

# 全固态新型铵离子选择性电极的制备及性能

刘斯洋<sup>1</sup>, 颜家保<sup>1\*</sup>, 夏正海<sup>2</sup>, 汪坤<sup>2</sup>, 李静<sup>1</sup>, 胡杰<sup>1</sup>, 赵振悦<sup>1</sup>, 贾彪<sup>1</sup>

(1. 武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;  
2. 中韩(武汉)石油化工有限公司, 湖北 武汉 430082)

**摘要:**采用循环伏安法,在玻碳电极上电沉积聚苯胺作为固态接触层,再将铵离子敏感膜溶液滴涂于固态接触层表面,制得了全固态新型铵离子选择性电极,并优化了固态接触层和敏感膜的制备工艺,提高了电极的性能。测试结果表明,该电极在 $10^{-1} \sim 10^{-5}$  mol/L 范围内呈现能斯特响应,响应斜率为 59.30 mV/dec,检测下限低至 $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L,重复测定的相对标准偏差小于 2%;与商用电极相比,消除了 $\text{Na}^+$ 的干扰并提高了 $\text{K}^+$ 的选择性;用于实际废水分析时,电极检测结果准确、性能稳定,具有良好的应用前景。

**关键词:**铵离子;离子选择性电极;全固态;聚苯胺

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0231-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.049

## Preparation and properties of a novel all-solid-state ammonium ion selective electrode

LIU Si-yang<sup>1</sup>, YAN Jia-bao<sup>1\*</sup>, XIA Zheng-hai<sup>2</sup>, WANG Kun<sup>2</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, HU Jie<sup>1</sup>, ZHAO Zhen-yue<sup>1</sup>, JIA biao<sup>1</sup>

(1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;  
2. SINOPEC-SK (Wuhan) Petrochemical Company Limited, Wuhan 430082, China)

**Abstract:** Polyaniline is electrodeposited onto a glassy carbon electrode as solid contact layer by cyclic voltammetry method, and a novel all-solid-state ammonium ion selective electrode is prepared by dripping ammonium ion sensing membrane solution on the surface of solid contact layer. The preparation technologies of solid contact layer and sensitive film are optimized to improve the performance of electrode. The test results show that this electrode exhibits Nernst response for ammonium ion with a slope of 59.30 mV·dec<sup>-1</sup> over the concentration range of  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>, and the detection limit is as low as  $5.0 \times 10^{-6}$  mol·L<sup>-1</sup>. Relative standard deviation of the electrode repeatability is less than 2%. Compared with a commercial electrode, the prepared electrode can eliminate the interference of  $\text{Na}^+$  and improve the selectivity of  $\text{K}^+$ . When it is used in the actual wastewater detection, the detection results are accurate and the performance of the electrode is stable, indicating a potential application prospect.

**Key words:** ammonium ion; ion selective electrode; all-solid-state; polyaniline

氨氮含量常用于判断水体污染程度,是十分重要的水质监测指标<sup>[1]</sup>。常用的氨氮测定方法有分光光度法和电极法<sup>[2-4]</sup>。纳氏试剂分光光度法和水杨酸-次氯酸盐分光光度法作为国家标准分析方法,共同优点是检测准确度和灵敏度高,缺点是需对样品进行前处理,分析操作过程较为复杂,且纳氏试剂还有较大的毒性<sup>[5]</sup>。电极法因具有响应速度快、检测范围广、电极结构简单等优点,被广泛应用于医学分析和环境检测等领域,但传统的离子选择性电极由于内参比电极和内参比溶液的存在,难以微型化,且内参比溶液渗漏还会影响检测结果的准确性<sup>[6]</sup>。近年来,全固态离子选择性电极采用固态接触层代替内参比电极和内参比溶液,使其在电极制备和应用中具有明显优势,将成为离子选择性电极

的发展趋势。

全固态离子选择性电极由敏感膜、固态接触层和导电基材组成。其中敏感膜和固态接触层的性能对电极性能产生重要影响<sup>[7-8]</sup>。本文中通过循环伏安法于玻碳电极上电聚合聚苯胺,然后采用滴涂法在聚苯胺表面制备铵离子敏感膜,通过优化固态接触层和敏感膜的制备工艺,制备出一种全固态新型的铵离子选择性电极,并考察了电极的稳定性、重现性、使用寿命和选择性,旨在为制备和应用全固态铵离子选择性电极提供参考。

