

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520060153260

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

基于钯膜的电化学 pH 调控新方法及其在  
DNA 酸/碱变性中的应用

A Novel Palladium-Based Electrochemical pH Control Method  
and Its Application In Acid/Base-Driven DNA Denaturation

王 永 春

指导教师姓名: 毛秉伟 教授

田昭武 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2010 年 8 月

论文答辩日期: 2010 年 9 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2010 年 8 月

**A Novel Palladium-Based Electrochemical pH Control  
Method and Its Application In Acid/Base-Driven DNA  
Denaturation**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

By

Yong-Chun Wang

Supervised by

Prof. Bing-Wei Mao

Prof. Zhao-Wu Tian

Department of Chemistry

Xiamen University

August, 2010

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论.....</b>	<b>1</b>
§ 1.1 pH 概念及检测方法.....	1
§ 1.1.1 pH的定义.....	1
§ 1.1.2 pH值的重要性 <sup>[4]</sup> .....	3
§ 1.1.3 溶液pH值的测量方法 <sup>[3]</sup> .....	3
§ 1.2 pH指示电极概述与检测方法比较.....	4
§ 1.2.1 传统pH指示电极.....	4
§ 1.2.2 新型pH指示检测方法.....	6
§ 1.2.3 pH检测方法的比较.....	15
§ 1.3 现有pH值控制方法及优缺点概述.....	17
§ 1.3.1 缓冲溶液控制pH方法.....	18
§ 1.3.2 酸碱滴加控制pH方法.....	19
§ 1.3.3 通过两性电解质的空间pH调变.....	22
§ 1.3.4 电极反应改变溶液pH值.....	25
§ 1.3.5 各种pH值调控方法比较.....	28
§ 1.4 pH调控在生命科学研究中的应用和意义.....	29
§ 1.4.1 酶活性的测定与检测.....	29
§ 1.4.2 蛋白质的分离与检测.....	31
§ 1.4.3 细胞培养及发酵.....	32
§ 1.4.4 pH成像.....	32
§ 1.4.5 pH驱动药物等的释放.....	33
§ 1.4.6 pH驱动分子开关.....	34
§ 1.5 本论文的研究目的及设想.....	37
参考文献:.....	39
<b>第二章 实验仪器与方法.....</b>	<b>57</b>
§ 2.1 试剂原料与电解池.....	57
§ 2.1.1 试剂与耗材.....	57
§ 2.1.2 制备材料.....	57
§ 2.1.3 电解池.....	58
§ 2.2 仪器使用介绍及实验方法.....	60
§ 2.2.1 电化学仪器.....	60
§ 2.2.2 荷兰avsta光纤光谱仪.....	63
§ 2.2.3 其它仪器.....	65
§ 2.2.4 电化学实验方法 <sup>[1,4]</sup> .....	67
参考文献:.....	69
<b>第三章 基于透氢导电钽膜串联电解池的电化学pH调控和方法原理</b>	

