极(RRDE)[21,26]等电化学pH传感技术的初步发展. 同期, 生物膜研究领域也对传统接触式电极进行了场景化改良. 例如, 1974年, Barratt等[27]采用电子顺磁共振波谱法(EPR), 将含pH敏感基团的探针引入研究体系, 通过分析EPR谱线参数反推pH变化, 推动了后续相关技术的发展. 20世纪90年代, 随着激光技术与荧光探针的发展, 荧光成像方法逐步应用于电极/溶液界面pH分布的可视化研究. 借助pH敏感荧光染料或光纤, 已实现对腐蚀界面[28]、氧还原反应扩散层[29]等电化学过程中pH梯度的空间成像. 早期研究虽初步证实了界面处pH的改变, 但相关分析方法的空间分辨率普遍较低. 进入21世纪, 得益于纳米技术与界面科学的快速进步, 表面增强光谱技术[8,16,30~33]、荧光显微成像技术[31,34]及基于电子顺磁共振、核磁共振的波谱法等[12,35]方法逐步受到关注, 共同推动界面pH研究向微区、原位、高时空分辨率方向发展.

尽管如此, 当前界面pH分析方法难以同时兼顾纳米级空间分辨率与较高的时间分辨率, 仍无法捕捉界面pH的瞬时动态变化. 其中接触式测量(如微电极)易破坏界面本征结构, 而非接触式的光谱方法等则常受限于探测深度、灵敏度或对特定环境(如不透明体系)的适用性. 总体而言, 当前界面pH分析方法的普适性与实用性亟待提升, 以满足复杂体系研究的迫切需求. 系统总结界面pH分析原理与适用场景差异对相应方法的开发与进一步发展具有重要意义. 已有综述主要聚焦于电化学体系的原理与早期方法、特定催化体系中的pH效应以及对固液界面局部pH检测的电分析策略[2,36~40]. 基于此, 本文在剖析界面pH成因及影响因素的基础上, 系统梳理近年来各类界面pH分析方法的最新研究进展, 聚焦不同方法的综合对比、多体系应用及其关键挑战, 并对其后续发展方向进行展望.

2 界面pH的理论基础

1909年, Søren Peder Lauritz Sørensen将pH定义为氢离子浓度的负对数:

$$\mathrm{pH}=-\lg[\mathrm{H}^+] \tag{1}$$

在此基础上, 国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将pH定义为氢离子相对活度(a_{H^+})的负对数, 更准确地描述了本体溶液的本征酸碱性质.

$$\mathrm{pH}=-\lg(a_{\mathrm{H}^+})=-\lg\left(\frac{m_{\mathrm{H}^+}\gamma_{\mathrm{H}^+}}{m^{\theta}}\right) \tag{2}$$

其中, m_{H^+}为质子质量摩尔浓度; γ_{H^+}为质子活度系数; m^{θ}为标准质量摩尔浓度(1 mol kg^{-1}). 这一定义建立在溶液为宏观、均一连续介质的基础上, 其可靠适用范围限于pH 2~12且离子强度低于0.1 mol L^{-1}的本体溶液[41].

与本体溶液不同, 在分析界面pH时, 需要额外考虑化学势、空间效应等对氢离子活度的影响[41,42], 如当涉及催化剂[18,43~45]、电极[3,5,30,46]、多孔吸附材料[1,12,16,35]等功能材料时, 材料界面与溶液之间发生复杂的相互作用, 导致界面区域的氢离子浓度或活度较本体溶液发生显著改变[47]. 理解固液界面相互作用对氢离子浓度或活度的影响对界面pH分析方法的开发具有指导意义.

固液界面氢离子的分布主要受界面双电层(EDL)与水氢键网络结构的影响. 当金属、氧化物或碳基材料等固相材料浸入溶液中时, 带电表面与溶液中离子相互作用, 促使其重新分布以实现电荷平衡, 从而在界面形成电势梯度和离子浓度梯度. 同时, 固相界面与水分子的相互作用打破了水氢键网络的连续性, 导致其介电常数等物化性质发生改变, 进而影响水解离平衡.

2.1 开放界面双电层

1853年, Helmholtz[48]将电极/电解质界面类比成简单的平行板电容器模型(图1a). 该模型假设电极表面的电荷被一层紧密排列的、带有相反电荷的离子完全屏蔽, 形成两个平行的电荷平面, 层间距离约为离子半径, 在此区域内, 电势随距离呈线性下降[10,49]. 该模

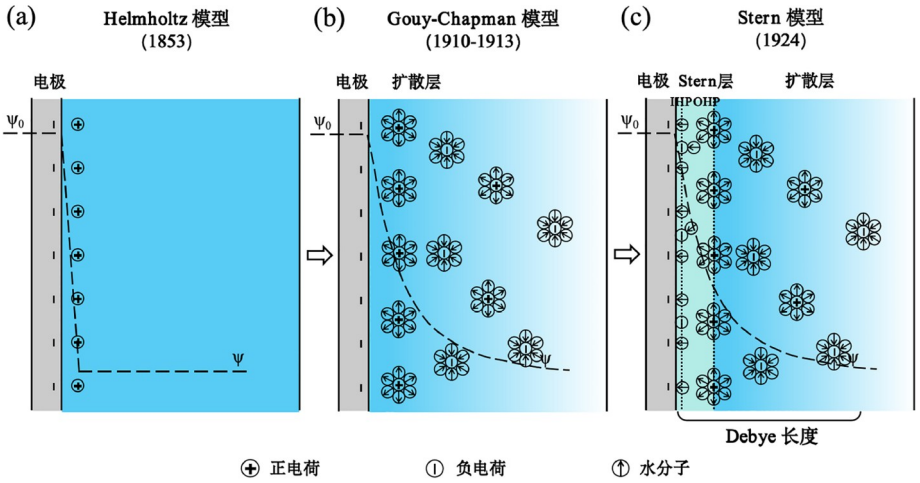


图 1 (网络版彩图)界面处EDL模型的演变. (a) Helmholtz模型; (b) Gouy-Chapman模型; (c) Stern模型[59]

Figure 1 (Color online) The evolution of the EDL model at the conductor interface. (a) Helmholtz model; (b) Gouy-Chapman model; (c) Stern model [59].

型为界面静电现象提供了定量描述框架, 且其预测的EDL电容在数量级上基本准确. 然而, 该模型的局限性也非常明显: 它将离子视为静止的点电荷, 忽略了热运动的影响; 模型预测的电容与电极电位及电解质浓度无关, 与诸多实验观察不符, 也无法描述离子在界面附近的真实分布[49,50].

Gouy[51]和Chapman[52]将统计力学中的泊松-玻尔兹曼分布(Poisson-Boltzmann, PB)嵌入Helmholtz模型, 提出了扩散双电层模型(图1b). 该模型认为, 反离子并非紧密排列在单一平面上, 而是受静电吸引与热运动的平衡作用在界面附近形成扩散分布, 即扩散层. 在扩散层内, 离子浓度和电势随距离呈指数衰减, 层厚度(德拜长度)取决于电解质浓度. 该模型可较好地预测界面电容对电极电位及电解质浓度的依赖关系[49,53]. 然而, 该模型仍将离子视为理想点电荷, 忽略了离子自身尺寸及关联效应, 导致在电极表面附近易预测出不切实际的高离子浓度.

在此基础上, Stern[54]进一步完善了界面离子分布模型, 将扩散层分为两个区域(图1c). 一是紧靠电极的Stern层, 其厚度由离子的水合半径决定, 在此层内没有自由电荷, 电势线性下降. 二是外部的扩散层, 其离子分布和行为仍由Gouy-Chapman模型描述. 该模型在物理上更为合理, 总电容相当于将Helmholtz电容与Gouy-Chapman电容串联, 核心进步在于通过引入离子尺寸的限制, 修正了Gouy-Chapman模型在表面附近对电容的高估问题, 尤其对高浓度电解质下电容行为的描述有所改善[55,56]. 然而, Stern模型仍然相对简化, 没有区分Stern层内可能存在的不同吸附类型和离子位置[57]. Grahame[58]在Stern模型的基础上进行了更精细的划分(图1c), 将Stern层进一步细分为内Helmholtz面(IHP)和外Helmholtz面(OHP). IHP是最靠近电极表面的平面, 通常由失去部分或全部水化层、与电极存在化学或特异性相互作用的特性吸附离子和定向排列的溶剂分子构成; OHP则代表了最接近电极的、非特性吸附的溶剂化离子中心所在的平面.

Stern层厚度(d_{Stern})约为水合离子半径加上溶剂分子尺寸. 类似于平板电容器, Stern层电势降($\phi_0-\phi_{\mathrm{d}}$)与表面电荷密度σ_0线性相关:

$$\phi_0-\phi_{\mathrm{d}}=\frac{\sigma_0 d_{\mathrm{Stern}}}{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{Stern}}}=\frac{\sigma_0}{C_{\mathrm{Stern}}} \tag{3}$$

其中, ϕ_0和ϕ_{d}分别为电极表面和Stern面的电势; ε_0为真空介电常数; $\varepsilon_{\mathrm{Stern}}$为Stern层内的有效介电常数, 通常远小于体相水; C_{Stern}为Stern层的比电容.

扩散层从OHP向外延伸至体相溶液, 该层中的离子分布受静电作用与热运动的共同支配, 遵循泊松-玻尔兹曼分布, 其离子浓度和静电势随距离呈指数衰减[50,59,56,60,61]:

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}z^2}=-\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}} \tag{4}$$

ϕ为电势, ρ为电荷密度, z为距离表面的法向距离; ε_{r}为

介质的相对介电常数. 假设电解质溶液处于热力学平衡状态, 氢离子浓度$H^+(z)$遵循玻尔兹曼分布:

$$H^+(z)=H^+_{bulk}\exp\left(-\frac{e\phi(z)}{k_BT}\right) \tag{5}$$

H^+_{bulk}为离子H^+在体相溶液中的浓度; e为元电荷, k_B为玻尔兹曼常数; T为温度. 因此界面对质子及其水合物的分布具有直接调控作用, 进而可得到界面pH表达式:

$$pH_{interfacial}=pH_{bulk}+\left(\frac{e\phi(z)}{k_BT\ln10}\right) \tag{6}$$

对于对称电解质, 且当表面电势较小[$|e\phi/(k_BT)| \ll 1$]时, PB方程可线性化, 其解为

$$\phi(z)=\phi_d\exp(-\kappa z) \tag{7}$$

其中, κ为德拜长度λ_D的倒数, 表征扩散层的特征厚度. 式(6)中的指数衰减形式表明, 静电势在扩散层中随距离迅速衰减. 将式(6)代入式(5)并考虑低电势条件, 质子浓度的分布也可近似为指数形式:

$$H^+(z)=H^+_{bulk}\left(1-\frac{e\phi_d}{k_BT}e^{-\kappa z}\right) \tag{8}$$

由此可见, 界面电势ϕ_d的大小和正负性直接决定了质子浓度在扩散层中的分布特征. 当界面带负电时, $\phi_d < 0$, 电荷载体将在OHP附近富集; 反之, 当界面带正电时, $\phi_d > 0$, 质子被排斥, 其在界面区的浓度低于体相值.

2.2　纳米限域空间双电层

从开放平面转入纳米尺度的限域空间, 界面双电层结构进一步受空间约束的影响而发生显著变化. 首先, 限域内有效电荷密度显著提高, 如在层间距为0.7 nm的石墨烯限域通道内界面电荷密度比传统平面双电层界面高出一到两个数量级[62]. 其次, 纳米限域空间将促使双电层结构发生形变. 例如, 在MCM-41孔道中, 由于其孔径(~2.3 nm)小于扩散层厚度, 扩散层内带有相同电荷的离子间静电斥力增强, 使得反离子的浓度高于在开放界面上形成的完整双电层[35], 而同离子浓度较低, 电荷平衡性被破坏. 限域空间内这种平衡对称性的破坏可诱导离子液体在垂直于壁的方向上产生明显的层状结构, 离子和溶剂的密度呈现随距离衰减的振荡分布[63], 因此单调递减的Gouy-Chapman-Stern (GCS)模型不再适用. 而经典Donnan模型通过将双电层重叠部分的电势设为恒定值(Donnan电势), 简化了电势的振荡分布. 其中, 离子在孔内外的平衡分布遵循玻尔兹曼分布, 并与Donnan电势相关[64].

Modified-Donnan (mD)模型在经典Donnan模型基础上进行修正, 弥补了其未考虑离子与表面非静电吸附作用的不足. 该模型通过引入化学吸附势修正项μ_{att}, 描述离子在零外加电压下仍可因非静电作用进入微孔的现象[64,65]. 基于Donnan电势, 孔内与本体溶液间的离子浓度满足如下定量关系:

$$c_{i,pore}=c_{i,bulk}\exp(-z_i\Delta\phi_d+\mu_{att}) \tag{9}$$

其中, $c_{i,pore}$是离子i在微孔中的浓度; $c_{i,bulk}$是离子i在大孔或本体溶液中的浓度; z_i是离子价态; $\Delta\phi_d$是孔内外的Donnan电势差.

对于孔内外质子浓度的关系, 可令$z_{H^+}=+1$, 得到:

$$c_{H^+,pore}=c_{H^+,pore}\exp(-\Delta\phi_d+\mu_{att}) \tag{10}$$

当孔表面带负电时, $\Delta\phi_d$为负值, 孔内质子浓度高于体相, 局部环境呈酸性; 当$\Delta\phi_d$为正值时, 孔内质子浓度相对体相的高低取决于$\Delta\phi_d$与μ_{att}的相对大小: $\Delta\phi_d < \mu_{att}$时孔内质子浓度更高, 反之则更低. 鉴于μ_{att}为经验修正参数, 其准确值难以确定, 因此在以静电吸附为主导的特定材料体系中[64], 或在进行模型构建、理论分析与参数拟合时[66], 常忽略μ_{att}以便于简化计算和分析过程, 此时可依据$\Delta\phi_d$的正负性判断孔内与本体质子浓度的关系.

2.3　水结构与介电性质

大量研究表明, 纳米限域内水分子的结构及其介电性质会发生显著改变. 这些性质的改变与界面上静电效应共同作用, 是导致限域空间内pH值与体相溶液产生差异的重要原因之一[67]. 固液界面处的水分子通常呈现分层密度振荡与特定取向[68,69], 如图2所示, 不同限域尺寸下水分子结构存在明显差异: 限域尺寸为6.9 Å时, 单层水分子取向严格平行于孔壁, 形成规则的二维平面氢键网格; 9.4 Å时, 双层水分子层间通过弱范德华力作用形成独立有序结构; 12.2 Å的多层体系中, 紧邻孔壁的水分子保持一定有序性, 中间层受到的空间限域影响减弱, 形成类似体相水的四面体氢键结构[70,71]. 固体界面处水分子的取向有序化与氢键网络重构, 会导致限域内的异常介电行为[71]. 实验与

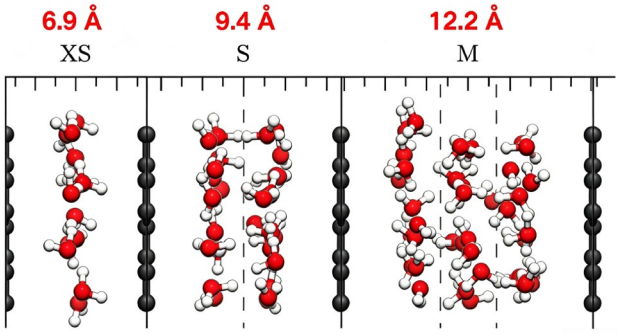


图 2 (网络版彩图)水质量密度剖面[70]
Figure 2 (Color online) Water mass density profiles [70].

模拟研究证实, 在纳米空间限域内水的介电常数显著偏离体相水(~80), 且表现出强烈的各向异性: 尺寸小于2 nm的平面狭缝通道内, 垂直介电常数($\varepsilon_{\perp}$)可降至约2.1, 而平行介电常数分量($\varepsilon_{//}$)则异常升高[70,72]; 在直径约12 Å的纳米球形腔体中, 限域水整体介电常数可比体相水降低近50%[73].