## 1 实验试剂与材料

盐酸苯胺、铵离子载体 I、四(4-氯苯基)硼酸钾(KTCIPB)、双(2-乙基己基)癸二酸酯(DOS)、邻

收稿日期:2020-01-16;修回日期:2020-10-12

基金项目:湖北省科技创新专项重大项目(2017ACA179)

作者简介:刘斯洋(1991-),男,硕士生,研究方向为电化学传感器;颜家保(1964-),男,硕士,教授,研究方向为废水生物强化及深度处理研究,通讯联系人,972787445@qq.com。

硝基苯辛醚(o-NPOE)、四氢呋喃(THF)、高分子质量聚氯乙烯(PVC)、无水乙醇、硝酸铵均为分析纯;实验用水均为超纯水,废水取自中韩(武汉)石油化工有限公司生化后出水。

3.0 mm 玻碳电极(GC)、R115 型铂丝对电极、R0303 型 Ag/AgCl 参比电极(上海越磁电子科技有限公司);CHI 760E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);KM-300DE 型超声波清洗器(昆山美美超声仪器有限公司)。

## 2 实验方法

### 2.1 全固态铵离子选择性电极制备

(1)将铵离子载体 I、增塑剂、离子添加剂和 PVC 溶解在 THF 中,配置成铵离子敏感膜溶液。

(2)将玻碳电极用砂纸、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉打磨抛光处理,并分别使用超纯水和无水乙醇清洗,除去电极表面杂质和有机物质,得到光洁的电极表面。

(3)以玻碳电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂丝电极为对电极,通过循环伏安法在盐酸苯胺溶液中电聚合聚苯胺,使用无水乙醇清洗表面未聚合的单体和低聚体,自然晾干。

(4)采用滴涂法在聚苯胺表面滴涂铵离子敏感膜溶液,待有机溶剂挥发后,即得全固态铵离子选择性电极。使用前于  $10^{-3}$  mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中活化 24 h。

### 2.2 分析方法

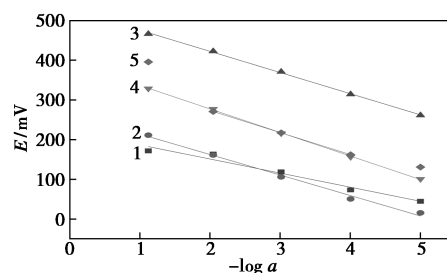
将待测溶液置于 30℃ 恒温水浴中,采用二电极体系,以制备的铵离子选择性电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,放置于待测溶液中,通过电化学工作站测定开路电位值。溶液中待测离子活度的对数与检测电位呈线性关系,符合能斯特方程,根据标准曲线换算成铵离子浓度。

## 3 结果与分析

### 3.1 固态接触层的制备

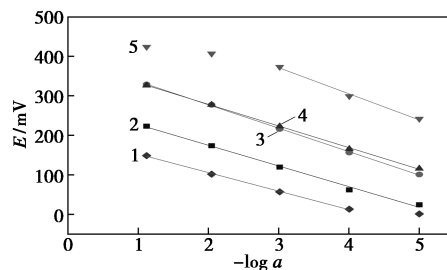
以 1 mol/L 盐酸苯胺溶液作为电解液,玻碳电极、铂片电极、Ag/AgCl 电极分别作为工作电极、对电极和参比电极,采用循环伏安法,扫描速率为 50 mV/s,于玻碳电极上电沉积聚苯胺。扫描圈数和扫描电位会影响固态接触层的厚度、表面状态和聚苯胺的氧化程度,进而影响固态接触层的导电性能。图 1(a)显示了扫描圈数对电极性能的影响,随着扫描圈数的增加,固态接触层厚度相应增加,