.....	70
§ 3.1 钯体电极及钯膜电极吸放氢的性质.....	70
§ 3.1.1 钯的吸氢行为.....	70
§ 3.1.2 氢在钯金属表面的吸脱附机理.....	75
§ 3.1.3 钯的吸氢效率及含量.....	77
§ 3.1.4 氢在钯膜中的扩散行为—扩散系数.....	77
§ 3.2. 基于透氢导电Pd膜的串联电解池pH调控方法.....	81
§ 3.2.1 基于串联电解池的pH调制原理.....	81
§ 3.2.2 与其它pH控制方法的比较.....	82
§ 3.3 电化学pH调控平台的建立.....	83
§ 3.3.1 串联两室电解池的形成.....	84
§ 3.3.2 pH控制仪的设计和制作.....	85
§ 3.4 电化学pH控制平台可行性研究.....	93
§ 3.4.1 利用酸碱指示剂的pH控制平台可行性研究.....	93
§ 3.4.2 利用pH指示电极的pH控制平台可行性研究.....	95
本章小结.....	97
参考文献: .....	98
<b>第四章 电化学pH调控平台的性能与pH实时调控.....</b>	<b>105</b>
§ 4.1 控制平台所用辅助电极和pH测试电极性能.....	105
§ 4.1.1 Ag/AgCl电极制备.....	105
§ 4.1.2 Pd-H pH指示电极的制备与性能测试.....	107
§ 4.1.3 盐桥制备.....	110
§ 4.2 钯(氢)膜的电化学性能研究.....	110
§ 4.2.1 钯膜表面氢吸附和体相氢吸收.....	110
§ 4.2.2 钯黑钯电极的电化学性能.....	112
§ 4.2.3 钯膜预充氢方法与电化学充放氢特性.....	122
§ 4.2.4 不同酸度下钯膜-氢电极的极化曲线与交换电流密度测量.....	127
§ 4.2.5 钯膜扩散系数的测定.....	131
§ 4.3 串联电解池中的pH调控.....	136
§ 4.3.1 钯膜电极在氯化钠溶液中的电化学行为.....	136
§ 4.3.2 理论控氢电流的选择.....	138
§ 4.3.3 对称两室串联电解池中pH实时调控.....	140
§ 4.3.4 不对称两室串联电解池中的pH实时调控.....	142
§ 4.3.5 pH 调控过程中溶液氢离子的扩散问题.....	148
本章小结.....	149
参考文献: .....	150
<b>第五章 DNA的制备、表征与提纯.....</b>	<b>154</b>
§ 5.1 核酸的结构与性质.....	154
§ 5.1.1 核酸的基本组成.....	154
§ 5.1.2 DNA的双螺旋结构.....	157
§ 5.1.3 DNA分子的性质.....	159

§ 5.2 DNA电泳表征.....	159
§ 5.2.1 电泳技术.....	160
§ 5.2.2 电泳基本装置.....	162
§ 5.3 PCR (Polymerase Chain Reaction)技术.....	163
§ 5.3.1 PCR技术简介.....	163
§ 5.3.2 PCR技术主要过程.....	164
§ 5.3.3 PCR技术特点.....	165
§ 5.3.4 引物的设计原则.....	166
§ 5.4 PCR方法获取 290 bp片段.....	166
§ 5.4.1 少量提取质粒TR <sub>3</sub> .....	167
§ 5.4.2 PCR过程与参数.....	169
§ 5.5 试剂盒提纯 290 bp DNA片段.....	174
§ 5.5.1 PCR产物纯化试剂盒简介.....	174
§ 5.5.2 提纯的原理及方法过程.....	175
§ 5.6 提纯 290 bp DNA片段的电泳表征及浓度确定.....	175
§ 5.6.1 电泳表征提纯的DNA片段.....	175
§ 5.6.2 提纯的 290bp的DNA片段浓度确定.....	178
本章小结.....	179
参考文献: .....	179
<b>第六章 DNA酸、碱变性的电化学调控和原位紫外光谱检测 .....</b>	<b>183</b>
§ 6.1 DNA分子的热变性与复性.....	183
§ 6.1.1 DNA增色效应与减色效应.....	183
§ 6.1.2 DNA片段复性时间的计算.....	184
§ 6.2 DNA紫外可见光谱的原位表征.....	186
§ 6.2.1 紫外可见光谱简介.....	186
§ 6.2.2 光吸收定律.....	187
§ 6.3 电化学原位紫外光谱检测系统.....	187
§ 6.3.1 石英玻璃与紫外胶特性.....	188
§ 6.3.2 支架结构.....	188
§ 6.3.3 对称串联光学电解池.....	188
§ 6.3.4 不对称串联光学电解池.....	189
§ 6.3.5 光学串联电解池性能表征.....	189
§ 6.4 DNA酸、碱变性的初步研究.....	191
§ 6.4.1 不同pH的缓冲溶液中DNA状态研究.....	191
§ 6.4.2 22 bp DNA片段电化学生成酸、碱变性.....	195
§ 6.4.3 290 bp DNA片段的电化学生成酸、碱变性.....	198
本章小结.....	205
参考文献: .....	206
作者在学期间发表与交流的论文.....	207
<b>致 谢.....</b>	<b>208</b>
<b>摘要.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>III</b>