界面引起的水分子结构及介电性质变化, 对质子的存在形式、传输动力学和热力学平衡产生显著影响[74]. 水结构的改变直接影响氢键网络的完整性与动态弛豫特性, 进而影响基于Grotthuss机制的质子传递过程. 例如, 在直径为8 Å的碳纳米管(CNT)中形成的一维水链可显著增强质子跳跃, 使其迁移率较体相水高一个数量级以上; 而在单层石墨烯等二维狭缝中, 水分子被强制排列成类冰的刚性晶格结构, 其绕垂直于表面方向的旋转自由度受限, 进而导致质子迁移率降低[67,75]. 另外, 限域水较低的介电常数不利于电荷分离, 理论上会抑制水的解离过程. 模拟研究表明, 在一维CNT中的水解离常数K_w较体相值降低了约3个数量级[76]. 然而, 在特定限域条件下可观察到相反现象, 如在二维层状矿物缝隙或Lennard-Jones壁构成的纳米狭缝中, 水的$\varepsilon_{//}$发挥主导作用, 其解离过程反而显著增强, 导致K_w增大[77]. 综上, 水结构、介电性质与pH之间存在着动态且相互依赖的内在关联.

2.4 影响界面pH的因素

界面pH本质上由界面结构决定. 因此, 几何构型、表面功能基团等界面物化性质[1,78~80]以及溶液离子种类与强度[16]等均可影响界面pH.

2.4.1 空间几何构型

空间几何构型决定双电层的空间模式, 进而改变质子在空间内的分布. 以纳米限域空间为例, 狭缝孔作为研究双电层重叠的经典体系, 两个相对平面的双电层在狭缝中央发生对称重叠; 圆柱孔道内壁的双电层沿径向方向重叠; 而球形孔的双电层厚度及重叠效果具有空间不均匀性, 其分布规律更为复杂. 除此之外, 不同构型材料的电性不同. 例如, CNT作为典型的一维管状纳米材料, 其石墨烯层的弯曲会导致大π键由内向外发生畸变, 进而形成跨越CNT壁的电位差, 且管径越小、曲率越大, 该电位差越显著. 内建电场的存在可显著影响双电层中的离子分布[78,79]. 值得注意的是, 孔口处的局部电势和电荷密度分布会发生改变[81], 可能会形成额外的扩散或迁移阻力, 对离子扩散产生影响.

2.4.2 表面功能基团

表面功能基团对界面pH产生影响的主要原因是其固有酸碱解离平衡可直接影响质子的结合与释放行为. 以硅基材料为例, 其表面硅烷醇基团是主要的酸碱活性位点, 介孔二氧化硅的孔内pH与体相pH不同, 酸性条件下通常表现为$pH_{pore} > pH_{bulk}$, 而在碱性条件下则$pH_{pore} < pH_{bulk}$. 该现象主要归因于硅烷醇的解离平衡以及表面电位引起的质子重新分布[1].

在界面上修饰不同类型的表面功能基团, 可改变界面微环境内质子活度. 研究发现, 功能化介孔二氧化硅纳米颗粒的孔内pH值可通过表面基团的pK_a进行调控. 纳米孔表面的胺基和巯基使得孔内溶液维持中性, 而羧基则使孔内溶液呈酸性, 且孔内pH值与对应官能团的pK_a值相近. 除硅基材料外, 氧化铝材料的孔内pH值也与其表面改性状态相关, 如原始γ-Al_2O_3的孔内pH较高, 而经F^-或SO_4^{2-}改性后降低[14].

其次, 表面功能基团在界面微环境中解离后, 通过静电相互作用吸引反离子、排斥同号离子, 形成电势梯度和相应的双电层结构, 从而改变界面附近离子的浓度分布. 例如, 二氧化硅表面的硅羟基在溶液pH高于其等电点时发生去质子化反应, 使材料表面带负电; 这种负电表面会通过静电作用选择性吸引H^+等阳离子, 同时排斥阴离子, 从而降低界面pH[82,83].

表面功能基团还可通过改变水结构和介电性质等

间接影响质子活度. 在亲水性界面体系中, 以羟基化二氧化硅为例, 其表面硅醇基团依据氧原子相对位置分为内向羟基与外向羟基. 水分子可以同时作为氢键的供体和受体与表面发生作用, 使其构型更为复杂多样, 且该行为与表面羟基密度有关[84]. 而水镁石表面仅存在单一功能基团Mg_3OH, 该基团可同时作为良好的氢键供体和受体, 诱导第一层水分子形成两种稳定取向模式[85]. 对于疏水性表面, 水分子与界面的直接氢键作用被极大削弱, 导致界面氢键网络部分断裂、水密度下降及介电常数降低[86,87].

2.4.3 溶液离子种类及强度

离子种类对界面pH的影响与其特异性吸附、水化能力及极化率等固有属性相关. 例如, 微量Ca^{2+}或Mg^{2+}可使磷脂双分子层界面pH升高1.5个单位[88]. 对于碱金属阳离子, 其水化能力遵循$Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$的顺序, 强水化离子(如Li^+)倾向于形成厚且富水的界面层, 进而通过改变水结构影响界面pH值[89].

离子强度主要通过改变德拜长度影响双电层的厚度与重叠程度, 如式(8). 低离子强度下德拜长度较长, 双电层在限域空间内的重叠效应更强, 导致界面pH偏离体相值的幅度增大; 反之, 高离子强度会屏蔽静电作用, 压缩双电层, 从而减弱pH偏移. 例如, 在纳米通道中, 低离子强度下可观察到约1个pH单位的偏移, 而高离子强度下偏移量降至约0.1个单位[15].

3 界面pH分析方法

3.1 分析原理

目前, 已报道的各类界面pH分析方法通常遵循“探针选择-信号校准-环境校正及界面pH反演”的研究思路, 即以pH敏感探针的可逆质子化和去质子化过程为核心, 将界面区域难以直接测定的质子活度转化为可由现代分析仪器定量采集的物理信号(S), 通过构建信号与质子活度之间的函数关系, 实现界面pH值的反演, 即:

$$\mathrm{pH}=f(S) \tag{11}$$

3.1.1 选取pH敏感探针

pH敏感探针是实现界面质子活度信号响应的核心元件, 其关键特征为对质子活度具有稳定、可逆、灵敏且可定量的响应能力. 在一系列已知pH值的体相标准缓冲溶液中, 探针发生可逆质子化/去质子化过程, 其电子结构、振动模式、荷电状态及氧化还原电位等性质产生规律性变化, 并进一步转化为光学信号(拉曼、荧光、红外吸收)、磁共振信号(电子顺磁共振、核磁共振)以及电化学信号(电位、电流)等物理信号.

常见pH敏感探针如表1所示, 主要分为外源性与内源性两类: 外源性探针包括有机分子、氮氧自由基等, 内源性探针包括HCO_3^-/CO_3^{2-}、$H_3PO_4/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$等缓冲酸碱对. 此外, 氧化物电极等固态结构表面可通过质子耦合电荷转移过程实现pH响应.

3.1.2 信号校准

探针的合理选择为界面pH分析提供了可靠的信号来源, 而信号校准则在探针响应信号与质子活度之间建立了明确的定量关联. 具体而言, 需在恒定离子强度、温度、介电环境等条件下采集探针响应信号, 通过线性或非线性拟合构建信号参数与pH的校准曲线, 且需保证校准曲线具备良好的响应灵敏度与重现性, 为后续实际体系的pH测定提供可靠参照. 根据信号的不同处理方式, 界面pH的校准方法可分为基于光谱/波谱信号的校准方法和基于电化学响应的校准方法两大类.

(1) 基于光谱/波谱信号的pH校准方法

光谱/波谱法包括拉曼光谱法、荧光光谱法、红外光谱法、电子顺磁共振波谱法、核磁共振波谱法等方法. 对于典型的单质子探针, 其质子化-去质子化可逆平衡反应可表示为

$$\mathrm{HA} \leftrightarrow \mathrm{H^+}+\mathrm{A^-} \tag{12}$$

式中, A^-为HA的去质子化形态. pH可基于亨德森-哈塞尔巴尔赫(Henderson-Hasselbalch, H-H)方程推算:

$$\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_a+\lg\frac{a_{A^-}}{a_{HA}} \tag{13}$$

式中, a_{A^-}和a_{HA}分别为去质子化态与质子化态的活度. 在稀溶液/理想条件下可用探针质子化态与去质子化态的浓度比代替活度比进行计算.

实验观测到的信号强度S通常为HA与A^-对应信号强度的摩尔分数加权平均值, 具体关系如下:

$$S=S_{HA}a_{HA}+S_{A^-}a_{A^-} \tag{14}$$

式中, S_{HA}和S_{A^-}分别为HA与A^-对应的信号强度; α_{HA}

表 1 pH敏感探针类型及响应范围

Table 1 Types and response ranges of pH-sensitive probes

方法	常见探针	pH响应范围	参考文献
拉曼光谱法	4-巯基苯甲酸(4-MBA)	2.0–10.0	[90]
		4.0–10.0	[91]
	4-巯基吡啶(4-MPy)	4.6–8.4	[92]
		4.0–8.5	[93]
	4-氨基苯硫酚(4-ATP)	1.0–7.0	[94]
	2-氨基苯硫醇(2-ABT)	3.0–8.0	[95]
荧光光谱法	荧光素	4.0–9.0	[96]
	SNARF-1	6.5–9.3	[1]
	罗丹明类衍生物	RHO-FLU: 4.0–8.0 RHO-CYA: 1.2–4.0 RHO-NBD: 2.1–7.7 RHO-BIM: 4.5–6.5 RHO-HCY: 4.1–7.4	[97]
红外光谱法	磷酸体系($H_3PO_4/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$)	5.0–13.0	[30]
	碳酸体系(HCO_3^-/CO_3^{2-})	7.0–13.0	
EPR	4-氨基-2,2,5,5-四甲基-3-咪唑啉-1-氧基(ATI)	5.0–8.0	[12]
	4-(二甲氨基)-2-乙基-5,5-二甲基-2-(吡啶-4-基)-2,5-二氢-1*H*-咪唑-1-氧基	2.0–6.0	
核磁共振波谱法(NMR)	三氟丙氨酸	3.5–7.0	[98]
	2-甲氧基吡嗪(MOP)	pH < 2.5	[99]
	吗啉胍(moroxydine, K_2)	2.4–3.2	
	4-羟基吡啶(OHP, K_2)	2.3–4.8	
	咪唑(imidazole)	5.5–8.9	
	二乙醇胺(DEA)	7.7–10.8	
	4,6-二羟基嘧啶(DOHP, K_1)	10.5–12.8	
	吗啉胍(moroxydine, K_1)	pH > 12.2	
	超极化^{89}YDOTP	5.0–9.0	[100]
电化学法	氧化铱(IrO_x)	2.5–12.5	[26]
	4-硝基苯硫酚(4-NTP)	1.0–12.0	[101,102]

和a_{A^-}分别是HA与A^-所占的摩尔分数.

当实验测得S后, 可代入式(15):

$$\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_\mathrm{a}+\lg\frac{a_{A^-}}{a_{HA}}=\mathrm{p}K_\mathrm{a}+\lg\frac{S-S_{HA}}{S_{A^-}-S} \tag{15}$$

为提高界面pH分析的准确性与再现性, 常引入内标比值法, 即采用对pH不敏感的信号作为参比, 将敏感信号与内标信号归一化后建立校准关系, 其表达式通常为

$$\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_\mathrm{a}+\lg\frac{R-R_{acid}}{R_{base}-R} \tag{16}$$

式中, R为所测信号强度比; R_{acid}和R_{base}分别对应探针完全质子化与完全去质子化状态下的信号比率值.

(2) 基于电化学响应的pH校准方法

与多数光谱/波谱法需通过监测酸碱对物种的光谱信号间接推算pH不同, 电化学方法的核心在于利用对质子活度敏感的电极反应, 将界面质子活度直接转换为电位或电流信号, 从而实现界面pH的原位表征.

在电位型测量中, 电极电位与质子活度遵循能斯特方程, 通过测定不同pH下指示电极(如金属氧化物IrO_2或聚合物薄膜电极)相对于参比电极的开路电位, 即可建立电位与pH的线性校准关系. 对于界面上质子参与的可逆电极反应, 其通式可表示为

$$Ox+mH^{+}+ne^{-} \leftrightarrow Red \tag{17}$$

式中, Ox为氧化态物质; Red为还原态物质; m为参与电极反应的质子计量数; n为转移的电子数.

当电极反应达到电化学平衡时, 电极电位与质子活度之间满足能斯特方程:

$$E=E^{\circ}-\frac{RT}{n\mathrm{F}}\ln\frac{a_{\mathrm{Red}}}{a_{\mathrm{Ox}}\cdot a_{\mathrm{H}^{+}}{}^{m}} \tag{18}$$

式中, E°为标准状态下的电极电势. 当反应体系温度为298.15 K时, 该方程可简化为

$$E=E^{\circ}-\frac{0.0592m}{n}\mathrm{pH} \tag{19}$$

由此, 可通过在实际测量体系中测得的电极电位直接计算出pH.

电流型测量则主要基于两类原理: 一是伏安型传感器, 利用如4-羟氨基苯硫酚/4-亚硝基苯硫酚(4-HATP/4-NSTP)等氧化还原对的标准电位(通常用循环伏安图中的峰电位表示)随pH的能斯特偏移, 通过校准建立峰电位和pH的校准曲线, 再根据实验测得的峰电位移动量来计算出pH; 二是传质限制型传感器, 通过测量对H^{+}或OH^{-}浓度敏感的电极反应(如氢的氧化/析出)的极限扩散电流, 其与界面处H^{+}或OH^{-}浓度成正比, 进而推算出pH, 该法常见于旋转环盘电极等具有明确传质条件的体系.

综上, 光谱/波谱法与电化学法分别基于质子化平衡与能斯特响应实现信号校准, 二者通过不同物理机制将界面微环境质子活度转化为可定量检测的信号. 各类界面pH分析方法的常用校准公式汇总于表2.

3.1.3　环境校正与界面pH反演

在界面体系中, 局部电场、介电环境、空间位阻及分子相互作用等均可能显著偏离体相条件, 进而改变探针的质子转移平衡, 导致其表观解离常数$pK_{a,app}$发生偏移[17,123~126], 可表示为

$$pK_{a,app}=pK_{a,bulk}+\Delta pK_{a} \tag{20}$$

其中, ΔpK_{a}源于界面微环境对反应物、产物及过渡态的溶剂化能、静电势能、分子间相互作用(如氢键)和非共价相互作用的影响, 具体可由探针从体相转移至界面时所产生的吉布斯自由能变化(pK_{a}^{ch})以及由局部电势Ψ贡献的ΔpK_{a}^{el}共同构成[12,116]:

$$\Delta pK_{a}=\Delta pK_{a}^{ch}+\Delta pK_{a}^{el} \tag{21}$$

其中ΔpK_{a}^{el}由下式表示:

$$\Delta pK_{a}^{el}=\frac{-F\psi}{\ln10\cdot RT} \tag{22}$$

表 2　各类界面pH分析方法校准公式汇总

Table 2　Summary of calibration formulas for various interfacial pH analysis methods

方法	测量物理信号S	pH校准公式	适用范围	参考文献
拉曼光谱法	特征振动峰强度比(R)	$\mathrm{pH}=pK_{a}+\log\frac{R-R_{\mathrm{acid}}}{R_{\mathrm{base}}-R}$	细胞内、气溶胶液滴、界面、二氧化硅孔道	[16,92,103–108]
荧光光谱法	双发射峰强度比(R)	$\mathrm{pH}=pK_{a}+\log\frac{R-R_{\mathrm{min}}}{R_{\mathrm{max}}-R}$	生物体系限域空间	[109–113]
红外光谱法	特征红外吸收峰面积比	$\mathrm{pH}=pK_{a}+\log\frac{I_{A^-}}{I_{HA}}$	电极表面	[7,32,46,114,115]
EPR	氮超精细耦合常数(a_N)	快速运动条件下: $a_N=\frac{a_{HA}+a_{A^-}10^{(\mathrm{pH}-pK_a)}}{1+10^{(\mathrm{pH}-pK_a)}}$, $\mathrm{pH}=pK_{a}+\log\frac{a_N-a_{HA}}{a_{A^-}-a_N}$	纳米多孔材料内(氧化铝、二氧化硅、分子筛等)	[12,82,116,117]
NMR	化学位移δ	快速交换条件下: $\delta=\frac{\delta_{HA}+\delta_{A^-}\times10^{\mathrm{pH}-pK_a}}{1+10^{\mathrm{pH}-pK_a}}$, $\mathrm{pH}=pK_{a}+\log\frac{\delta-\delta_{HA}}{\delta_{A^-}-\delta}$	细胞内、电催化电极表面	[118–121]
电化学	电位/电流	$E=E^{\circ}-\frac{0.0592m}{n}\mathrm{pH}$	电极表面	[122]

例如, 4-MBA分子的p*K*a在体相中为4.2, 而在金纳米颗粒界面上时偏移至5.6[127]; 甲酸和乙酸在纳米限域下pK_a提高[123], 这一现象归因于纳米限域溶液中介电响应减弱, 导致电荷屏蔽减少, 纳米孔内质子浓度升高, 从而使平衡向质子化形式偏移.

