

全固态硝酸根离子选择性电极的 制备及其性能研究

连冰冰, 颜家保*, 胡杰, 鲍彦舟

(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)

摘要:硝酸盐含量常用于判断水体质量和受污染程度, 是重要的水质检测指标。以玻璃碳电极为基底电极、聚3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOT)为固态接触层、聚氯乙烯(PVC)为敏感基膜制备了一种新型全固态硝酸根离子选择性电极, 并考察了该电极的电化学特性。结果表明, 以PEDOT为固态接触层能有效促进电极离子-电子之间信号传导, 提高电极的稳定性。该电极在 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L范围内的硝酸铵溶液中呈良好的能斯特响应, 响应斜率可达53.7 mV/dec, 响应时间在50 s以内。该电极的重现性、选择性好, 使用寿命超过3个月。

关键词:硝酸根; 全固态; 离子选择性电极; 聚3,4-乙炔二氧噻吩; 电极性能

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)10-0135-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.027

Preparation and properties of all-solid-state nitrate ion selective electrode

LIAN Bing-bing, YAN Jia-bao*, HU Jie, BAO Yan-zhou

(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)

Abstract: The content of nitrates can often be used to judge the quality of water bodies and the degree of pollution, and it is an important water quality testing index. A novel all-solid-state nitrate ion selective electrode is prepared by using glassy carbon electrode as the base electrode, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as solid contact layer, and polyvinyl chloride (PVC) as the sensitive base membrane. The electrochemical characteristics of the electrode are investigated. It is found that using PEDOT as solid contact layer can effectively promote the ion-electron signal conduction between the electrodes and improve the stability of the electrodes. Besides, the electrode exhibits a good Nernst response in ammonium nitrate solution with a concentration in the range of $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹, the response slope can reach 53.7 mV·dec⁻¹, and the response time is within 50 s. It shows a good reproducibility, a high selectivity, and a service life exceeding 3 months.

Key words: nitrate; all-solid-state; ion-selective electrode; poly(3,4-ethylenedioxythiophene); electrode performance

硝酸盐含量过高会引起水体富营养化、藻类和微生物迅速生长、溶解氧含量急剧下降、大量鱼类和水生生物因缺氧而死亡;其次,硝酸盐被还原为亚硝酸盐时,可将人体红蛋白中的Fe²⁺转化为Fe³⁺,导致红血球变性,从而失去携氧能力,危及人的身体健康^[1]。因此,硝酸盐是众多环境监测项目中的一个重要指标。目前,水中检测硝酸根的方法主要有分光光度法、离子色谱法及离子选择电极法等^[2]。分光光度法需对水样预处理且对环境造成二次污染;离子色谱法仪器结构复杂、购置及维护费用高;而离子选择电极法具有操作简便、检测限宽、检测快速等优点,在环境监测方面具有广阔的应用前景^[3-4]。

传统的离子选择电极由敏感膜、内参比溶液、内

参比电极以及电极腔体4部分组成。但电极在使用过程中存在内参比溶液泄漏的问题,导致电位不稳定无法用于实时在线监测。而全固态离子选择性电极以固态接触层替代内参比电极和内参比溶液,提高了电极基体和敏感膜之间的离子-电子导通能力,成为一种离子选择性电极的新兴发展方向^[5-8]。

全固态硝酸根离子选择性电极中敏感膜和固态接触层的性能对电极产生重要影响^[9-10]。笔者以导电聚合物聚3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOT)为电极的固态接触层^[11-13]、PVC为敏感基膜,优化了电极敏感膜的制备工艺,成功制备出对硝酸根响应良好的全固态硝酸根离子选择性电极,为水环境中硝酸盐的在线监测提供新的测试方法。

收稿日期:2020-11-26;修回日期:2021-08-12

基金项目:湖北省科技创新专项重大项目(2017ACA179)

作者简介:连冰冰(1995-),女,硕士研究生,研究方向为电化学传感器,118037598570@163.com;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,通讯联系人,972787445@qq.com。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760E 电化学工作站,上海辰华有限公司生产;YL-100 超纯水机,深圳市亿利源科技有限公司生产;ME204E 分析天平,梅特勒-托利多国际有限公司生产;85-2A 磁力搅拌器,江苏科析仪器有限公司生产;3.0 mm 玻碳电极、Pt210 铂片对电极、R0303 型 Ag/AgCl 参比电极,上海越磁电子科技有限公司生产。

硝酸铵、四氢呋喃、硫酸钠、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;3,4-乙炔二氧噻吩、双(2-乙基己基)癸二酸酯(DOS)、邻硝基苯辛醚(o-NPOE)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二壬酯(DOP),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;硝酸根离子载体 I、三十二烷基甲基氯化铵(TDMAC),均为分析纯,购于 Sigma 中国试剂网。