电极的响应斜率逐渐增加,当达到 15 圈时,响应斜率达到最大值 59.30 mV/dec,接近理论斜率 59.20 mV/dec,而当扫描圈数继续增大至 30 圈时,电极响应范围下降,在  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  mol/L 范围内呈非线性相关,这是因为聚苯胺对苯胺的电聚合具有自催化作用,随着固态接触层厚度的增加,生成的聚苯胺膜表面粗糙,导电性能下降,而当接触层厚度较薄时,聚苯胺的电导率较低<sup>[9]</sup>。图 1(b)显示了扫描电位的影响,随着初始电位的增加,电极的响应斜率逐渐增加,当初始电位达到 0.45 V 时获得最优响应斜率 59.30 mV/dec,而当初始电位和终止电位分别上升至 0.45 V 和 1.1 V 时,电极响应斜率下降,这是因为聚苯胺发生过氧化,部分生成完全氧化态的聚苯胺,反而使导电能力下降。本文中的固态接触层的制备条件为:电解液为 1 mol/L 的盐酸苯胺,扫描电位为 0.45~0.90 V,扫描速率为 50 mV/s,扫描 15 圈。



1—5 圈;2—8 圈;3—10 圈;4—15 圈;5—30 圈

(a) 扫描圈数



1—0.20~0.90 V;2—0.30~0.90 V;3—0.45~0.90 V;

4—0.60~0.90 V;5—0.60~1.10 V

(b) 扫描电位

图 1 扫描圈数和扫描电位对铵离子选择性电极响应斜率的影响

### 3.2 铵离子敏感膜的制备

敏感膜由离子载体、离子添加剂、增塑剂和聚合物基材组成,是离子选择性电极组成的核心部分。待测离子在敏感膜和溶液界面间产生膜电位,与目标离子活度的对数呈线性关系,符合能斯特方程。本文中以铵离子载体 I 为离子载体,PVC 为聚合物

基材,重点考察了增塑剂和离子添加剂对电极性能的影响。

### 3.2.1 增塑剂对全固态铵离子选择性电极性能的影响

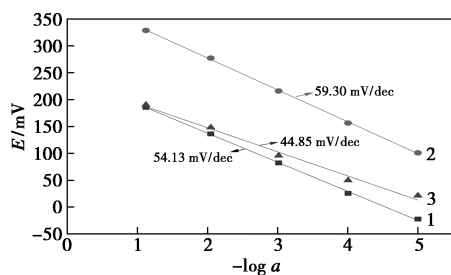
极性不同的增塑剂增塑机理不同,由不同极性的增塑剂制备的电极性能差异显著。表1表明,A电极使用极性增塑剂邻硝基苯辛醚(o-NPOE),响应斜率只有39.07 mV/dec,线性相关度仅为0.9723,B电极使用非极性增塑剂双(2-乙基己基)癸二酸酯(DOS),在相同增塑剂浓度下,B电极的响应斜率达54.13 mV/dec,远高于A电极,而当增塑剂浓度下降时(如C电极),电极性能下降。这是因为适当浓度非极性增塑剂的加入,通过聚合物(PVC)/增塑剂(DOS)之间的溶剂化作用,增大分子间距离,减弱分子间作用力,降低PVC的玻璃化温度,增加聚合物内部离子载体的流动性,并使其在电极表面均匀分布,从而提高了电极的响应斜率、选择性和稳定性。本文中敏感膜增塑剂为DOS,加入量为132 mg/mL。

表1 增塑剂对全固态铵离子选择性电极的电极性能的影响

标号	增塑剂	增塑剂浓度/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	响应斜率/ (mV·dec <sup>-1</sup> )	响应范围/ (mol·L <sup>-1</sup> )	线性相关 度 R <sup>2</sup>
A	o-NPOE	132	39.07	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-5</sup>	0.9723
B	DOS	132	54.13	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-5</sup>	0.9993
C	DOS	66	28.00	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-5</sup>	0.9942

### 3.2.2 离子添加剂对全固态铵离子选择性电极性能的影响

离子添加剂可以增加待测离子在敏感膜表面的结合位点,同时减弱阴离子进入膜中对检测电位的影响。本敏感膜选取四(4-氯苯基)硼酸钾(KTCIPB)作为离子添加剂,结果如图2所示。由图2可以看出,未添加KTCIPB的电极响应斜率仅54.13 mV/dec,加入0.33 mg KTCIPB时,电极的