目前, 学界普遍认可微环境中探针的pK_a会发生偏移, 但不同研究对其校正的实践深度存在显著差异. 部分研究将界面视为体相溶液的简单延伸, 直接采用探针分子在体相溶液中的本征pK_a值或校准曲线来解读其在界面处的信号响应. 这可能会将界面极性或静电效应等导致的pK_a变化误判为pH变化, 进而引入明显系统误差, 严重影响界面pH测量的准确性. 而部分较为严谨的定量研究将pK_a校正视为核心步骤, 通过在探针最终所处的特定界面上进行原位滴定, 以建立专属校准曲线并确定p$K_{a,app}$, 从而获取真实局部质子活度.

综上所述, 各类界面pH分析方法虽依据不同物理机制, 但均遵循统一的研究思路实现界面pH的定量分析, 为界面质子活度的表征提供了系统、可靠的理论与方法支撑.

3.2 分析方法

本章将分别针对拉曼光谱法、荧光光谱法、红外光谱法、EPR、NMR及电化学法等常用分析方法, 系统阐述其原理, 分析各方法的优势与局限性(表3和4), 并结合相关研究实例说明其在不同界面体系中的应用情况, 为界面pH测量方法的选择与优化提供参考.

3.2.1 拉曼光谱法

拉曼光谱的核心原理为入射单色光的光子与物质分子发生非弹性散射, 二者间发生能量交换, 使散射光子与入射光子产生微小能量差, 该能量差以波数形式表示为拉曼位移. 拉曼位移可特征性表征分子振动模式, 进而实现对物质分子结构、组成及微观环境的定性与定量分析[128,129]. 在不同pH条件下, pH探针分子结构发生改变[130], 进而导致其拉曼特征峰的强度、峰位或峰宽等光谱参数呈现规律性变化, 其中, 通常通过构建特征峰信号强度比和pH的校准曲线分析界面pH[131].

采用拉曼光谱法分析界面pH的关键挑战在于信号强度弱, 空间分辨率不足. 常规拉曼散射的散射截面极小, 通常每10^6~10^8个入射光子中仅有一个光子发生散射[132], 难以满足低浓度体系或界面微环境分析的需求. 为提高检测灵敏度, 研究者已发展出多种拉曼信号增强策略, 主要包括基于贵金属纳米结构局域表面等离子体共振(LSPR)效应的增强技术、基于非线性光学原理的增强技术以及利用分子电子共振效应的增强技术.

(1) 基于局域表面等离子体共振效应的光谱技术

在各类拉曼信号增强策略中, 基于贵金属纳米结构LSPR效应的增强技术应用最为广泛, 包括表面增强拉曼光谱(SERS)[133,134]、尖端增强拉曼光谱(TERS)[1,135~137]以及壳层隔离纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)[138,139], 可将拉曼信号增强10^6~10^{14}倍[140], 具备超高灵敏度、表面特异性以及高时空分辨率. 其增强机制主要分为电磁增强[141,142]和化学增强[143,144]. 其中电磁增强为主要机制, 增强因子可达10^8~10^{11}[145~148], 主要与SERS活性基底的性质和形态有关, 如金属纳米结构的几何形状(包括纳米间隙、尺寸、形状等)[149]. 当入射光照射到尺寸远小于波长的贵金属(Au、Ag、Cu)纳米结构时, 会激发LSPR效应, 在纳米结构周围(如尖端、间隙等)产生电磁场高度集中且增强的区域, 即“热点”, 进而显著增强吸附于该区域物质的拉曼散射强度[150]. 化学增强通常由电荷转移机制解释[141,151,152], 一般可将拉曼信号增强10^2~10^3倍[148], 主要与探针分子的几何结构、电子结构以及与基底的相互作用相关[149].

①表面增强拉曼光谱

SERS使用pH敏感分子对活性基底进行表面功能化来实现信号增强. SERS活性基底以金、银、铜等贵金属纳米材料为主. 其中, 银基底具有最强的拉曼增强效果, 金基底则在空气中展现出优异的长期化学稳定性, 铜基底因自身LSPR效应较弱, 其SERS增强因子仅为10^3~10^7[153,154], 显著低于金(10^4~10^9)和银(10^6~10^{14})基底[154,155].

pH敏感分子通常是含羧基、氨基等基团的弱酸分子, 主要包括4-巯基苯甲酸[113,156]、4-巯基吡啶、2-氨基苯硫醇及4-氨基苯硫酚[94]等, 其分子结构如图3所示. 为进一步优化探针性能, 研究者设计并合成了含双羧基的2,5-二巯基对苯二甲酸(2,5-DMTA), 其相较于4-MBA具备更高的检测精度(相对标准偏差RSD < 5%)与更宽的酸性适用范围(pH 0~7)[157]. 此外, 可通过共溶剂(水和乙醇)来控制纳米粒子聚集[158]和溴离子静电

表 3　pH分析方法对比

Table 3　Comparison of pH analysis methods

方法类别	具体技术	空间分辨率	时间分辨率	常用体系/界面类型	核心优势	主要局限性
拉曼光谱法	SERS	数百纳米	毫秒级	细胞、单颗粒气溶胶、固液界面(如介孔二氧化硅)、电极/电解质界面等	灵敏度高; 表面特异性好; 适用于细胞、气溶胶等复杂体系	信号重现性差, 依赖“热点”随机分布
	TERS	~10 nm级(常规), Å级(UHV/低温)	毫秒至秒级	简单缓冲体系、模型表面	突破光学衍射极限, 空间分辨率极高; 可实现单分子水平探测	针尖-样品间隙控制难, 信号不稳; 适用体系有限; 仪器昂贵, 操作复杂
	SRS	横向~350 nm, 轴向~1.1 μm (近红外激发)	毫秒至秒级	细胞、微滴、气溶胶、电极/电解质界面	信号强; 无需贵金属基底, 干扰少; 具备天然三维成像能力	需高性能非线性激光系统, 仪器成本高且操作复杂
荧光光谱法		~20–60 nm (结合STED超分辨); ~250 nm (常规共聚焦显微镜衍射极限)	毫秒级	细胞及细胞器、功能化玻璃/硅胶表面、云母/二氧化硅限域空间、电极/电解质界面等	可实现高空间分辨成像与动态追踪; 技术成熟; 适用于生物体系	易光漂白; 受自体荧光和背景干扰
红外光谱法	ATR-SEIRAS	无横向空间分辨率, 探测深度~5–10 nm	秒级	电催化界面	贴近界面; 原位、无探针干扰; 校准范围宽(pH 1–13)	依赖红外活性缓冲对; 薄膜制备要求高, 影响信号均一性
EPR		毫米级	毫秒级, 脉冲EPR至微秒级	多孔材料内部(介孔分子筛、阳极氧化铝、石墨氧化物等)	适用于不透明、浑浊体系; 可同时获取局部静电势、极性等参数	空间分辨率低; 需自旋探针
NMR		微米级	秒至小时级	细胞、反胶束、电极/电解质界面等	适用于复杂、不透明体系; 可覆盖完整pH范围; 在极端pH下仍准确	固有灵敏度低, 需毫摩尔级探针浓度和长时间信号平均
电化学法	SECM	微米至纳米级	秒至分钟级	电催化、腐蚀、生物电化学界面	可实现空间分辨pH分布成像; 兼具电化学表征能力	探针会干扰微环境; 时间分辨率较低; 存在信号漂移、噪声增加及长期稳定性挑战
	RRDE	毫米级	毫秒级	理想对流条件下的模型电化学反应	具备严格理论模型与明确传质条件, 定量能力强	时空分辨率低; 依赖已知模型反应与理想对流条件, 难以应用于多孔电极、膜电极等复杂异相体系
	光谱-电化学联用	取决于所用光谱技术	受电化学过程与光谱采集速度共同制约	电极/电解质界面	可原位研究电位驱动的界面过程; 适配高电流密度、强电场等电化学环境	信号受pH、电位、电场、吸附等多因素耦合影响, 解析复杂; 装置集成与校准复杂

稳定pH探针质子态[159]等策略提高SERS分析的稳定性.

SERS已被应用于分析细胞[159~164]、单颗粒气溶胶[165]、介孔二氧化硅[16]等复杂微环境内pH. 在生物体系中, 将SERS探针功能化的纳米传感器靶向引入细胞内, 可实现细胞内pH动态变化的高时空分辨成像[159~163]; 将SERS探针修饰的金纳米颗粒负载在介孔二氧化硅孔内, 可实现限域孔道中pH值的探测(图4)[16]. 此外, 针对单颗粒气溶胶等气液界面, 可通过激光共聚焦拉曼显微镜与SERS探针联用实现粒径约20 μm的磷酸盐缓冲液滴内的pH分布表征[165].

SERS技术凭借单分子检测灵敏度及微米至数百纳米级的高空间分辨率[166], 已发展成为研究界面或限域pH的重要方法. 然而, 该技术的增强效果主要依赖“热点”, 其分布具有随机性与不均一性, 易导致同一基底不同位点、不同批次基底间的信号强度存在较大差异, 进而降低重现性. 此外, 胶体纳米颗粒易发生聚集现象与固体基底在复杂环境中可能出现的腐蚀或污染现象, 均会改变基底的增强性能并引入检测误差. 受电荷耦合器件(CCD)探测器读取速度的限制, SERS的时间分辨率通常为毫秒级, 而诸多关键界面基元反应的动力学时间尺度可达皮秒至飞秒量级, 这使得传统

表 4 部分体系中界面pH分析结果汇总

Table 4 Summary of interfacial pH values in some systems

体系	方法	界面pH	体相pH	实验条件	参考文献
气体扩散电极/KOH溶液	SERS	9.4	14	1 mol L^{-1} KOH、100% CO_2、1.1 V vs. NHE	[8]
		10.0	> 14	3 mol L^{-1} KOH、100% CO_2、1.1 V vs. NHE	
		9.5	14	1 mol L^{-1} KOH、33% CO_2 + Ar、1.1 V vs. NHE	
金纳米棒表面涂覆介孔二氧化硅	SERS	4.7–7.0	5–9	50 mmol L^{-1} PB + 1.4 mol L^{-1} NaCl	[16]
		4.7–7.2	5–9	50 mmol L^{-1}磷酸缓冲液	
单个气溶胶微滴内部	SERS	pH从中心到边缘单调降低, 表面更酸		–	[181]
磷酸盐缓冲液微滴核心	SERS	11.0 ± 0.49	7.4	–	[165]
金纳米棒表面涂覆介孔二氧化硅	SERS	6.0–8.0	4–10	胺基	[91]
		5.5–7.5	4–10	巯基	
		4.0–7.5	4–10	羧基	
100 nm的SiO_2纳米通道阵列/磷酸盐缓冲液(KCl调节离子强度)	荧光光谱法-SNARF®-1染料	6.4	7.4	3 mmol L^{-1} KCl	[15]
		7.3	7.4	150 mmol L^{-1} KCl	
	MIR-FTIR光谱法-荧光素染料	6.2	7.4	3 mmol L^{-1} KCl	
		6.8	7.4	5 mmol L^{-1} KCl	
		7.4	7.4	300 mmol L^{-1} KCl	
细胞与基底纳米间隙	激光扫描共聚焦荧光显微镜	7.1	7.4	2 h后的活牛软骨细胞	[213]
功能化的SNARF-介孔二氧化硅材料	荧光光谱法	ΔpH_{int} = 1.5	ΔpH_{bulk} = 6.0	–	[1]
三甲基铵修饰的介孔二氧化硅	荧光光谱法	ΔpH_{pore} = 1.8	ΔpH_{bulk} = 7.0	–	[80]
带负电磷脂膜界面	荧光光谱法	3.74	7.00	DMPG LUVs饱和链	[88]
		3.74	7.00	DOPG LUVs双不饱和链	
		3.78	7.00	POPG LUVs单不饱和链	
带电胶束界面到体相溶液之间	紫外光谱法结合H-H方程	5.6–4.5	3.6	界面pH为CTAC胶束距界面约0–10 Å处	[214]
铜电极	SEIRAS	11.9	≈ 7	0.2 mol L^{-1}磷酸缓冲液、1.2 V vs. RHE	[46]
		11.0	≈ 7	0.5 mol L^{-1}磷酸缓冲液、1.2 V vs. RHE	
		10.9	≈ 7	1 mol L^{-1}磷酸缓冲液、1.2 V vs. RHE	
阳极氧化铝(AAO)纳米孔内	EPR	低于体相0.3 ± 0.1	6.0–8.0	孔径为(29 ± 3) nm	[12]
		低于体相0.6 ± 0.1	6.0–8.0	孔径为(18 ± 3) nm	
α-Al_2O_3	EPR	7.72	6.6	–	[215]
Al_2O_3-F^-		6.9	6.4	–	
Al_2O_3-SO_4^{2-}		4.9	3.8	–	
γ-Al_2O_3		7.16	> 7.3	–	
TiO_2-hydrogel		7	5.5	–	
BS-50 type SiO_2		7.5	5.7	–	
TiO_2-xerogel		7	6.1	–	
气体扩散电极	原位微区拉曼光谱	7.2	≈ 14	1 mol L^{-1} KOH溶液	[5]
镍电极/NaCl	铂/氢半微电极法	13.9	5.58	100 A m^{-2}	[216]
	锑半微电极法	10.3			
BS 4360 50D钢	内置微型玻璃电极和参比电极	10.5	6.0	NaCl溶液、−850 mV	[217]
铂电极	旋转圆盘电极	≈ 3	12.3	碱性甲酸盐	[21]
铂电极上高电流密度析氢反应界面	开路电位衰减瞬态法	≈ 12	6.8	0.1 mol L^{-1}磷酸钠缓冲液、−100 mA cm^{-2}	[3]

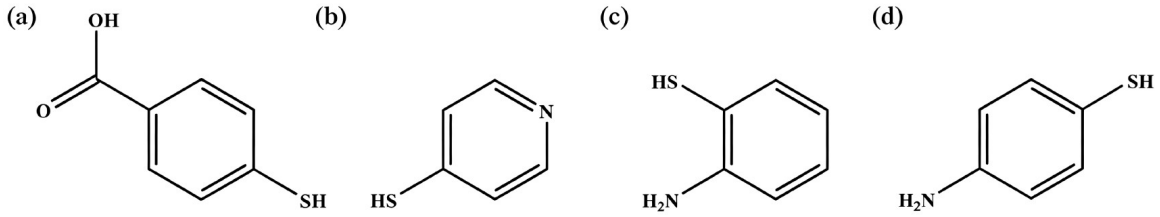


图 3　常见的SERS探针分子结构. (a) 4-MBA; (b) 4-MPy; (c) 2-ABT; (d) 4-ATP

Figure 3　Common structures of SERS probe molecules. (a) 4-MBA; (b) 4-MPy; (c) 2-ABT; (d) 4-ATP.