1.2 电极的制备方法

(1)将玻碳电极(GC)用砂纸、 Al_2O_3 抛光粉打磨抛光处理,并分别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。

(2)取 0.1 mol/L 3,4-乙炔二氧噻吩单体溶解于 50 mL 浓度为 0.1 mol/L 的硫酸钠电解质溶液中,采用三电极聚合体系恒电位聚合 3,4-乙炔二氧噻吩制得 GC/PEDOT 电极。

(3)以四氢呋喃为溶剂溶解聚氯乙烯(PVC),同时添加硝酸根离子载体 I、增塑剂及离子添加剂,制成硝酸根离子敏感膜溶液,将其滴涂在 GC/PEDOT 电极表面,待有机溶剂挥发后,即制得全固态硝酸根离子选择性电极(GC/PEDOT/ NO_3^- -ISE)。

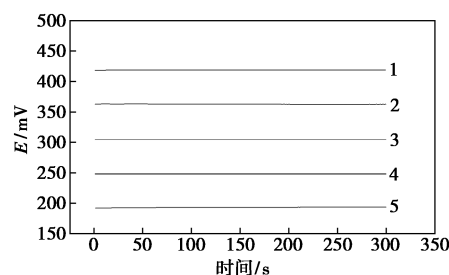
2 结果与讨论

2.1 固态接触层对电极电位的稳定作用

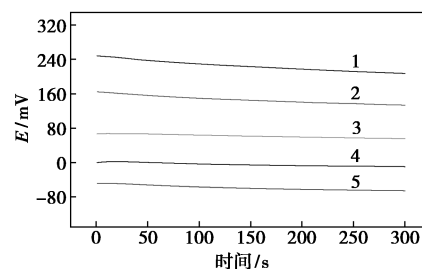
全固态离子选择性电极采用固态接触层代替传统液接式电极的内参比溶液和内参比电极,具有检测限低、性能稳定、易于制备和维护等优点,聚苯胺、聚吡咯和聚 3,4-乙炔二氧噻吩等由于具有优良的离子-电子导电能力,常用作全固态电极的固态接触层。

导电聚合物聚 3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOT)为固态接触层时对电极电位的稳定作用如图 1 所示。图 1(a)为玻碳电极上先电聚合聚 3,4-乙炔二氧噻吩固态接触层,然后滴涂硝酸根离子敏感膜制成电

极;图 1(b)为直接在玻碳电极表面滴涂硝酸根离子敏感膜制成电极的电位响应情况。



(a) GC/PEDOT/ISE



(b) GC/ISE

1— 10^{-5} mol/L; 2— 10^{-4} mol/L; 3— 10^{-3} mol/L;
4— 10^{-2} mol/L; 5— 10^{-1} mol/L

图 1 GC/PEDOT/ISE、GC/ISE 电极的开路电位 $E-t$ 曲线

由图 1(a)中可以看出,不同检测浓度下的电极电位信号均十分稳定,表明导电聚合物聚 3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOT)作为固态接触层具有优异的离子-电子转换性能。由图 1(b)中可以看出,电极虽然结构简单,但由于没有固态接触层,缺乏离子-电子转换介质而使其发生界面导通障碍,电极输出电位不稳定,特别是 10^{-5} 、 10^{-4} mol/L 及 10^{-1} mol/L 浓度下的电极电位呈不断下降趋势。

2.2 敏感膜制备条件的优化

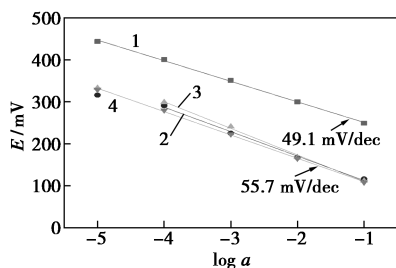
敏感膜是离子选择性电极的核心组成部分,一般由聚合物基体材料、离子载体、增塑剂和离子添加剂 4 部分组成,可将待测液中待测离子的活度转化为膜电位。

2.2.1 离子添加剂的影响

离子添加剂主要是促进敏感膜与溶液中的离子交换,保证敏感膜对溶液中某一类电荷离子的选择性透过,并增加敏感膜的导电性。该敏感膜选取三十二烷基甲基氯化铵(TDMAC)为离子添加剂。

离子添加剂质量对电极响应斜率的影响如图 2 所示。由图 2 可知,未添加 TDMAC 的电极响应斜率仅为 49.1 mV/dec,加入 1 mg TDMAC 时,电极的能斯特响应范围可达到 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5}$,斜率为