KTCIPB: 1—0; 2—0.33 mg; 3—0.66 mg

图2 离子添加剂含量对铵离子选择性电极响应斜率的影响

响应斜率达到59.30 mV/dec,接近于理论斜率59.20 mV/dec,检测下限达 $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L,而添加0.66 mg KTCIPB的电极响应斜率迅速下降至44.85 mV/dec。说明适量离子添加剂的加入可以提高电极的响应性能,增加敏感膜上的阴离子位点,使得电极能够更灵敏地检测铵离子,但过多的离子添加剂会影响离子载体对待测离子的选择性,反而使响应斜率降低。

### 3.3 所制备的全固态铵离子选择性电极的性能

#### 3.3.1 全固态铵离子选择性电极的重现性

为了评估铵离子选择电极的重现性,铵离子选择电极反复测量低浓度( $10^{-4}$  mol/L)和高浓度( $10^{-1}$  mol/L)的 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液4次,测试结果如图3所示。由图可知,在 $10^{-4}$  mol/L的 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液中的测量值分别是139.3、141.9、142.3、142.9 mV,在 $10^{-1}$  mol/L的 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液中则为312.3、312.1、311.8、311.4 mV。每个浓度反复测量的电位变化非常小,相对标准偏差小于2%,没有出现明显的信号漂移或者响应迟缓的现象,说明所制备的全固态铵离子选择电极表现出良好的重现性。

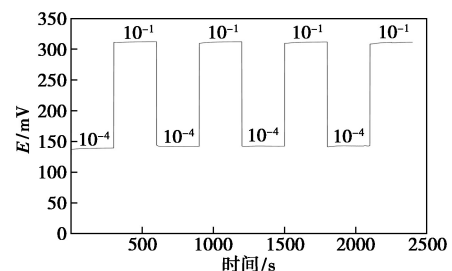
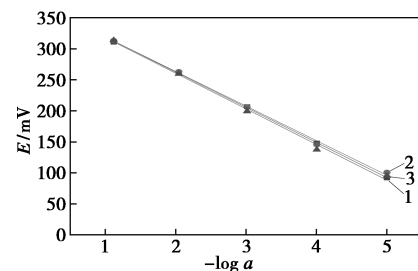


图3 铵离子选择性电极重现性

#### 3.3.2 铵离子选择性电极的稳定性分析

电极的稳定性是指电极在恒定温度条件下,在某一浓度待测溶液中连续测量一段时间,其电位的波动范围。实验将所制备的铵离子选择性电极放置于 $10^{-3}$  mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液中,于30℃下连续测量开路电位2 h,发现电位漂移为0.1 mV/h。并在1个月和3个月时对同一支电极进行标定,如图4所示



1—1 d; 2—1 m; 3—3 m

图4 铵离子选择性电极稳定性

示,发现标定曲线波动较小,说明电极具有良好的稳定性。

### 3.3.3 铵离子选择性电极的使用寿命

为测定所制备的铵离子选择性电极的使用寿命,将电极保存于  $10^{-3}$  mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中,定期对电极进行标定,检测响应斜率,结果如表 2 所示。在整个监测期间,电极斜率为  $(56.78 \pm 2.20)$  mV/dec,接近能斯特方程理论值,电位输出稳定,未出现明显的电位漂移现象,电位响应性能未见明显下降,说明该离子选择性电极使用寿命大于 5 个月。

表 2 铵离子选择性电极使用寿命 mV/dec

使用寿命	1 d	2 d	3 d	1 周	3 周	2 m	3 m	5 m
响应斜率	56.67	55.27	55.98	56.90	55.72	57.31	57.44	58.98

### 3.3.4 铵离子选择性电极的选择性

选择性系数是衡量电极抗干扰能力的性能参数,采用固定干扰法(FIM)测定所制备的铵离子选择性电极的选择性系数,固定干扰离子浓度均为  $10^{-2}$  mol/L,结果如表 3 所示。若  $\lg K_{i,j} < -2$ ,可忽略该离子的干扰,因此本文中制备的电极可消除废水中常见  $\text{Na}^+$  的干扰,并提高对  $\text{K}^+$  的选择性。与商业电极<sup>[10]</sup>和浙江大学以聚邻苯二胺为敏感膜的电极<sup>[5]</sup>相比,研制的全固态铵离子选择性电极性能更优,具有更好的应用前景。