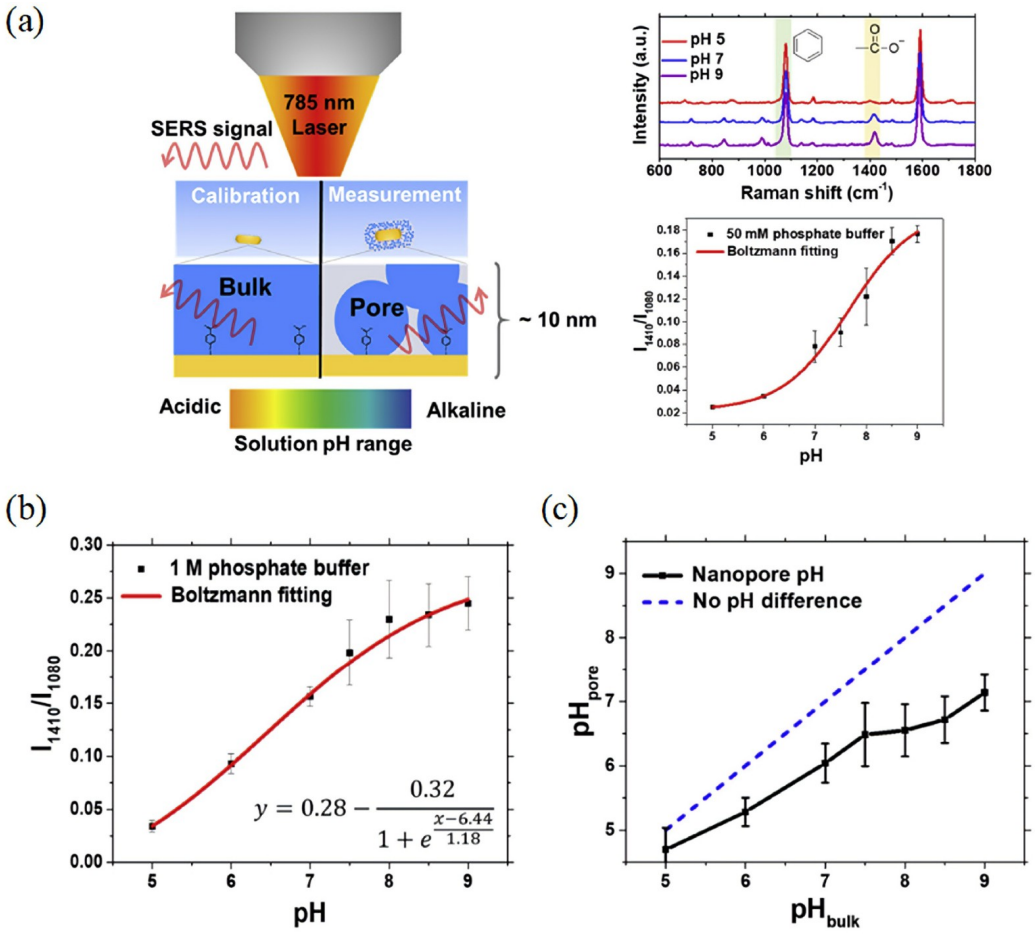


图 4　(网络版彩图) (a) 纳米传感器工作原理. *p*-MBA@AuNR分散于缓冲液构建校准曲线, 以1410 cm^{-1} (羧基拉伸, pH敏感)与1080 cm^{-1} (芳香环平行C–C伸缩, pH不敏感)拉曼峰强度比(I_{1410}/I_{1080})定量表征局部pH; *p*-MBA感测进入纳米孔硅层并接近AuNR表面以被探测的溶液; (b) 在1 mol L^{-1}磷酸盐缓冲液条件下, 使用S型Boltzmann方程获得峰强度比(I_{1410}/I_{1080})相对于本体溶液pH的校准曲线; (c) 在1 mol L^{-1}磷酸盐缓冲液条件下, 纳米孔内pH (pH_{pore})与本体溶液pH (pH_{bulk})的关系; 蓝色虚线为$pH_{pore} = pH_{bulk}$理论线, 误差条为8次独立测量的拉曼信号标准误差

Figure 4　(Color online) (a) Working principle of the nanosensor: *p*-MBA-functionalized AuNRs were dispersed in a buffer solution to establish a calibration curve. The local pH was quantitatively characterized by the intensity ratio of Raman peaks at 1410 cm^{-1} (carboxyl stretching, pH-sensitive) and 1080 cm^{-1} (aromatic ring parallel C–C stretching, pH-insensitive) (I_{1410}/I_{1080}). *p*-MBA sensed the solution that entered the nanoporous silicon layer and approached the AuNR surface for detection; (b) calibration curve of the peak intensity ratio (I_{1410}/I_{1080}) versus bulk solution pH in 1 mol L^{-1} phosphate buffer, fitted using the sigmoidal Boltzmann equation; (c) relationship between pH inside nanopores (pH_{pore}) and bulk solution pH (pH_{bulk}) in 1 mol L^{-1} phosphate buffer; the blue dashed line represents the theoretical line where $pH_{pore} = pH_{bulk}$, and error bars are the standard errors of Raman signals from 8 independent measurements.

SERS技术难以直接捕获此类快速微观过程.

②针尖增强拉曼光谱

TERS的信号增强机制与SERS一致, 包含电磁增强与化学增强两种途径[148]. 二者的核心差异在于"热点"的来源和数量. SERS的增强效应来源于基底上随机分布的纳米结构或纳米颗粒间隙, 其信号反映的是大量"热点"的平均效应; 而TERS的增强效应仅来源于扫描探针显微镜(SPM)针尖顶端的单一金属纳米结构, 探针与样品之间的相互作用范围仅限于纳米探针附近. 该特性赋予TERS极高的空间分辨率和灵敏度, 使其能实现极少数分子乃至单分子水平的化学信息探测.

传统TERS技术多应用于固体干样品的测量, 极少涉及溶液体系[167~171]. Pienpinijtham等[172]将pH敏感分子(4-MBA和4-ATP)化学键合到TERS针尖形成保护层, 并采用顶部照射共聚焦光路与非接触模式原子力显微镜(AFM), 成功克服了溶液中的光学干扰、反馈不稳和针尖污染难题, 在液体中实现了纳米级界面pH分布成像(图5).

TERS整合了拉曼光谱的化学信息解析能力、SERS的信号放大特性以及SPM的高空间分辨率[137,173~175], 成功突破了传统光学方法的衍射极限, 空间分辨率可达10 nm级[136,166], 超高真空(UHV)和低温条件下甚至可达到Å级[138]. 尽管如此, TERS在复杂环境下的实际应用仍存在诸多瓶颈: 针尖-样品间隙(通常< 1 nm)的精确控制难度大, 导致增强因子波动、信号重现性差; 适用体系有限, 目前该方法多应用于测量简单缓冲体系或模型表面, 在生物组织、强腐蚀介质

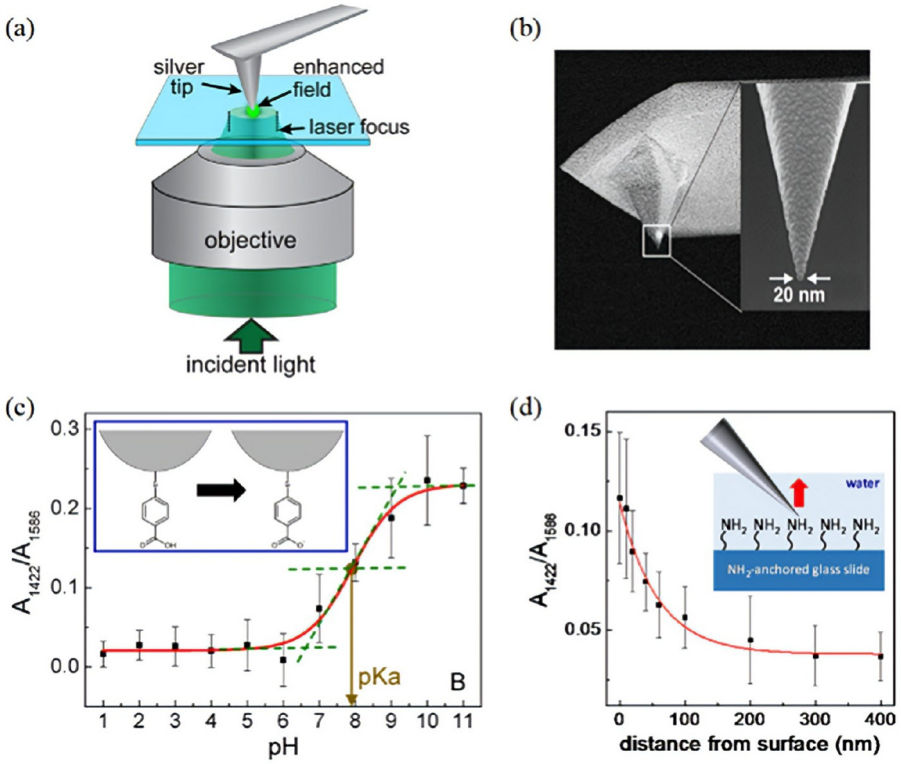


图 5 (网络版彩图) (a) 基于原子力显微镜的TERS检测系统示意图. 入射光经高数值孔径物镜聚焦, 在镀银探针尖端形成局域增强光源, 激发针尖下方微小区域的拉曼信号[148]; (b) 镀银AFM针尖SEM图, 经热蒸发镀银, 尖端尺寸约20 nm[148]; (c) *p*-MBA的1422与1586 cm^{-1}峰面积比随pH变化曲线, 插图为*p*-MBA分子结构变化[172]; (d) *p*-MBA修饰TERS探针的两峰面积比随与氨基修饰玻璃表面距离的变化曲线[172]

Figure 5 (Color online) (a) Scheme of the AFM-based TERS detection system; Incident light is focused by a high-numerical-aperture objective, generating a locally enhanced optical field at the apex of the silver-coated tip, which excites Raman signals from a tiny area beneath the tip [148]; (b) SEM image of the silver-coated AFM tip. The tip was silver-coated by thermal evaporation, with a tip size of approximately 20 nm [148]; (c) plot of the peak area ratio of *p*-MBA at 1422 and 1586 cm^{-1} versus pH. Inset: structural transformation of *p*-MBA molecules [172]; (d) dependence of the peak area ratio for the *p*-MBA-modified TERS tip on the distance from the amino-modified glass surface [172].

等真实复杂环境中的使用存在挑战; 技术复杂、成本高昂, 对仪器稳定性、针尖制备(要求高曲率、高增强因子)及操作环境(如激光聚焦、振动控制)要求严苛.

(2) 相干拉曼散射

相干拉曼散射(CRS)是一种基于分子振动相干激发的非线性光学技术, 主要包含相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)和受激拉曼散射(SRS)[176]. 由于非共振背景的存在, CARS光谱的光谱解析与图像解读更为复杂, 并降低了检测灵敏度. 为解决这一技术瓶颈, SRS显微镜被设计开发并逐步完善, 其原理是利用两束频率差与分子振动频率共振的激光(泵浦光和斯托克斯光)在焦点处发生受激能量转移, 产生并增强与目标分子浓度呈线性关系的信号(图6a)[177].

SRS具有天然三维切片能力, 可在光学衍射极限分辨率下获取样品内部化学组分的三维空间分布信息[178~180]. 目前该方法主要应用于气溶胶体系, 如张立武团队[181]将SRS显微镜与超疏水基底的密闭气室相结合, 对单个含硫酸盐悬浮微滴进行三维扫描. 他们通过逐点采集HSO_4^-与SO_4^{2-}的特征拉曼信号, 以溶剂水的信号作为空间内标, 校正液滴球形曲率及折射效应

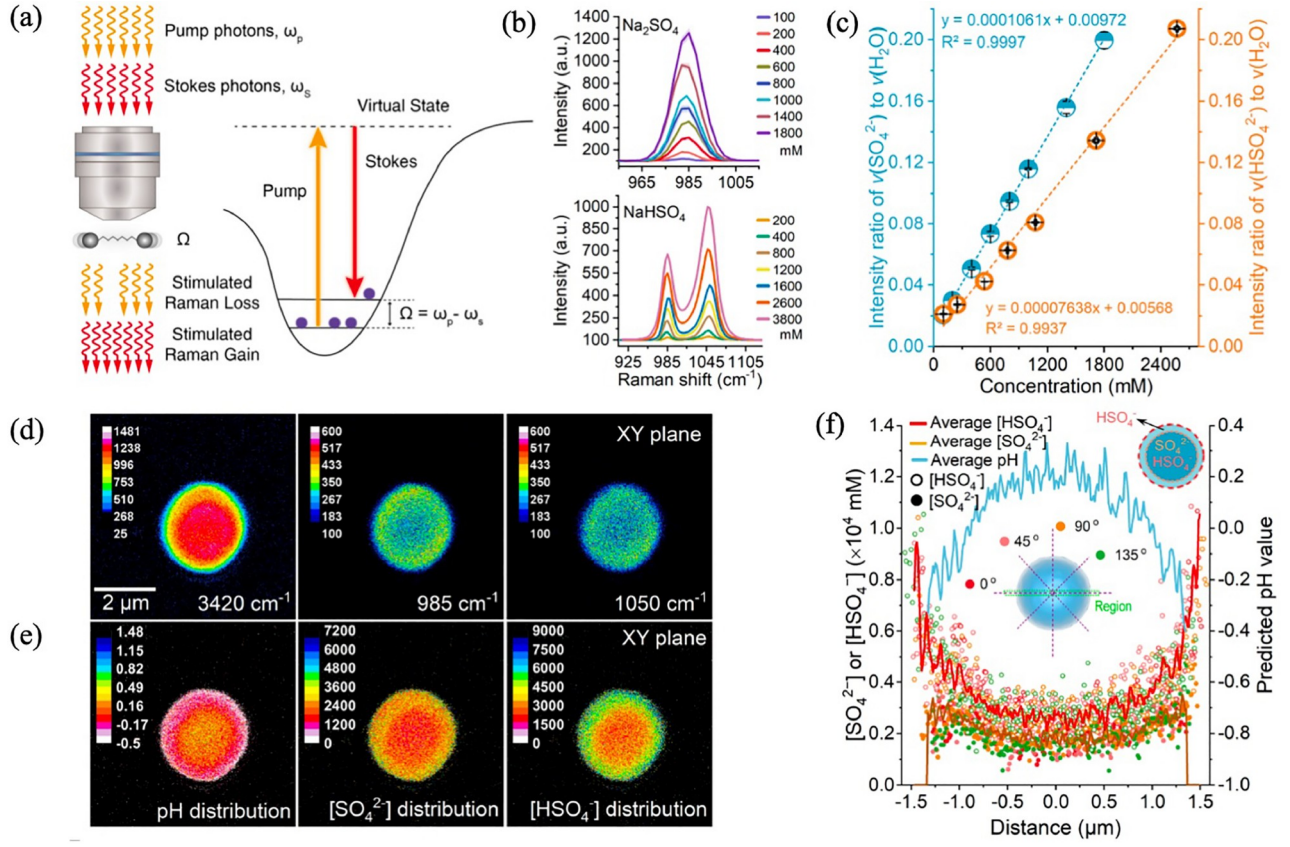


图 6　(网络版彩图)基于SRS显微术的微液滴离子分布与pH成像[181]. (a) SRS显微镜工作原理; (b) 硫酸钠(Na_2SO_4, 955~1015 cm^{-1})与硫酸氢钠($NaHSO_4$, 910~1130 cm^{-1})标准溶液中硫酸根相关物种的SRS光谱; (c) 上述Na_2SO_4与$NaHSO_4$溶液中水分子在3214~3584 cm^{-1}范围内的SRS光谱; 直径约2.9 μm微液滴在*XY*平面内SO_4^{2-}、HSO_4^-分布及pH二维成像: (d) 微液滴在3420 cm^{-1} (H_2O)、985 cm^{-1} (SO_4^{2-})和1050 cm^{-1} (HSO_4^-)拉曼位移处的SRS图像; (e) 微液滴内部pH、SO_4^{2-}浓度与HSO_4^-浓度的化学成像图; (f) 微液滴内SO_4^{2-}、HSO_4^-浓度及pH随距中心距离的变化曲线; 其中离子浓度由0°、45°、90°、135°四条径向剖面得到, 平均pH由绿色框内平行剖面得到, 插图为硫酸盐相关组分的分布与剖面曲线

Figure 6　(Color online) Ion distribution and pH imaging in microdroplets by SRS microscopy [181]. (a) Working principle of SRS microscopy; (b) SRS spectra of sulfate species in standard solutions of Na_2SO_4 (955–1015 cm^{-1}) and $NaHSO_4$ (910–1130 cm^{-1}); (c) SRS spectra of H_2O in the aforementioned Na_2SO_4 and $NaHSO_4$ solutions in the range of 3214–3584 cm^{-1}; two-dimensional distributions of SO_4^{2-}, HSO_4^-, and pH in the *XY* plane of a microdroplet ($d \approx 2.9$ μm): (d) SRS images of the microdroplet at Raman shifts of 3420 cm^{-1} (H_2O), 985 cm^{-1} (SO_4^{2-}), and 1050 cm^{-1} (HSO_4^-); (e) chemical imaging of pH, SO_4^{2-}, and HSO_4^- inside the microdroplet; (f) concentrations of SO_4^{2-}, HSO_4^-, and pH inside the microdroplet as a function of distance from the center. SO_4^{2-} and HSO_4^- were derived from four radial profiles (0°, 45°, 90°, and 135°), whereas the average pH was calculated from parallel profiles (green box); insets show the line profiles and distribution maps of (bi)sulfate.