<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>§ 1.1 pH 概念及检测方法</b> .....	1
§ 1.1.1 pH 的定义 .....	1
§ 1.1.2 pH 值的重要性 .....	3
§ 1.1.3 溶液 pH 值的测量方法 .....	3
<b>§ 1.2 pH 指示电极概述与检测方法比较</b> .....	4
§ 1.2.1 传统 pH 指示电极 .....	4
§ 1.2.2 新型 pH 指示检测方法 .....	6
§ 1.2.3 pH 检测方法的比较 .....	15
<b>§ 1.3 现有 pH 值控制方法及优缺点概述</b> .....	17
§ 1.3.1. 缓冲溶液控制 pH 方法 .....	18
§ 1.3.2 酸碱滴加控制 pH 方法 .....	19
§ 1.3.3 通过两性电解质的空间 pH 调变 .....	22
§ 1.3.4 电极反应改变溶液 pH 值 .....	25
§ 1.3.5 各种 pH 值调控方法比较 .....	28
<b>§ 1.4 pH 调控在生命科学研究中的应用和意义</b> .....	29
§ 1.4.1 酶活性的测定与检测 .....	29
§ 1.4.2 蛋白质的分离与检测 .....	31
§ 1.4.3 细胞培养及发酵 .....	32
§ 1.4.4 pH 成像 .....	32
§ 1.4.5 pH 驱动药物等的释放 .....	33
§ 1.4.6 pH 驱动分子开关 .....	34
<b>§ 1.5 本论文的研究目的及设想</b> .....	37
<b>参考文献</b> .....	39
<b>第二章 实验仪器与方法</b> .....	57
<b>§ 2.1 试剂原料与电解池</b> .....	57
§ 2.1.1 试剂与耗材 .....	57
§ 2.1.2 制备材料 .....	57
§ 2.1.3 电解池 .....	58



§ 2.2 仪器使用介绍及实验方法	60
§ 2.2.1 电化学仪器	60
§ 2.2.2 荷兰 avsta 光纤光谱仪	63
§ 2.2.3 其它仪器	65
§ 2.2.4 电化学实验方法	67
参考文献	69
<b>第三章 基于透氢导电钯膜串联电解池的电化学 pH 调控和方法原理</b>	<b>70</b>
§ 3.1 钯体电极及钯膜电极吸放氢的性质	70
§ 3.1.1 钯的吸氢行为	70
§ 3.1.2 氢在钯金属表面的吸脱附机理	75
§ 3.1.3 钯的吸氢效率及含量	77
§ 3.1.4 氢在钯膜中的扩散行为—扩散系数	77
§ 3.2. 基于透氢导电 Pd 膜的串联电解池 pH 调控方法	81
§ 3.2.1 基于串联电解池的 pH 调制原理	81
§ 3.2.2 与其它 pH 控制方法的比较	82
§ 3.3 电化学 pH 调控平台的建立	83
§ 3.3.1 串联两室电解池的形成	84
§ 3.3.2 pH 控制仪的设计和制作	85
§ 3.4 电化学 pH 控制平台可行性研究	93
§ 3.4.1 利用酸碱指示剂的 pH 控制平台可行性研究	93
§ 3.4.2 利用 pH 指示电极的 pH 控制平台可行性研究	95
本章小结	96
参考文献	98
<b>第四章 电化学 pH 调控平台的性能与 pH 实时调控</b>	<b>105</b>
§ 4.1 控制平台所用辅助电极和 pH 测试电极性能	105
§ 4.1.1 Ag/AgCl 电极制备	105
§ 4.1.2 Pd-H pH 指示电极的制备与性能测试	107
§ 4.1.3 盐桥制备	110