表 3 固定干扰法测定铵离子选择电极的选择性系数

干扰离子/ ( $10^{-2}$ mol·L <sup>-1</sup> )	$\lg K_{i,j}$		
	自制电极	商业电极	聚邻苯二胺
$\text{Li}^+$	-3.1	-3.6	-0.97
$\text{Na}^+$	-2.5	-2.0	-0.94
$\text{K}^+$	-1.3	-0.6	-0.95
$\text{Mg}^{2+}$	-4.3	-4.2	-1.90
$\text{Ca}^{2+}$	-4.4	-4.4	-1.83
$\text{Ba}^{2+}$	-4.1	—	-1.88
$\text{Fe}^{3+}$	-4.4	—	-2.18

### 3.3.5 实际水样中铵氮的检测

取自来水和石油炼化生化尾水,于上述水样中均准确加入 0.1 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  标准液,再使用铵离子选择性电极测量铵离子含量,结果如表 4 所示。

表 4 实际水样分析检测结果

水样	自来水	石化生化尾水
原水铵离子含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.07	0.92
加标后理论浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	14.07	14.92
加标后实际测量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	14.02	14.91
相对偏差 RD/%	0.36	0.07

结果显示,实际测量值与理论值相对偏差小于 0.5%,说明所制备的铵离子选择性电极具有较好的应用前景。

## 4 结论

(1)采用循环伏安法,于玻碳电极上电沉积固态接触层(聚苯胺),制备工艺条件为:以 1 mol/L 盐酸苯胺溶液作为电解液,扫描速率为 50 mV/s,扫描电位为 0.45~0.90 V,扫描 15 圈。

(2)以四氢呋喃为溶剂溶解聚氯乙烯,同时添加铵离子载体 I、增塑剂(DOS)、离子添加剂(KT-CIPB),制成敏感膜溶液,将其滴涂于聚苯胺玻碳电极上,待溶剂挥发后,即制得全固态新型铵离子选择性电极。

(3)研制的全固态铵离子选择性电极在  $10^{-1}$  ~  $10^{-5}$  mol/L 范围内呈能斯特响应,响应斜率为 59.30 mV/dec,检测下限可达  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L,电极寿命长达 5 个月以上,与商业电极相比消除了  $\text{Na}^+$  的干扰并提高了  $\text{K}^+$  的选择性,用于实际废水分析,电极检测结果准确、性能稳定,具有良好的应用前景。

## 参考文献

- [1] 冀春苗,王晓爽,谢一多,等.离子选择性电极法测定污水处理厂进出水中的氨氮含量[J].净水技术,2017,(6):81-85.
- [2] 顾金凤,凌芳,曹丽丽,等.水样中氨氮分析方法的研究[J].化学试剂,2015,37(5):420-424.
- [3] Del Valle M, Gallardo J, De-Roman M, et al. An electronic tongue using potentiometric all-solid-state PVC-membrane sensors for the simultaneous quantification of ammonium and potassium ions in water[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377(2): 248-256.
- [4] Huang Y, Li J, Yin T, et al. A novel all-solid-state ammonium electrode with polyaniline and copolymer of aniline/2, 5-dimethoxyaniline as transducers[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 741:87-92.
- [5] 阚雅婷.基于邻苯二胺和 18-冠醚-6 新型全固态铵离子选择电极的研制与性能比较[D].杭州:浙江大学,2017.
- [6] 安清波,贾菲,许佳楠,等.全固态离子选择性电极研究进展[J].中国科学:化学,2017,47(5):30-37.
- [7] Bobacka J. Conducting polymer-based solid-state ion-selective electrodes[J]. Electroanalysis, 2006, 18(1):7-18.
- [8] Zahran E M, New A, Gavalas V, et al. Polymeric plasticizer extends the lifetime of PVC-membrane ion-selective electrodes[J]. Analyst, 2014, 139:757-763.
- [9] 李发闯,苏光,郭战永,等.电化学合成聚苯胺膜及其腐蚀防护性能[J].电镀与精饰,2019,41(10):5-8.
- [10] 黄元凤.用于水体中部分营养盐原位探测的全固态电极的研制及表征[D].杭州:浙江大学,2017. ■