引发的三维光学畸变, 最终成功实现不同尺寸(2.9和27 μm)单个微液滴内部三维pH分布的可视化(图6b~f). 针对固液界面, 因其非接触、免标记和具有三维化学成像能力的特性, 该方法也拥有巨大潜力.

SRS的独特优势在于无需依赖贵金属纳米增强基底, 可有效减少基底团聚等干扰带来的pH测量误差. 其次, SRS技术的信号强度更高, 较常规拉曼技术提高约10^3~10^8倍[178~180], 且响应速度更快, 可有效避免信号噪声及荧光背景的干扰, 提升检测的灵敏度与准确性. 另外, 该技术具备优异的空间分辨率, 采用近红外光(800和1040 nm)激发时, 典型横向分辨率约为350 nm, 轴向分辨率为1.1 μm[177]. 其局限性主要体现在: 探针分子的选择范围相对较窄, 需同时满足pH响应敏感性与SRS信号适配性; 技术门槛较高, 需依赖高性能的非线性激光系统与共聚焦扫描设备, 仪器成本昂贵且操作复杂.

(3) 基于共振效应的拉曼技术

共振拉曼散射产生的原理是当激光频率与分子的吸收频率匹配时, 分子会跃迁至寿命更长的实电子激发态, 而非普通拉曼中的"虚态". 这一过程延长了光子与分子的相互作用时间, 显著提升散射效率, 使信号强度较常规拉曼增强约10^6倍[182]. 其中, 偶氮增强拉曼散射(AERS)利用偶氮基作为共轭发色团, 通过其强π-π*跃迁将分子的吸收光谱红移至可见光区, 从而产生共振拉曼效应, 放大信号[183]. 当前, AERS已成功应用于活细胞溶酶体pH成像[184,185]以及金属纳米结构界面pH分析, 如纳米零价铁(nZVI)[186](图7). 例如, 高婷娟等[186]设计并合成了偶氮苯共轭型小分子pH探针, 将pH敏感基团(如吡啶基、羧基)、锚定基团与偶氮增强单元共价整合, 借助锚定基团将探针精准固定于界面. 当界面微环境pH变化时, 分子的偶氮相关特征峰(如N=N伸缩、苯环振动)的峰位、强度或峰强比发生定量变化, 结合校准曲线即可实现界面pH的原位定量检测.

AERS有效解决了传统共振拉曼探针存在的荧光干扰及频率不可调两大难题[183,184]. 具体而言, 偶氮基团的顺反异构特性可有效淬灭荧光背景, 大幅提高拉曼散射的信噪比; 通过改变振动单元类型(炔烃、腈基、硝基)或调控聚炔链长度, 可获得频率可调的强拉曼信号. 但该体系需匹配适宜的电子吸收带以实现共振增强, 分子设计仍存在一定局限.

3.2.2 荧光光谱法

荧光光谱法中, pH敏感荧光探针经特定波长激发后, 电子跃迁至激发态, 经辐射弛豫返回基态并发射荧光. 荧光探针通常由pH敏感基团和信号报告单元构成, 后者通常为具有荧光响应的共轭发色团, 其电子结构对pH敏感基团的质子化状态敏感, 可通过荧光强度、发射波长或寿命的变化将pH信息转换为可检测的光谱信号.

目前, 荧光光谱法已成功应用于多种界面与纳米限域体系的pH测量, 如细胞[187~189]、二氧化硅[34,190]、云母[190]、电极[191~197]等. 传统荧光共聚焦激光扫描显微镜技术能够实现亚微米级别的空间分辨率, Welch等[191]利用该技术结合比率式pH敏感染料(DHPDS)成功测量铜气体扩散电极(GDE)内部的pH分布(图8). 为提升空间分辨率, Hell等[187]将荧光法与STED超分辨显微镜结合, 实现了活细胞内细胞器pH的定量成像, 空间分辨率可达20~60 nm. 此外, 通过与表面力装置(SFA)联用, 可在精确调控界面(云母或二氧化硅)间距的同时, 原位测定限域溶液的荧光信号, 进而绘制界面pH随间距变化的曲线, 分辨率高达0.2 nm[190].

荧光光谱法可将化学信息转化为可视化光学图像, 具备三维成像与动态追踪能力, 但也存在明显局限: 荧光信号在持续光照下会发生不可逆的光化学降解(光漂白), 导致信号衰减; 易受样品自体荧光及背景干扰, 部分共存物质可猝灭荧光信号, 降低测量信噪比与准确性.

3.2.3 红外光谱法

红外光谱法, 尤其是衰减全反射-表面增强红外吸收光谱(ATR-SEIRAS), 具有原位、近界面探测及高灵敏度优势. 其作用机制主要分为两部分: (1) 衰减全反射模式使红外入射光在棱镜平面内侧发生全反射, 形成可穿透金属薄膜进入电解质的消逝波, 该消逝波强度随远离棱镜距离增长呈指数衰减, 且易被金属薄膜阻挡, 如铜膜体系中消逝波的穿透深度不超过50 nm[46], 可选择性探测电极/电解质界面区域, 有效排除本体溶液信号干扰. (2) 以沉积在棱镜表面上的金属薄膜(Ag、Au、Cu等)作为工作电极(图9a, b), 红外光束与其相互作用产生表面等离子体共振效应. 其诱导的局域增强电场作用范围极短, 可将界面5~10 nm范围内

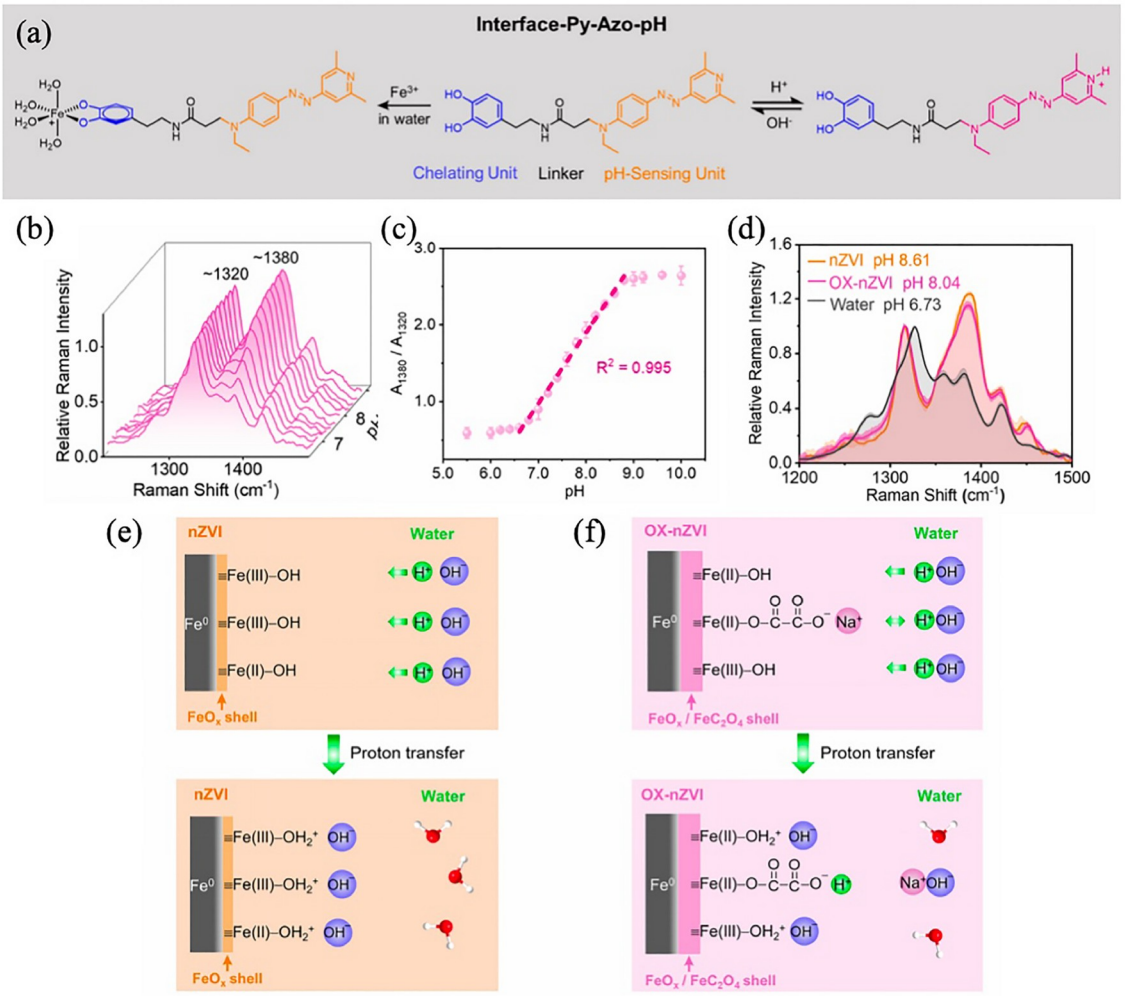


图 7　(网络版彩图)界面探针Py-Azo-pH的pH响应行为及固液界面质子转移机制研究[186]. (a) 界面-Py-Azo-pH与Fe^{3+}螯合及质子响应的反应示意图; (b) 不同pH条件下界面-Py-Azo-pH溶液的拉曼光谱; (c) 界面-Py-Azo-pH的拉曼峰面积比(A_{1380}/A_{1320})随pH的变化曲线; (d) 界面-Py-Azo-pH在nZVI与OX-nZVI表面吸附的平均拉曼光谱; (e, f) nZVI和OX-nZVI与水界面的质子转移机制示意图

Figure 7　(Color online) pH response of interfacial Py-Azo-pH probe and proton transfer at solid-liquid interfaces [186]. (a) Schematic illustration of the reaction between interfacial Py-Azo-pH probe with Fe^{3+} and its proton response; (b) Raman spectra of Interface-Py-Azo-pH solutions at different pH values (c) plot of the Raman peak area ratio (A_{1380}/A_{1320}) of interfacial Py-Azo-pH versus pH; (d) average Raman spectra of interfacial Py-Azo-pH probe adsorbed on nZVI and OX-nZVI in deionized water; (e, f) proposed mechanisms of proton transfer at nZVI/water and OX-nZVI/water interfaces.

的红外信号放大10^2~10^4倍[198~201], 显著提升信噪比. 该方法通过监测缓冲体系中的质子化和去质子化物种峰面积比, 表征界面pH变化(图9c~e)[30,202].

目前, ATR-SEIRAS已被用于研究多种电催化反应中的界面pH动态变化. 在铜电极上的硝酸盐还原反应中, 该方法测得反应初始阶段界面pH迅速从酸性(约pH 2)升高至近中性(约pH 7)[30]. 其次, 该方法也成功应用于二氧化碳还原反应的界面pH研究[31,32,114,115]. 例如, 通过与共聚焦激光扫描显微镜联用, 可实现不同空间尺度(10 nm的界面层与1 μm的扩散层)下pH变化的分析[31].

ATR-SEIRAS的核心优势在于等离子体共振效应将探测深度严格限制在距离金属表面约5~10 nm的范围内, 显著优于扫描电化学显微镜(通常> 100 nm)或旋转环盘电极(毫米级)等技术. 然而, 该方法依赖于溶液中存在具有红外活性的缓冲对, 无法直接应用于无缓冲或缓冲能力极弱的体系. 另外, 该方法依赖于高质量、稳定表面增强薄膜的制备, 薄膜的形貌、粗糙度

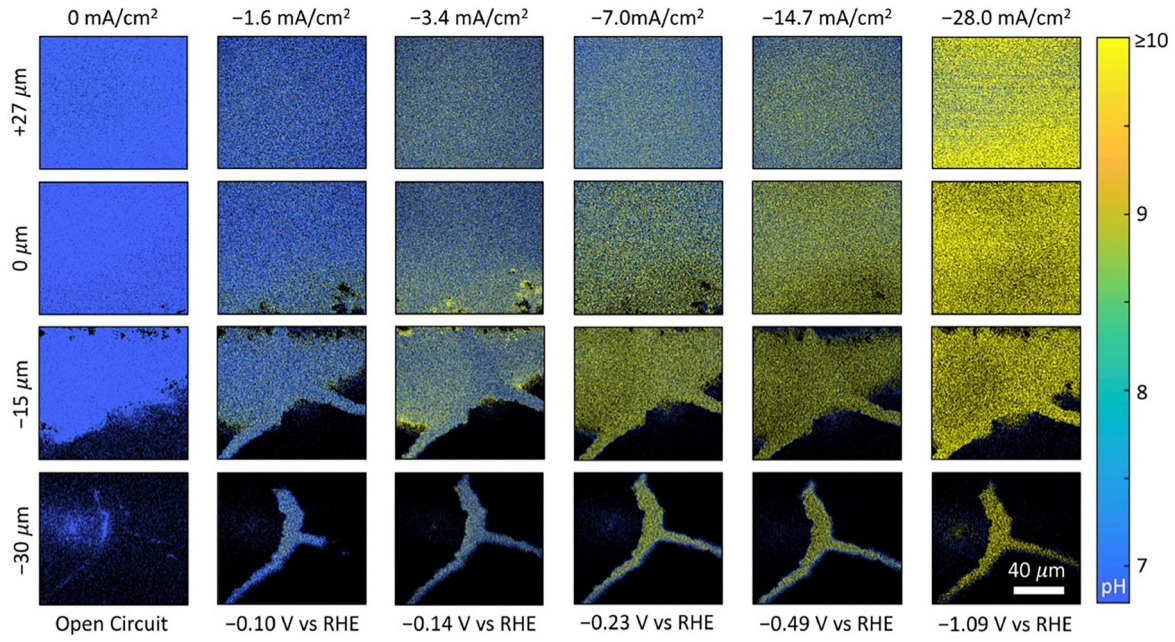


图 8 (网络版彩图)铜气体扩散电极上溶液pH的三维分布图[191]. 该图像在电极同一位置、不同高度和不同电流密度下获得; 从上到下各行分别对应电催化剂表面上方27 μm、表面0 μm、下方15 μm和下方30 μm. 从左到右各列分别对应速率为0 mA cm^{-2} (开路条件下无反应)、−1.6、−3.4、−14.7和−28.0 mA cm^{-2}; 所有图像采用相同的pH色彩刻度和比例尺

Figure 8 (Color online) Three-dimensional distribution map of solution pH on a copper gas diffusion electrode [191]. Images were acquired at the same position on the electrode, at different heights and under various current densities. From top to bottom, each row corresponds to 27 μm above the electrocatalyst surface, 0 μm at the surface, 15 μm below the surface, and 30 μm below the surface, respectively. From left to right, each column corresponds to current densities of 0 mA cm^{-2} (open-circuit condition with no reaction), −1.6, −3.4, −14.7, and −28.0 mA cm^{-2}, respectively. All images share the same pH color scale and color bar.

及其反应过程中的变化, 会影响表面增强因子的均一性与稳定性, 进而引入测量误差[46].