§ 4.2 钯（氢）膜的电化学性能研究	110
§ 4.2.1 钯膜表面氢吸附和体相氢吸收	110
§ 4.2.2 钯黑钯电极的电化学性能	112
§ 4.2.3 钯膜预充氢方法与电化学充放氢特性	122
§ 4.2.4 不同酸度下钯膜-氢电极的极化曲线与交换电流密度测量	127
§ 4.2.5 钯膜扩散系数的测定	131
§ 4.3 串联电解池中的 pH 调控	136
§ 4.3.1 钯膜电极在氯化钠溶液中的电化学行为	136
§ 4.3.2 理论控氢电流的选择	138
§ 4.3.3 对称两室串联电解池中 pH 实时调控	140
§ 4.3.4 不对称两室串联电解池中的 pH 实时调控	142
§ 4.3.5 pH 调控过程中溶液氢离子的扩散问题	148
本章小结	149
参考文献	150
<b>第五章 DNA 的制备、表征与提纯</b>	<b>154</b>
§ 5.1 核酸的结构与性质	154
§ 5.1.1 核酸的基本组成	154
§ 5.1.2 DNA 的双螺旋结构	157
§ 5.1.3 DNA 分子的性质	159
§ 5.2 DNA 电泳表征	159
§ 5.2.1 电泳技术	160
§ 5.2.2 电泳基本装置	162
§ 5.3 PCR (Polymerase Chain Reaction) 技术	163
§ 5.3.1 PCR 技术简介	163
§ 5.3.2 PCR 技术主要过程	164
§ 5.3.3 PCR 技术特点	165
§ 5.3.4 引物的设计原则	166
§ 5.4 PCR 方法获取 290 bp 片段	166
§ 5.4.1 少量提取质粒 TR3	167

§ 5.4.2 PCR 过程与参数	169
<b>§ 5.5 试剂盒提纯 290 bp DNA 片段</b>	<b>174</b>
§ 5.5.1 PCR 产物纯化试剂盒简介	174
§ 5.5.2 提纯的原理及方法过程	175
<b>§ 5.6 提纯 290 bp DNA 片段的电泳表征及浓度确定</b>	<b>175</b>
§ 5.6.1 电泳表征提纯的 DNA 片段	175
§ 5.6.2 提纯的 290 bp 的 DNA 片段浓度确定	178
<b>本章小结</b>	<b>179</b>
<b>参考文献</b>	<b>179</b>
<b>第六章 DNA 酸、碱变性的电化学调控和原位紫外光谱检测</b>	<b>183</b>
<b>§ 6.1 DNA 分子的热变性与复性</b>	<b>183</b>
§ 6.1.1 DNA 增色效应与减色效应	183
§ 6.1.2 DNA 片段复性时间的计算	184
<b>§ 6.2 DNA 紫外可见光谱的原位表征</b>	<b>186</b>
§ 6.2.1 紫外可见光谱简介	186
§ 6.2.2 光吸收定律	187
<b>§ 6.3 电化学原位紫外光谱检测系统</b>	<b>187</b>
§ 6.3.1 石英玻璃与紫外胶特性	188
§ 6.3.2 支架结构	188
§ 6.3.3 对称串联光学电解池	188
§ 6.3.4 不对称串联光学电解池	189
§ 6.3.5 光学串联电解池性能表征	189
<b>§ 6.4 DNA 酸、碱变性的初步研究</b>	<b>191</b>
§ 6.4.1 不同 pH 的缓冲溶液中 DNA 状态研究	191
§ 6.4.2 22 bp DNA 片段电化学酸、碱变性	195
§ 6.4.3 290 bp DNA 片段的电化学酸、碱变性	198
<b>本章小结</b>	<b>205</b>
<b>参考文献</b>	<b>206</b>
<b>作者在学期间发表与交流的论文</b>	<b>207</b>

致谢 ..... 208

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Table of Contents**

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>§ 1.1 pH concept and testing method</b> .....	1
§ 1.1.1 pH definition .....	1
§ 1.1.2 The importance of pH value .....	3
§ 1.1.3 Method of pH measurement .....	3
<b>§ 1.2 pH indicating electrode overview and comparison of pH detection</b> .....	4
§ 1.2.1 Conventional pH indicator electrode .....	4
§ 1.2.2 New method of pH detection .....	6
§ 1.2.3 Comparison pH control methods .....	15
<b>§ 1.3 pH value of the existing control method</b> .....	17
§ 1.3.1 pH buffer method .....	18
§ 1.3.2 Dropping acid and base for pH control method .....	19
§ 1.3.3 Space pH modulation by ampholyte .....	22
§ 1.3.4 Changing the solution pH by the electrode reaction .....	25
§ 1.3.5 Comparison of various pH values of control .....	28
<b>§ 1.4 Significance of pH regulation in life science research</b> .....	29
§ 1.4.1 Activity measurement and detection of enzyme .....	29
§ 1.4.2 Separation and detection of protein .....	31
§ 1.4.3 Cell culture and fermentation .....	32
§ 1.4.4 pH imaging .....	32
§ 1.4.5 pH-driven release of drugs .....	33
§ 1.4.6 pH-driven molecular switch .....	34
<b>§ 1.5 Objective of this thesis</b> .....	37
<b>References</b> .....	39
<b>Chapter 2 Instruments and method section</b> .....	57
<b>§ 2.1 Reagent materials and electrolytic cell</b> .....	57