53.7 mV/dec, 接近于理论值 59.2 mV/dec。但加入 2 mg 或 0.33 mg TDMAC 时, 电极仅在 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L 之间呈现良好的线性响应, 浓度下降至 10^{-5} mol/L 时, 发生明显弯曲。说明适量离子添加剂的加入可以提高电极的响应性能, 提高电极对硝酸根离子的灵敏度, 但过多或过少的离子添加剂则会影响离子载体对待测离子的选择性, 反而会降低电极的响应性能。



1—0 mg; 2—0.33 mg; 3—1 mg; 4—2 mg

图2 离子添加剂质量对电极响应斜率的影响

2.2.2 增塑剂的影响

增塑剂因极性差异而具有不同的介电常数和脂溶性, 进而影响离子选择性膜的选择性和检出限。4种增塑剂 *o*-NPOE、DOP、DOS、DBP 对电极性能的影响如表1所示。由表1可以看出, 使用极性增塑剂邻硝基苯辛醚(*o*-NPOE)的D电极的响应斜率只有 44.3 mV/dec, A、B、C 电极使用的是非极性增塑剂, 电极的响应斜率均优于使用极性增塑剂的D电极, B电极使用DOP增塑剂, 性能最好, 电极响应斜率可达到 53.7 mV/dec, 线性相关度为 0.999 0。

表1 增塑剂对电极性能的影响

标号	增塑剂	响应斜率/ (mV·dec ⁻¹)	响应范围/ (mol·L ⁻¹)	线性相关度 <i>R</i> ²
A	DOS	51.8	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	0.9760
B	DOP	53.7	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	0.9990
C	DBP	49.9	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	0.9890
D	<i>o</i> -NPOE	44.3	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	0.9974

2.3 制备电极的性能

2.3.1 电极的响应时间及重现性

电极的响应时间是指从离子选择性电极和参比电极同时接触待测溶液时算起, 到电池电动势达到稳定值时所经历的时间。电极测试过程中, 被测硝酸根离子浓度分别为 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L, 溶液的温度为 30℃, 5次测量平均值作为电极的响应时间。 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L 的响应时间依次为 47、31、27、18、

9 s, 表明研制的全固态硝酸根离子选择性电极的响应非常迅速, 浓度越高, 响应越快, 即便浓度低至 10^{-5} mol/L, 响应时间也不到 50 s。

电极的重现性也称电极的“记忆响应”, 其表现为电极电势是否会因为溶液浓度的快速改变而对同一溶液出现较大的差异。实验时先将电极放入 10^{-4} mol/L 的 NH_4NO_3 溶液中检测开路电位, 稳定后清洗电极, 再放入 10^{-1} mol/L 的 NH_4NO_3 溶液中, 4次反复测量, 结果如图3所示。由图3中可以看出, 各浓度下电位变化相对标准偏差均小于 2%, 说明所制备的全固态硝酸根离子选择电极能表现出良好的重现性。

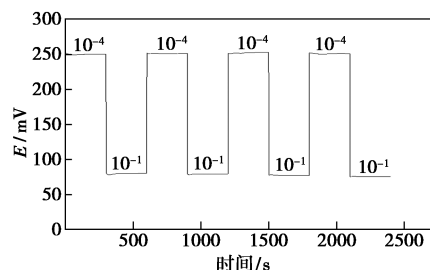


图3 电极的重现性

2.3.2 电极的选择性

理想情况下, 离子选择性电极只对特定的目标离子有能斯特响应, 但实际检测中, 也会对其他干扰离子产生响应, 从而影响待测离子的准确性。选择性系数($K_{i,j}$)是恒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2所示。若 $\lg K_{i,j}$ 小于 -2, 即可忽略该离子的干扰。

表2 固定干扰法测定电极的选择性系数

干扰离子浓度/(10^{-2} mol·L ⁻¹)	$\lg K_{i,j}$ (PEDOT)	$\lg K_{i,j}$ (PPY) ^[10]
Cl^-	-2.16	-2.15
NO_2^-	-1.85	-1.97
HCO_3^-	-2.94	—
CH_3COO^-	-2.90	—
CO_3^{2-}	-3.57	-4.58
SO_4^{2-}	-3.23	-4.18
PO_4^{3-}	-4.14	-4.97

由表2中可以看出, 以3,4-乙炔二氧噻吩为固态接触层的全固态硝酸根离子选择性电极与江南大学以聚吡咯为固态接触层的电极相比, 抗干扰能力较好, 具有良好的应用前景。

2.3.3 电极的使用寿命

为测定硝酸根离子选择性电极的使用寿命,将电极保存于 10^{-3} mol/L NH_4NO_3 溶液中,定期对电极进行标定,检测其响应斜率,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,在整个监测期间,电极斜率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,电极性能稳定,说明该离子选择性电极使用寿命至少大于 3 个月。