3.2.4 电子顺磁共振波谱法

EPR法的核心原理是具有未成对电子的顺磁性物质(如自旋探针、自由基)在外加磁场中发生能级分裂, 在特定频率的微波辐射下, 电子于不同能级间跃迁并吸收微波能量, 产生EPR信号. 常用pH探针包括亚硝基自由基(NRs)[12,82,116,203,204]与三芳基甲基自由基衍生物[205]. 以NRs为例, 当其在溶液中处于快速运动状态时, EPR谱通常表现为由超精细相互作用产生的三条等间距的窄线(图10a). 质子化会导致氮超精细分裂常数(a_N, 通常近似为EPR谱中低场与中心氮超精细线之间的距离)和各向同性g因子(g_{iso})发生显著变化[117]. 因此, a_N作为关键谱学参数会随溶液pH值的改变呈现规律性变化, 通过预先建立的$a_N = f$(pH)校准曲线, 即可实现对界面pH值的定量反演(图10b, c).

近年来, EPR已被广泛应用于多种多孔材料界面微环境pH的测定, 研究体系主要包括阳极氧化铝(AAO)[12,116]、介孔分子筛(MMS, 如C_{12}MCM-41、C_{16}MCM-41和SBA-15)[82]、石墨氧化物(GO)[203]等. 以SBA-15为例, 将样品浸渍于已知浓度的NRs溶液中, 使孔道被待测液充分填充, 通过X波段(~9.5 GHz)连续波EPR测试, 即可实现孔内平均pH的定量分析[82].

EPR用于微环境pH表征的核心优势在于其对不透明、浑浊体系具有良好适用性, 且在测定pH的同时, 可获取局部静电势、极性等微环境参数, 为相关研究提供更全面的环境信息. 但需注意的是, 传统EPR技术的空间分辨率仅为毫米级, 显著低于光学显微成像技术, 在一定程度上制约了其在高空间分辨需求场景下的应用拓展.

3.2.5 核磁共振波谱法

核磁共振技术的谱图信号参数可提供丰富的分子结构与定量信息: 化学位移由原子核周围电子云屏蔽效应决定, 可表征分子内官能团种类及构象差异; 信

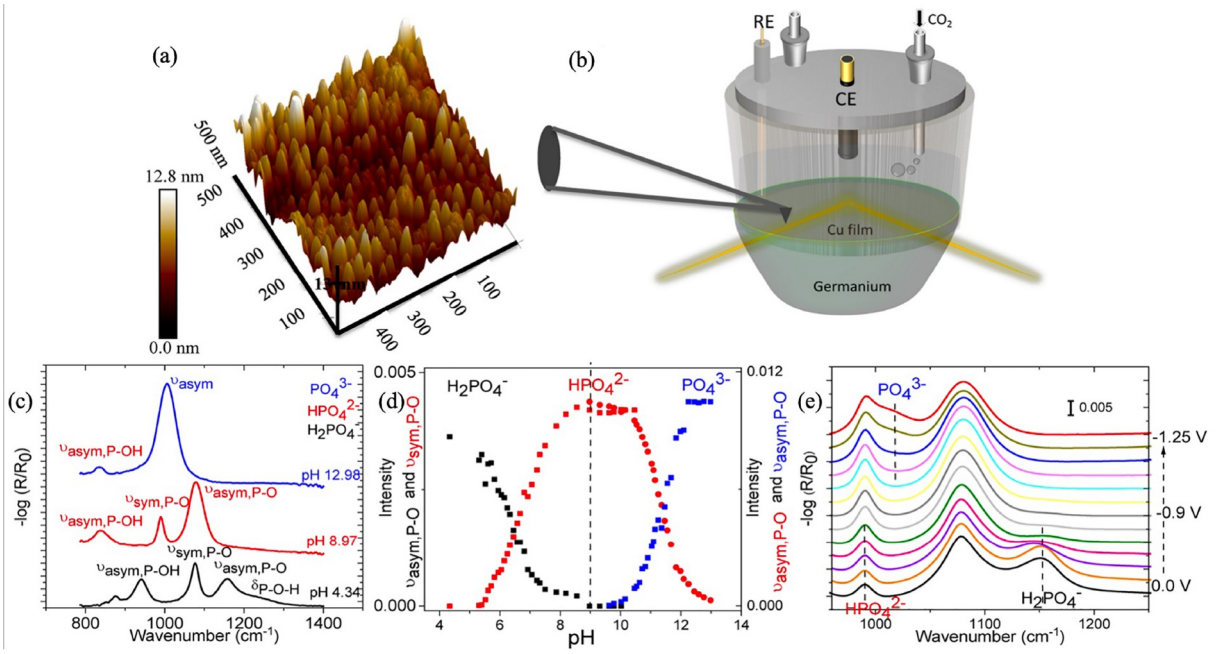


图 9　(网络版彩图)基于原位SEIRAS技术的电极表面磷酸盐物种分布与pH表征[46]. (a) 溅射在锗基底上的铜薄膜原子力显微镜图像; (b) 原位表面增强红外吸收光谱测试的光谱电化学池示意图; (c) 不同pH下磷酸盐溶液的SEIRA光谱及主要存在形态; (d) 由SEIRA吸收强度构建的磷酸盐组分分布; (e) 电极表面附近磷酸盐物种浓度随电位的变化

Figure 9　(Color online) Characterization of phosphate species distribution and pH at electrode surfaces using *in-situ* SEIRAS [46]. (a) AFM image of Cu film sputtered on Ge substrate; (b) scheme of the spectroelectrochemical cell employed for *in-situ* SEIRA measurements; (c) SEIRA spectra of phosphate solutions at different pH values, revealing the dominant phosphate species; (d) phosphate speciation equilibrium derived from SEIRA absorption intensities; (e) concentration of phosphate species near the electrode surface as a function of applied potential.

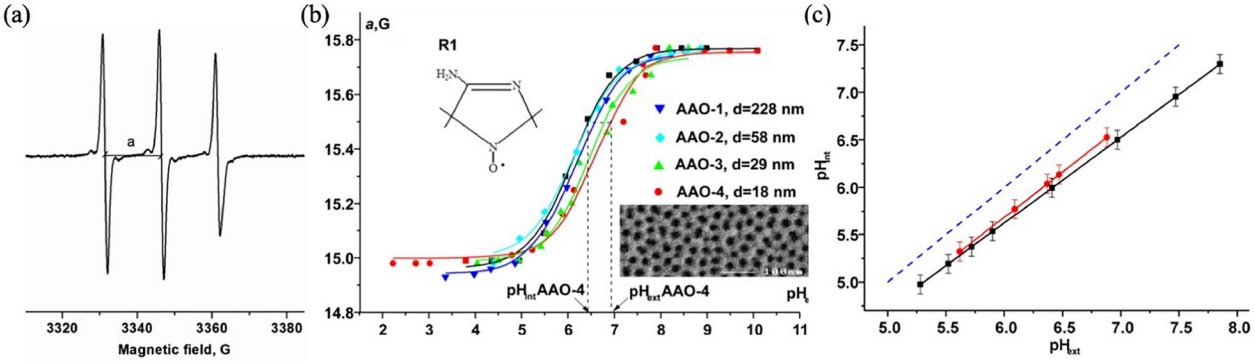


图 10　(网络版彩图)基于EPR技术的AAO纳米孔内限域环境pH表征[12]. (a) 室温下AAO-1纳米孔内R1水溶液的典型X波段EPR光谱, 外部pH为5.89, 实线为超精细分裂参数a的拟合结果; (b) 体相及不同AAO模板纳米孔内R1的EPR滴定曲线(a随外部pH的变化)及Henderson-Hasselbalch方程拟合结果; (c) AAO-3与AAO-4纳米孔内内部pH随外部pH的变化关系, 虚线为内部pH与外部pH相等的参考线

Figure 10　(Color online) *In-situ* pH characterization in confined AAO nanopores by EPR spectroscopy [12]. (a) Typical X-band EPR spectrum of R1 aqueous solution within AAO-1 channels at room temperature and an external pH of 5.89. The solid line corresponds to the hyperfine splitting parameter a, which is used to quantify the protonation state of the nitroxide radical; (b) experimental EPR titration curves $a = f(\mathrm{pH_{ext}})$ for R1 aqueous solution in bulk and within AAO-1, AAO-2, AAO-3, and AAO-4 nanopores, along with the best fits to the modified Henderson-Hasselbalch equation; (c) experimental plots of $\mathrm{pH_{int}}$ vs. $\mathrm{pH_{ext}}$ for AAO-3 and AAO-4 nanopores derived from EPR titration of R1. The dashed blue line represents the condition $\mathrm{pH_{int}} = \mathrm{pH_{ext}}$.

号强度与样品中相应原子核的数量成正比, 可用于定量分析分子中不同原子的组成比例及空间分布, 常用活性原子核包括^{1}H、^{13}C[120]、^{19}F[206,207]以及^{31}P. 因此, 若pH敏感分子的质子化态与去质子化态在NMR谱上

具有不同的特征化学位移, 即可获得界面微环境的pH值[99].

目前, NMR已发展成为界面pH分析的重要工具, 适用于复杂体系(如生物细胞[118,119]、电化学界面[120]、反胶束[41,208])的pH表征. 例如, Schatz等[120]利用^{13}C核磁共振技术来监测CO_2RR过程中HCO_3^-/CO_3^{2-}之间的平衡关系, 从而无需依赖电极的特性即可测定溶液的局部pH值. 除常见的原子核外, 超极化的^{89}Y配合物也可作为pH探针, 在生理pH区间内具有显著的化学位移变化, 展示了其在生物微环境中监测pH的潜力[100].

常规NMR缺乏空间分辨力, 检测结果仅反映探测区域的平均信息. 即使与磁共振成像技术联用, 其最佳分辨率仍远大于纳米界面特征尺度, 难以实现纳米尺度界面pH的直接成像. 另外, NMR固有灵敏度较低, 获取可靠信号通常需要毫摩尔级的探针浓度和长时间的信号平均[98]. 相较于光谱法, NMR更适用于原位研究不透明、复杂体系[121], 因此, 在未来具备向更多界面体系pH测量领域拓展的潜力.

3.2.6 电化学法

电化学法是较早发展的界面pH分析方法, 具有原位响应、界面兼容性强等优势, 已被广泛应用于电催化、腐蚀、生物电化学等领域. 依据检测原理与实现方式, 该方法又可分为扫描探针技术、旋转环盘电极以及光谱与电化学联用技术.

SPM技术通过将微型化的pH敏感电极(超微电极/纳米电极)放置在待测界面处, 进而测量局域电化学信号, 实现局部pH的高分辨率检测, 其分辨率主要受限于探针尖端的尺寸和几何形状. SPM技术主要包含扫描电化学显微镜、扫描离子电导显微镜(SICM)、扫描离子选择电极(SIET)等, 其中SECM在电化学局部pH测量中的应用最为广泛. SECM通常以微米或纳米级电极探针为pH传感元件, 可通过电位法检测电极探针(如Au、Pt、IrO_x、聚苯胺薄膜电极)的开路电位变化[23], 如Santana Santos等[209]使用Au/IrO_2探针来检测硝酸盐还原过程中铜表面的pH值; 也可通过伏安法监测探针表面修饰的pH敏感氧化还原对的信号变化, 其空间分辨率可达微米至纳米级别[101]. 例如, Monteiro等[210]开发的基于4-HATP/4-NSTP功能化的金超微电极的pH探针, 通过测量该氧化还原对在循环伏安曲线中的峰电位随pH的能斯特位移(约57 mV/pH)实现对电极表面局部pH的高灵敏度、高时空分辨率且抗干扰的原位测量.

SPM的核心优势是可实现界面pH的三维空间分辨分布表征, 但其局限性在于探针的存在会产生物理阻挡和干扰局部的扩散场, 可能导致测得的pH值偏离真实值, 需要减小探针尺寸以降低干扰; 探针的微型化发展会伴随信号漂移、噪声增加及长期稳定性的挑战; 时间分辨率受限于传感器本身的响应速度和数据采集模式, 通常为秒至分钟级, 难以捕捉毫秒以下的快速瞬态过程. 第二类是基于RRDE的检测方法, 该技术通过流体动力学控制传质实现界面pH测量, 其核心原理是以环形电极为pH传感单元, 实时监测盘电极反应产生并扩散至环电极的H^+/OH^-. 该方法的检测方式与SPM技术相似, 即通过电位法和伏安法测量界面pH. 其突出优势在于可以在明确的质量传输条件下进行局部pH测量而不扰动界面反应, 且具备严格的理论模型与优异的定量能力, 可建立电流、转速与pH之间的精确数学关系. 然而, 该方法缺乏空间分辨率, 检测结果仅为电极扩散层内的平均pH值, 无法揭示表面的pH分布异质性, 且其时间分辨率受限于环上pH传感单元本身的响应速度, 通常为秒级. 同时, 其应用严重依赖已知模型反应与理想对流条件, 难以应用于多孔电极、膜电极等复杂异相体系.

第三类为光谱与电化学的联用技术, 主要包括电化学SERS (EC-SERS)技术、SERS-SECM、RDE-SERS等. 该类技术可通过电极电位主动调控, 利用探针的光谱信号变化, 实现电位驱动反应中界面pH的原位监测[211,212], 适配高电流密度、强电场等电化学环境. 但该技术存在明显局限: 光谱信号受pH、电位、界面电场、吸附构型等多因素影响, 解析复杂度显著高于单一光谱技术; 时间分辨率受电化学过程制约, 显著低于光谱法; 性能依赖特定电极与增强基底, 对材料与体系的普适性低于纯光谱法; 此外, 联用装置集成度低、校准流程复杂、成本高, 且对实验操作要求较高.

综上, 电化学方法测量界面pH的核心优势在于其直接的电信号响应, 通常无需引入外源光学探针或依赖特定振动活性物种, 且抗环境干扰能力相对突出, 可在浑浊、有色、高散射或高盐体系中稳定测量. 然而, 该方法存在一定局限性, 包括探针本身会屏蔽和

扰动局部扩散场, 导致其在样品结构复杂脆弱(如活体生物体系)及纳米限域等体系中的应用受限; 电极易受温度、离子强度、氧化还原物质及表面污染干扰, 存在电位漂移与老化问题, 长期稳定性依赖频繁校准, 在极端 pH中易出现测量偏差, 如基于IrO_x的电位型传感器在极端pH或存在特定吸附物种/气体的电解液中, 可能发生溶解、钝化或信号干扰, 影响测定的稳定性和准确性; 技术门槛更高, 涉及复杂的探针制备与精密距离控制; 难以兼顾时间分辨率与空间分辨率, 高空间成像模式通常会牺牲对毫秒级瞬态过程的捕捉能力.

4 总结与展望

发展界面pH的分析测试方法是经典溶液化学概念在空间维度的延伸, 也是认知、调控和创新界面过程的关键环节. 界面微环境pH分析研究已从早期通过电化学法定性分析逐步发展至借助光谱、波谱等先进技术实现界面pH的原位定量分析. 各类新型pH分析方法在突破传统玻璃电极的空间分辨率与界面适配性限制方面取得重要进展, 为界面微环境pH表征提供了有力工具, 但在界面适配性等方面尚存较大局限.

(1) 界面pH分析方法大多依赖探针分子可逆质子化态的物理信号差异, 但目前对界面微环境中探针分子pK_a变化规律的认识尚且不足, 更难以将其考虑进界面pH分析中. 界面微环境中pK_a的变化并非由单一机制主导, 而是介电响应[123,218,219]、局部质子浓度[123]、静电势[124,125,219,220]及氢键网络重构[221,222]等多种物理化学因素协同作用的结果.

未来研究应重点关注界面微环境对探针pK_a的协同调控机制, 进而超越理想界面模型, 关注实际催化或分离体系(如粗糙电极表面、弯曲孔道等). 开发实验手段分析不同探针分子在固-水界面上的质子化/去质子化过程, 结合分子动力学等理论模拟方法构建相应预测模型, 进而发展针对特定界面的校准方法, 提升界面pH分析的准确性.