§ 2.1.1 Reagents and Supplies .....	57
§ 2.1.2 Applied Materials .....	57
§ 2.1.3 Electrolytic cell .....	58
<b>§ 2.2 Equipment introduction and experimental methods .....</b>	<b>60</b>
§ 2.2.1 Electrochemical apparatus .....	60
§ 2.2.2 Netherlands avsta fiber spectrometer .....	63
§ 2.2.3 Other instruments .....	65
§ 2.2.4 Electrochemical testing methods .....	67
<b>References .....</b>	<b>69</b>
<b>Chapter 3 Methods and theory of pH control based on conductivity of hydrogen through Pd foil electrolysis cell in the electrochemical series cell .....</b>	<b>70</b>
§ 3.1 Absorption and desorption properties of hydrogen in Pd and Pd foil electrode .....	70
§ 3.1.1 Hydrogen absorption behavior of Pd .....	70
§ 3.1.2 Adsorption-desorption mechanism of Hydrogen in Pd .....	75
§ 3.1.3 Efficiency and hydrogen content of Pd .....	77
§ 3.1.4 Hydrogen diffusion in Pd foil - diffusion coefficient .....	77
§ 3.2. pH regulation method based on conductivity of hydrogen through Pd- foil in electrolytic series cell .....	81
§ 3.2.1 Principles and theory of pH control based on Series electrolytic cell ..	81
§ 3.2.2 Comparison with other pH control methods .....	82
§ 3.3 Electrochemical pH control platform .....	83
§ 3.3.1 Formation of electrolytic series cell with two compartments .....	84
§ 3.3.2 Designing and making pH controller .....	85
§ 3.4 Feasibility Study for electrochemical pH control platform .....	93
§ 3.4.1 Feasibility study of pH control platform by acid-base indicator .....	93
§ 3.4.2 Feasibility study of pH control platform by pH electrode .....	95
<b>Summary .....</b>	<b>96</b>

<b>References</b> .....	98
<b>Chapter 4 Electrochemical pH control platform for real-time performance and pH regulation</b> .....	105
<b>§ 4.1 pH control platform and the auxiliary electrode</b> .....	105
§ 4.1.1 Preparation of Ag / AgCl electrode .....	105
§ 4.1.2 Pd-H pH electrode preparation and performance testing .....	107
§ 4.1.3 Preparation of salt bridge .....	110
<b>§ 4.2 Electrochemical Properties of Palladium (H)</b> .....	110
§ 4.2.1 Hydrogen adsorption on Palladium foil surface and absorption in bulk .....	110
§ 4.2.2 Electrochemical Properties of Pd-black foil electrodes .....	112
§ 4.2.3 Pd foil hydrogen pre-charging method and electrochemical hydriding and dehydriding characteristics .....	122
§ 4.2.4 Pd foil - hydrogen electrode polarization and exchange current density measurement under different pH .....	127
§ 4.2.5 Hydrogen diffusion coefficient in Pd foil .....	131
<b>§ 4.3 pH control in Electrolytic series cell</b> .....	136
§ 4.3.1 Electrochemical behavior of Pd foil in sodium chloride solution .....	136
§ 4.3.2 Choice of Control current .....	138
§ 4.3.3 pH regulation in Symmetrical series electrolysis cell with two-compartments .....	140
§ 4.3.4 pH regulation in Asymmetric series electrolysis cell with two-compartments .....	142
§ 4.3.5 Diffusion of hydrogen ions in the process of pH control .....	148
<b>Summary</b> .....	149
<b>References</b> .....	150
<b>Chapter 5 DNA Preparation, characterization and purification</b> ..	154
<b>§ 5.1 Structure and properties of nucleic acids</b> .....	154
§ 5.1.1 Basic composition of DNA .....	154
§ 5.1.2 Double helix structure of DNA .....	157



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库