表 3 电极的使用寿命

使用寿命/d	1	3	5	7	30	60	90
响应斜率/(mV·dec ⁻¹)	53.4	53.2	53.6	53.7	54.7	54.6	54.9

2.3.4 pH 及温度的影响

pH 及温度过高或过低均会影响电极电势的稳定性。选择 1×10^{-3} mol/L 的硝酸铵溶液为测试溶液,通过 Tris-HCl 缓冲溶液调节 pH,不同 pH 及温度下的电极电势分别如图 4 和图 5 所示。

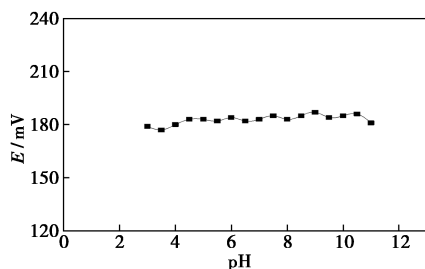


图 4 pH 对电极电势的影响

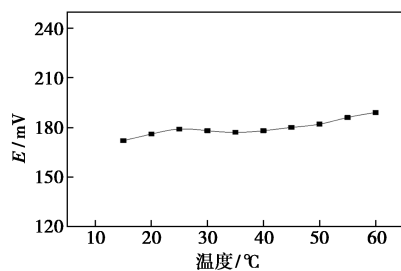


图 5 温度对电极电势的影响

由图 4 中可以看出,当溶液 $\text{pH} < 4$ 时,随着溶液酸性增强,电极电位逐渐降低,这与活性物质中的 N、O 元素受 H^+ 配位的质子化作用有关;当 $\text{pH} > 10.5$ 时,由于 OH^- 的干扰导致电极的响应电位逐渐降低。该电极在 10^{-3} mol/L 硝酸铵溶液中电位保持稳定在 pH 范围为 4~10.5,具有良好应用前景。

由图 5 中可以看出,该电极在 10^{-3} mol/L 硝酸铵溶液中可保持较宽的电位稳定范围(20~50°C)。随着待测溶液温度的升高,全固态硝酸根离子选择性电极的电势升高,根据能斯特(Nernst)方程 $E =$

$E^0 + RT/ZF \ln a_i(\text{aq})$ 可知,温度(T)升高会导致离子选择性电极较大的电位响应。

3 结论

(1) 固态接触层聚 3,4-乙炔二氧噻吩作为离子-电子转移的中间体,能将电化学信号有效和稳定地转变为电信号,保证电位的稳定性。

(2) 以四氢呋喃为溶剂、聚氯乙烯(PVC)为基膜、DOP 为增塑剂,同时添加适量的硝酸根离子载体 I 以及离子添加剂(TDMAC),制成硝酸根离子敏感膜溶液,并将其滴涂于 GC/PEDOT 电极上,成功制得 GC/PEDOT/ NO_3^- -ISE 电极。

(3) 制备的全固态硝酸根离子选择性电极在 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mol/L 范围内呈能斯特响应,响应斜率为 53.70 mV/dec,检测下限可达 $10^{-5.5}$ mol/L,电极寿命达 3 月以上,电极的抗干扰能力、重现性及选择性均好,应用前景良好。

参考文献

- [1] 毕晶晶,彭昌盛,胥慧真.地下水硝酸盐污染与治理研究进展综述[J].地下水,2010,(1):103-108.
- [2] 刘建坤,朱家平,郑荣华.水中硝酸根测定方法研究进展[J].工业水处理,2010,30(3):13-15.
- [3] Radu A, Radu T, McGraw C, et al. Ion selective electrodes in environmental analysis [J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2013, 78(11):1729-1761.
- [4] 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):524-531.
- [5] 宋彩侨.固态离子选择性电极检测血清钾离子[D].大连:大连理工大学,2019.
- [6] 邢亮.全固态硫酸根离子选择电极的研制及其在海水中的运用[D].杭州:浙江大学,2018.
- [7] 曾现忠.固态离子选择性电极检测体系的构建及其在海水钾、钙分析中的应用[D].烟台:中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所),2017.
- [8] Hu J, Stein A, Bühlmann P. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2016, 76:102-114.
- [9] 杨金凤,杨慧中.全固态硝酸根离子选择电极的性能分析[J].环境工程学报,2017,(1):329-335.
- [10] 宋小娟.硝酸根离子电极的开发与研究[D].无锡:江南大学,2014.
- [11] 刘斯洋.全固态新型铵离子选择性电极的研制[D].武汉:武汉科技大学,2020.
- [12] Jarvis J M, Guzinski M, Pendley B D, et al. Poly(3-octylthiophene) as solid contact for ion-selective electrodes: Contradictions and possibilities [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, 20(11):3033-3041.
- [13] 李金龙,徐建华,熊平,等.石墨烯/二氧化锰/聚 3,4-乙炔二氧噻吩三相复合电极的制备及电化学性能[J].功能材料,2014,(7):104-107. ■