(2) 当前多数pH分析方法需在待测界面化学接枝探针分子或负载功能化基底. 这类外源组分的引入可能改变界面本征的化学环境, 导致所测数据仅代表修饰后的界面状态, 降低了分析准确性. 此外, 其在实际应用中也面临严峻挑战. 例如, 对于内部孔道弯曲、连通性差或活性位点深埋的多孔催化剂(如某些沸石或金属有机框架), 难以实现探针分子的均匀负载, 导致无法获取真实限域环境下的pH信息; 在膜分离过程中, 表面修饰可能堵塞孔道或改变膜表面的亲疏水性及电荷性质, 干扰分离性能本身. 未来应重点开发无损的界面pH分析方法. 例如, 针对开放界面, 进一步优化升级TERS等非接触式pH分析方法, 降低探针修饰等过程操作难度, 实现纳米尺度界面pH的高灵敏分析. 针对纳米限域界面, 可进一步升级EPR等无需固定探针的分析方法, 通过分子设计提升探针信号的空间分辨率, 进而实现限域界面pH的无损分析测试. 此外, 也可探索无探针检测技术, 利用界面自身或水分子的物化特性直接实现pH检测, 从源头规避探针干扰.

(3) 提升方法实用性, 推动跨体系推广应用. 当前多数界面pH分析方法依赖高精密大型仪器, 对操作技术及环境要求严格, 应用门槛较高, 对不同类型界面的适配性仍有待提升, 导致跨体系应用及交叉验证困难. 后续应聚焦于开发模块化、操作更简便的标准化测量方案, 降低应用门槛; 并进一步建立涵盖不同溶液环境、不同结构界面的pH数据库, 为深入理解各类界面过程、开发相应调控方法提供基础支撑, 助力界面化学领域的发展.

参考文献

1 Singappuli-Arachchige D, Slowing II. *J Chem Phys*, 2020, 152: 034703
2 Wachta I, Balasubramanian K. *ACS Sens*, 2024, 9: 4450–4468
3 Sauvé ER, Tang BY, Razdan NK, Toh WL, Weng S, Surendranath Y. *Joule*, 2024, 8: 728–745
4 Decker M, Lenne Q, Ghilane J, Sánchez-Sánchez CM. *Curr Opin Electrochem*, 2025, 53: 101728
5 Lu X, Zhu C, Wu Z, Xuan J, Francisco JS, Wang H. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 15438–15444
6 Gupta N, Gattrell M, MacDougall B. *J Appl Electrochem*, 2006, 36: 161–172

7 Ayemoba O, Cuesta A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 27377–27382
8 Henckel DA, Counihan MJ, Holmes HE, Chen X, Nwabara UO, Verma S, Rodríguez-López J, Kenis PJA, Gewirth AA. *ACS Catal*, 2021, 11: 255–263
9 Chen C, Jin H, Wang P, Sun X, Jaroniec M, Zheng Y, Qiao SZ. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 2022–2055
10 Gebbie MA, Liu B, Guo W, Anderson SR, Johnstone SG. *ACS Catal*, 2023, 13: 16222–16239
11 Fan J, Arrazolo LK, Du J, Xu H, Fang S, Liu Y, Wu Z, Kim JH, Wu X. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 12823–12845
12 Kovaleva EG, Molochnikov LS, Venkatesan U, Marek A, Stepanova DP, Kozhikhova KV, Mironov MA, Smirnov AI. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 2703–2711
13 Ilgen AG, Senanayake HS, Thompson WH, Greathouse JA. *Environ Sci-Nano*, 2023, 10: 3025–3038
14 Molochnikov LS, Kovaleva EG, Golovkina EL, Kirilyuk IA, Grigor'ev IA. *Colloid J*, 2007, 69: 769–776
15 Bottenus D, Oh YJ, Han SM, Ivory CF. *Lab Chip*, 2009, 9: 219–231
16 Zhu Y, Derami HG, Gupta P, Gupta R, Singamaneni S, Jun YS. *Chem*, 2022, 8: 3081–3095
17 Brilmayer R, Kübelbeck S, Khalil A, Brodrecht M, Kunz U, Kleebe HJ, Buntkowsky G, Baier G, Andrieu-Brunsen A. *Adv Mater Inter*, 2020, 7: 1901914
18 Li T, Wang X, Wang Y, Zhang Y, Li S, Liu W, Liu S, Liu Y, Xing H, Otake KI, Kitagawa S, Wu J, Dong H, Wei H. *Nat Commun*, 2024, 15: 10861
19 Swan KC, Trussell RE, Allen JH. *Exp Biol Med*, 1939, 42: 296–298
20 Dahms H, Croll IM. *J Electrochem Soc*, 1965, 112: 771
21 Günther H, Wetzel R, Müller L. *Electrochim Acta*, 1979, 24: 237–238
22 Engstrom RC, Weber M, Wunder DJ, Burgess R, Winquist S. *Anal Chem*, 1986, 58: 844–848
23 Santos CS, Lima AS, Battistel D, Daniele S, Bertotti M. *Electroanalysis*, 2016, 28: 1441–1447
24 Bard AJ, Fan FRF, Kwak J, Lev O. *Anal Chem*, 1989, 61: 132–138
25 Bard AJ, Denuault G, Lee C, Mandler D, Wipf DO. *Acc Chem Res*, 1990, 23: 357–363
26 Zimer AM, Medina da Silva M, Machado EG, Varela H, Mascaro LH, Pereira EC. *Anal Chim Acta*, 2015, 897: 17–23
27 Barratt MD, Laggner P. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Biomembranes*, 1974, 363: 127–133
28 Engstrom RC, Ghaffari S, Qu H. *Anal Chem*, 1992, 64: 2525–2529
29 Pharr CM, Engstrom RC, Klancke J, Unzelman PL. *Electroanalysis*, 1990, 2: 217–221
30 Corson ER, Guo J, Tarpeh WA. *J Electrochem Soc*, 2024, 171: 046503
31 Hicks MH, Nie W, Boehme AE, Atwater HA, Agapie T, Peters JC. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 25282–25289
32 Delley MF, Nichols EM, Mayer JM. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 10778–10792
33 Li LF, Chen Z, Liu P, Zhang YH. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 6274–6281
34 Catalan KN, Ratschow AD, Butt HJ, Koynov K. *J Phys Chem Lett*, 2025, 16: 8869–8876
35 Kovaleva EG, Molochnikov LS, Antonov DO, Tambasova Stepanova DP, Hartmann M, Tsmokalyuk AN, Marek A, Smirnov AI. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 20527–20538
36 Stock JT, Purdy WC, Garcia LM. *Chem Rev*, 1958, 58: 611–626
37 Kuhn AT, Chan CY. *J Appl Electrochem*, 1983, 13: 189–207
38 Xu Q, Zhang K, Wang X, Gong M, Zhang C, Liu P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 67415–67425
39 Rodriguez-Acosta JW, Etxebarria A, Sruthibhai PV, Barja S, Calle-Vallejo F, García-Melchor M, Rodriguez P. *ACS Electrochem*, 2026, 2: 1055–1088
40 Wu T, Bu H, Tao S, Ma M. *Nanoscale*, 2024, 16: 3926–3935
41 Crans DC, Levinger NE. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1637–1645
42 de la Puente M, Laage D. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 25186–25194
43 Zheng J, Li Y, Zhang S. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 343: 123555
44 Gu T, Teng W, Bai N, Chen Z, Fan J, Zhang W, Zhao D. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 9545–9553
45 Chen W, Xie J, Li X, Li L. *J Hazard Mater*, 2021, 406: 124766
46 Yang K, Kas R, Smith WA. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 15891–15900

47 Luo ZX, Xing YZ, Ling YC, Kleinhammes A, Wu Y. *Nat Commun*, 2015, 6: 6358
48 Helmholtz H. *Annalen der Physik*, 1853, 165: 211–233
49 Li Y, Li Q, Zhang S, Cao N, Qiao Y, Niu W, Hu H, Liang P. *Adv Funct Mater*, 2026, 36: e21004
50 Elliott JD, Papaderakis AA, Dryfe RAW, Carbone P. *J Mater Chem C*, 2022, 10: 15225–15262
51 Gouy M. *J Phys Theor Appl*, 1910, 9: 457–468
52 Chapman DL. *London Edinburgh Dublin Philos Mag J Sci*, 1913, 25: 475–481
53 Groß A, Sakong S. *Curr Opin Electrochem*, 2019, 14: 1–6
54 Stern O. *Z für ElektroChem und Angew physikalische Chem*, 1924, 30: 508–516
55 Worsley EA, Margadonna S, Bertoncello P. *Nanomaterials*, 2022, 12: 3600
56 Bhattacharyya D, Videla PE, Cattaneo M, Batista VS, Lian T, Kubiak CP. *Chem Sci*, 2021, 12: 10131–10149
57 Zhan C, Lian C, Zhang Y, Thompson MW, Xie Y, Wu J, Kent PRC, Cummings PT, Jiang DE, Wesolowski DJ. *Adv Sci*, 2017, 4: 1700059
58 Grahame DC. *Chem Rev*, 1947, 41: 441–501
59 Li X, Wang ZL, Wei D. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2405520
60 Mahmoud A, Olivier J, Vaxelaire J, Hoadley AFA. *Water Res*, 2010, 44: 2381–2407
61 Jeanmairet G, Rotenberg B, Salanne M. *Chem Rev*, 2022, 122: 10860–10898
62 Ge K, Shao H, Lin Z, Taberna PL, Simon P. *Nat Nanotechnol*, 2025, 20: 196–208
63 Kondrat S, Feng G, Bresme F, Urbakh M, Kornyshev AA. *Chem Rev*, 2023, 123: 6668–6715
64 Ma L, Huang L, Xu Y, Liu C, Wang F, Xing H, Ma S. *Water*, 2021, 13: 62
65 Avraham E, Shapira B, Cohen I, Aurbach D. *Curr Opin Electrochem*, 2022, 36: 101107
66 McKague M, Fathiannasab H, Agnaou M, Sadeghi MA, Gostick J. *Desalination*, 2022, 535: 115784
67 Fu W, Liu Z, Li D, Pan B. *Water Res*, 2025, 275: 123173
68 Cicero G, Grossman JC, Schwegler E, Gygi F, Galli G. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1871–1878
69 Wu B, Qi K, Petit T, Zhang F, Xu ZJ, Fu H. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202507327
70 Muñoz-Santiburcio D, Marx D. *Chem Rev*, 2021, 121: 6293–6320
71 Wang Y, Tang F, Yu X, Chiang KY, Yu CC, Ohto T, Chen Y, Nagata Y, Bonn M. *Nat Commun*, 2025, 16: 7288
72 Fumagalli L, Esfandiar A, Fabregas R, Hu S, Ares P, Janardanan A, Yang Q, Radha B, Taniguchi T, Watanabe K, Gomila G, Novoselov KS, Geim AK. *Science*, 2018, 360: 1339–1342
73 Senapati S, Chandra A. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 5106–5109
74 Wang D, Zhu F, Luan J, Xu P, Wei Y, Han D. *Adv Funct Mater*, 2026, 36: e17438
75 Duan C, Majumdar A. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 848–852
76 Sirkin YAP, Hassanali A, Scherlis DA. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 5029–5033
77 Muñoz-Santiburcio D, Marx D. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 056002
78 Pan X, Bao X. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 553–562
79 Yang F, Deng D, Pan X, Fu Q, Bao X. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 183–201
80 Yamaguchi A, Namekawa M, Kamijo T, Itoh T, Teramae N. *Anal Chem*, 2011, 83: 2939–2946
81 Wu J. *Chem Rev*, 2022, 122: 10821–10859
82 Kovaleva EG, Molochnikov LS, Golovkina EL, Hartmann M, A. Kirilyuk I, A. Grigor′ev I. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 179: 258–264
83 Kazoe Y, Mawatari K, Sugii Y, Kitamori T. *Anal Chem*, 2011, 83: 8152–8157
84 Smirnov KS. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 6929–6949
85 Wang J, Kalinichev AG, Kirkpatrick RJ. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 3351–3365
86 Aluru NR, Aydin F, Bazant MZ, Blankschtein D, Brozena AH, de Souza JP, Elimelech M, Faucher S, Fourkas JT, Koman VB, Kuehne M, Kulik HJ, Li HK, Li Y, Li Z, Majumdar A, Martis J, Misra RP, Noy A, Pham TA, Qu H, Rayabharam A, Reed MA, Ritt CL, Schwegler E, Siwy Z, Strano MS, Wang YH, Yao YC, Zhan C, Zhang Z. *Chem Rev*, 2023, 123: 2737–2831
87 Rossi B, Venuti V, Mele A, Punta C, Melone L, D′Amico F, Gessini A, Crupi V, Majolino D, Trotta F, Masciovecchio C. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 12252–12259

88 Mandal P, Roy S, Karmakar M, Bhatta SR, Ghosh CC, Thakur A, Parui PP. *Soft Matter*, 2024, 20: 7646–7656
89 Zachariah Z, Espinosa-Marzal RM, Heuberger MP. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 506: 263–270
90 Wang F, Widejko RG, Yang Z, Nguyen KVT, Chen H, Fernando LP, Christensen KA, Anker JN. *Anal Chem*, 2012, 84: 8013–8019
91 Zhu Y, Gupta P, Gholami Derami H, Huang YY, Singamaneni S, Jun YS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 27310–27322
92 Bai L, Wang X, Zhang K, Tan X, Zhang Y, Xie W. *Chem Commun*, 2019, 55: 12996–12999
93 Xu M, Ma X, Wei T, Lu ZX, Ren B. *Anal Chem*, 2018, 90: 13922–13928
94 Huang Y, Liu W, Wang D, Gong Z, Fan M. *MicroChem J*, 2020, 154: 104565
95 Wang Z, Bonoiu A, Samoc M, Cui Y, Prasad PN. *Biosens Bioelectron*, 2008, 23: 886–891
96 Siegel M, Liu L, Pfaffenberger Z, Kisley L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 56481–56496
97 Chen W, Ma X, Chen H, Hua Liu S, Yin J. *Coord Chem Rev*, 2021, 427: 213584
98 Barde A, Han R, Olson MA, Tonelli M, Rienstra CM, Henzler-Wildman KA, Ravula T. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202501440
99 Orgován G, Noszál B. *Anal Chem*, 2018, 90: 12075–12080
100 Jindal AK, Merritt ME, Suh EH, Malloy CR, Sherry AD, Kovács Z. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1784–1785
101 Monteiro MCO, Jacobse L, Touzalin T, Koper MTM. *Anal Chem*, 2020, 92: 2237–2243
102 Monteiro MCO, Jacobse L, Koper MTM. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 9708–9713
103 Xie M, Li F, Gu P, Wang F, Qu Z, Li J, Wang L, Zuo X, Zhang X, Shen J. *Cell Prolif*, 2019, 52: e12618
104 Potara M, Nagy-Simon T, Craciun AM, Suarasan S, Licarete E, Imre-Lucaci F, Astilean S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 32565–32576
105 Park JE, Yonet-Tanyeri N, Vander Ende E, Henry AI, Perez White BE, Mrksich M, Van Duyne RP. *Nano Lett*, 2019, 19: 6862–6868
106 Scott BL, Carron KT. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 20905–20913
107 Shen Y, Liang L, Zhang S, Huang D, Zhang J, Xu S, Liang C, Xu W. *Nanoscale*, 2018, 10: 1622–1630
108 García-Algar M, Tsoutsi D, Sanles-Sobrido M, Cabot A, Izquierdo-Roca V, Gil HPR. *ChemistrySelect*, 2017, 2: 8115–8121
109 Wang S, Wang B, Zhu L, Hou JT, Yu KK. *Chem Commun*, 2021, 57: 1510–1513
110 Zhang WJ, Fan L, Li ZB, Ou T, Zhai HJ, Yang J, Dong C, Shuang SM. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 233: 566–573
111 Zhang XF, Zhang T, Shen SL, Miao JY, Zhao BX. *RSC Adv*, 2015, 5: 49115–49121
112 Ge J, Fan L, Zhang K, Ou T, Li Y, Zhang C, Dong C, Shuang S, Wong MS. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 262: 913–921
113 Wang YY, Shi H, Gong Y, Zhang B, Zhao B, Li R, Cronin SB. *Langmuir*, 2023, 39: 16807–16811
114 Dunwell M, Yang X, Setzler BP, Anibal J, Yan Y, Xu B. *ACS Catal*, 2018, 8: 3999–4008
115 Christensen PA, Hamnett A. *In-situ* infrared studies of the electrode-electrolyte interface. In: Compton RG, Ed. *Comprehensive Chemical Kinetics*. Amsterdam: Elsevier, 1989. 1–77
116 Kovaleva EG, Molochnikov LS, Tambasova D, Marek A, Chestnut M, Osipova VA, Antonov DO, Kirilyuk IA, Smirnov AI. *J Membrane Sci*, 2020, 604: 118084
117 Kovaleva EG, Molochnikov LS. pH-sensitive nitroxide radicals for studying inorganic and organo-inorganic materials and systems. In: *Nitroxides: Theory, Experiment and Applications*. Rijeka: IntechOpen, 2012. 211–246
118 Lee YJ, Kang HC, Hu J, Nichols JW, Jeon YS, Bae YH. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 2945–2951
119 Hesse SJA, Ruijter GJG, Dijkema C, Visser J. *J Biotechnol*, 2000, 77: 5–15
120 Schatz M, Jovanovic S, Eichel RA, Granwehr J. *Sci Rep*, 2022, 12: 8274
121 Theillet FX, Luchinat E. *Prog Nucl Magn Reson Spectr*, 2022, 132-133: 1–112
122 Gao Y, Yin B, Liu X, Wu S. *Anal Chem*, 2024, 96: 2087–2093
123 Sit I, Fashina BT, Baldo AP, Leung K, Grassian VH, Ilgen AG. *RSC Adv*, 2023, 13: 23147–23157
124 Kovaleva EG, Molochnikov LS, Stepanova DP, Pestov AV, Trofimov DG, Kirilyuk IA, Smirnov AI. *Cell Biochem Biophys*, 2017, 75: 159–170
125 Yu HZ, Xia N, Liu ZF. *Anal Chem*, 1999, 71: 1354–1358
126 Murke S, Chen W, Pezzotti S, Havenith M. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 12423–12430
127 Capocefalo A, Mammucari D, Brasili F, Fasolato C, Bordi F, Postorino P, Domenici F. *Front Chem*, 2019, 7: 413
128 Smith E, Dent G. The Raman experiment-Raman instrumentation, sample presentation, data handling and practical aspects of interpretation. In: Smith E, Dent G, Eds. *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 23–70
129 Wu G. *Raman Spectroscopy: An Intensity Approach*. Singapore: World Scientific, 2016

130 Hart TR, Aggarwal RL, Lax B. *Phys Rev B*, 1970, 1: 638–642
131 Lu S, Zhang Z, Zhang B, Shi Y. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 10457–10462
132 Syed A, Smith EA. *Annu Rev Anal Chem*, 2017, 10: 271–291
133 Driskell JD, Lipert RJ, Porter MD. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 17444–17451
134 Aravind PK, Metiu H. *J Phys Chem*, 1982, 86: 5076–5084
135 Pettinger B, Picardi G, Schuster R, Ertl G. *Electrochemistry*, 2000, 68: 942–949
136 Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, Kawata S. *Optics Commun*, 2000, 183: 333–336
137 Anderson MS. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3130–3132
138 Li JF, Huang YF, Ding Y, Yang ZL, Li SB, Zhou XS, Fan FR, Zhang W, Zhou ZY, Wu DY, Ren B, Wang ZL, Tian ZQ. *Nature*, 2010, 464: 392–395
139 Li JF, Tian XD, Li SB, Anema JR, Yang ZL, Ding Y, Wu YF, Zeng YM, Chen QZ, Ren B, Wang ZL, Tian ZQ. *Nat Protoc*, 2013, 8: 52–65
140 Wang X, Huang SC, Hu S, Yan S, Ren B. *Nat Rev Phys*, 2020, 2: 253–271
141 Campion A, Kambhampati P. *Chem Soc Rev*, 1998, 27: 241
142 Ding SY, Yi J, Li JF, Ren B, Wu DY, Panneerselvam R, Tian ZQ. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16021
143 Chowdhury J. *Appl Spectr Rev*, 2015, 50: 240–260
144 Kambhampati P, Child CM, Foster MC, Campion A. *J Chem Phys*, 1998, 108: 5013–5026
145 Metiu H, Das P. *Annu Rev Phys Chem*, 1984, 35: 507–536
146 Moskovits M. *Rev Mod Phys*, 1985, 57: 783–826
147 Xu H, Bjerneld EJ, Käll M, Börjesson L. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 4357–4360
148 Verma P. *Chem Rev*, 2017, 117: 6447–6466
149 He QF, Zhang YJ, Yang ZL, Dong JC, Lin XM, Li JF. *Chin J Chem*, 2023, 41: 355–369
150 Han XX, Rodriguez RS, Haynes CL, Ozaki Y, Zhao B. *Nat Rev Meth Primers*, 2021, 1: 87
151 Osawa M, Matsuda N, Yoshii K, Uchida I. *J Phys Chem*, 1994, 98: 12702–12707
152 Otto A, Mrozek I, Grabhorn H, Akemann W. *J Phys-Condens Matter*, 1992, 4: 1143–1212
153 Fleischmann M, Tian ZQ, Li LJ. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1987, 217: 397–410
154 Mengoli G, Musiani MM, Fleischman M, Mao B, Tian ZQ. *Electrochim Acta*, 1987, 32: 1239–1245
155 Leung LWH, Weaver MJ. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1987, 217: 367–384
156 Jain P, Huy Tran NH, Maombi YM, Fuentecilla S, Wang A, Wu N, Chen Z. *J Phys Chem C*, 2025, 129: 11822–11830
157 Chen Y, Zhang Z, Wu Y, Liu K, Sui Y, Su X, Chen J, Choo J, Chen L. *ACS Sens*, 2025, 10: 8975–8982
158 Wei H, Willner MR, Marr LC, Vikesland PJ. *Analyst*, 2016, 141: 5159–5169
159 Nowak-Lovato KL, Rector KD. *Appl Spectrosc*, 2009, 63: 387–395
160 Bando K, Zhang Z, Graham D, Faulds K, Fujita K, Kawata S. *Analyst*, 2020, 145: 5768–5775
161 Zheng XS, Hu P, Cui Y, Zong C, Feng JM, Wang X, Ren B. *Anal Chem*, 2014, 86: 12250–12257
162 Zheng XS, Zong C, Wang X, Ren B. *Anal Chem*, 2019, 91: 8383–8389
163 Yang G, Zhang Q, Liang Y, Liu H, Qu LL, Li H. *Colloids Surf A-Physicochem Eng Aspects*, 2019, 562: 289–295
164 Xiao C, Izquierdo-Roca V, Rivera-Gil P. *ACS Mater Au*, 2023, 3: 164–175
165 Wei H, Vejerano EP, Leng W, Huang Q, Willner MR, Marr LC, Vikesland PJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 7272–7277
166 Ma H, Pan SQ, Wang WL, Yue X, Xi XH, Yan S, Wu DY, Wang X, Liu G, Ren B. *ACS Nano*, 2024, 18: 14000–14019
167 Schmid T, Yeo BS, Leong G, Stadler J, Zenobi R. *J Raman Spectr*, 2009, 40: 1392–1399
168 Nakata A, Nomoto T, Toyota T, Fujinami M. *ANAL SCI*, 2013, 29: 865–869
169 Nagata Y, Saito Y, Verma P. Raman investigation of single-walled carbon nanotubes in liquid by tip-enhanced Raman spectroscopy. In: *Proceedings of JSAP-OSA Joint Symposia 2013*. Kyoto, 2013. 16p_D5_6
170 Zeng ZC, Huang SC, Wu DY, Meng LY, Li MH, Huang TX, Zhong JH, Wang X, Yang ZL, Ren B. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11928–11931
171 Kurouski D, Mattei M, Van Duyne RP. *Nano Lett*, 2015, 15: 7956–7962
172 Pienpinijtham P, Vantasin S, Kitahama Y, Ekgasit S, Ozaki Y. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 14663–14668
173 Deckert V. *J Raman Spectr*, 2009, 40: 1336–1337

174 Stöckle RM, Suh YD, Deckert V, Zenobi R. *Chem Phys Lett*, 2000, 318: 131–136

175 Zenobi R, Deckert V. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1746–1756

176 Prince RC, Frontiera RR, Potma EO. *Chem Rev*, 2017, 117: 5070–5094

177 Min W, Cheng JX, Ozeki Y. *Nat Photon*, 2025, 19: 803–816

178 Ao J, Feng Y, Wu S, Wang T, Ling J, Zhang L, Ji M. *Small Meth*, 2020, 4: 1900600

179 Fu D, Zhou J, Zhu WS, Manley PW, Wang YK, Hood T, Wylie A, Xie XS. *Nat Chem*, 2014, 6: 614–622

180 Wang MC, Min W, Freudiger CW, Ruvkun G, Xie XS. *Nat Meth*, 2011, 8: 135–138

181 Gong K, Ao J, Li K, Liu L, Liu Y, Xu G, Wang T, Cheng H, Wang Z, Zhang X, Wei H, George C, Mellouki A, Herrmann H, Wang L, Chen J, Ji M, Zhang L, Francisco JS. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2219588120

182 Myers Kelley A. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 11975–11991

183 Tang Y, Zhuang Y, Zhang S, Smith ZJ, Li Y, Mu X, Li M, He C, Zheng X, Pan F, Gao T, Zhang L. *ACS Cent Sci*, 2021, 7: 768–780

184 Yu Y, Tang Y, Chu K, Gao T, Smith ZJ. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 15314–15323

185 Tang Y, Chen X, Zhang S, Smith ZJ, Gao T. *Anal Chem*, 2021, 93: 15659–15666

186 Ma W, Wang Y, Wang R, Fan X, Ma S, Tang Y, Ai Z, Yao Y, Zhang L, Gao T. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 32785–32794

187 Richardson DS, Gregor C, Winter FR, Urban NT, Sahl SJ, Willig KI, Hell SW. *Nat Commun*, 2017, 8: 577

188 Aizawa Y, Islam MA, Nakamoto T, Yasmin H, Suto Y, Tsuda N, Onizuka Y, Tokumasu F, Tago K, Shibata T. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 2026, 473: 116879

189 Kim YJ, Jang M, Roh J, Lee YJ, Moon HJ, Byun J, Wi J, Ko SK, Tae J. *Int J Mol Sci*, 2023, 24: 15073

190 Kasuya M, Sano Y, Kawashima M, Kurihara K. *Langmuir*, 2021, 37: 5073–5080

191 Welch AJ, Fenwick AQ, Böhme A, Chen HY, Sullivan I, Li X, DuChene JS, Xiang C, Atwater HA. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 20896–20904

192 Leenheer AJ, Atwater HA. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: H752–H757

193 Rudd NC, Cannan S, Bitziou E, Ciani I, Whitworth AL, Unwin PR. *Anal Chem*, 2005, 77: 6205–6217

194 Bouffier L, Doneux T. *Curr Opin Electrochem*, 2017, 6: 31–37

195 Pande N, Chandrasekar SK, Lohse D, Mul G, Wood JA, Mei BT, Krug D. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 7042–7048

196 Vitt JE, Engstrom RC. *Anal Chem*, 1997, 69: 1070–1076

197 Bowyer WJ, Xie J, Engstrom RC. *Anal Chem*, 1996, 68: 2005–2009

198 Osawa M. *Bull Chem Soc Jpn*, 1997, 70: 2861–2880

199 Kas R, Ayemoba O, Firet NJ, Middelkoop J, Smith WA, Cuesta A. *ChemPhysChem*, 2019, 20: 2904–2925

200 Wain AJ, O′Connell MA. *Adv Phys-X*, 2017, 2: 188–209

201 Zhumaev UE, Domke KF. Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. In: Wandelt K, Ed. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2018. 542–548

202 Rosendahl SM, Burgess IJ. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 6759–6767

203 Yankova TS, Chumakova NA. *Appl Magn Reson*, 2023, 54: 311–320

204 Voinov MA, Nunn N, Rana R, Davidsson A, Smirnov AI, Smirnova TI. *Org Biomol Chem*, 2024, 22: 3652–3667

205 Bobko AA, Dhimitruka I, Komarov DA, Khramtsov VV. *Anal Chem*, 2012, 84: 6054–6060

206 Jang M, Han MS. *Anal Chim Acta*, 2023, 1274: 341558

207 Lavrenyuk PJ, Bhinderwala F, Kozdonova K, Gronenborn AM. *Biophys J*, 2026, 125: 211a

208 Fujii H, Kawai T, Nishikawa H. *Bull Chem Soc Jpn*, 1979, 52: 2051–2055

209 Li L, Limani N, P Antony R, Dieckhöfer S, Santana Santos C, Schuhmann W. *Small Sci*, 2024, 4: 2300283

210 Monteiro MCO, Mirabal A, Jacobse L, Doblhoff-Dier K, Barton SC, Koper MTM. *JACS Au*, 2021, 1: 1915–1924

211 Wang YY, Li R, Cai Z, Weng S, Zhang B, Liao HT, Shahriar R, Himel MH, Shamsi E, Cronin SB. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 17521–17529

212 Wang Y, Zhou S, Zheng Y, Wang Y, Hou Y, Wu K, Huang C, Liu S, Shen Y, Chen R, Zhang Y. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 19380–19390

213 Satake H, Saito A, Sakata T. *Nanoscale*, 2018, 10: 10130–10136

214 Lacerda CD, Andrade MFC, Pessoa PS, Prado FM, Pires PAR, Pinatto-Botelho MF, Wodtke F, Dos Santos AA, Dias LG, Lima FS, Chaimovich H, Cuccovia IM. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2021, 611: 125770

215 Kovaleva E, Molochnikov L. pH-sensitive nitroxide radicals for studying inorganic and organo-inorganic materials and systems. In: Kokorin A, Ed. *Nitroxides: Theory, Experiment and Applications*. Rijeka: IntechOpen, 2012. 211–246
216 Chan CY, Khoo KH, Lim TK, Kuhn AT. *Surf Tech*, 1982, 15: 383–394
217 Turnbull A, Gardner MK. *Br Corrosion J*, 1981, 16: 140–144
218 Leung K. *Nano Lett*, 2023, 23: 8868–8874
219 Jang J, Kim S, Eom K. *Chem Phys Lett*, 2021, 780: 138912
220 Underwood TR, Bourg IC. *J Phys Chem B*, 2022, 126: 2688–2698
221 Jalali H, Lotfi E, Boya R, Neek-Amal M. *J Phys Chem B*, 2021, 125: 1604–1610
222 Knight AW, Kalugin NG, Coker E, Ilgen AG. *Sci Rep*, 2019, 9: 8246

Critical review of methods for interfacial pH analysis

Wen-Xuan Liu[1†], Zi-Yan Chen[1†], Zhi-Chao Yang[1,2*], Bing-Cai Pan[1,2]

[1] *State Key Laboratory of Water Pollution Control and Green Resource Recycling, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China*
[2] *Research Center for Environmental Nanotechnology (ReCENT), Nanjing University, Nanjing 210023, China*
†*Equally contributed to this work.*
**Corresponding author (email: zcyang@nju.edu.cn)*

Abstract: Understanding and regulating solid-water interfacial processes is crucial to the technological advancement of aqueous-phase catalysis, adsorption separation, and related fields. Interactions among solid surfaces, water, and solutes can reshape the hydrogen-bond network and ion distribution within the interfacial microenvironment, giving rise to a pH that differs from the bulk solution and thus profoundly modulating the kinetics and thermodynamics of diverse interfacial reactions. Characterizing interfacial pH variations therefore represents an essential prerequisite for unraveling interfacial behaviors and achieving precise interfacial regulation. Focusing on interfacial pH analysis, this review elucidates how interfacial electric double-layer structures and hydrogen-bond networks govern proton distribution, examines the influences of multiple interfacial properties on interfacial pH, and systematically summarizes the principles, features, and applications of available interfacial pH detection methods. Finally, the remaining challenges and promising future directions of this field are summarized and prospected.

Keywords: pH, interfacial microenvironment, nanoconfinement, electric double layer, analytical methods

doi: 10.1360/SSC-2026-0060