全固态磷酸氢根离子选择性电极的制备及性能研究

刘 畅[1],陈玉石[2],邸雪梅[2],胡 杰[3],鲍彦舟[1],颜家保[2*]
(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.石化盈科信息技术有限责任公司,上海 200050;
3.武汉轻工大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430023)

摘要:以玻碳电极为基底电极、循环伏安法电聚合聚苯胺(PANI)为固态接触层、合成的壳聚糖-蒙脱石复合材料为离子载体、聚氯乙烯(PVC)为敏感基膜,制备了一个新型全固态磷酸氢根离子选择性电极,并考察了该电极的电化学性能;利用SEM和XRD研究了蒙脱石、壳聚糖和壳聚糖-蒙脱石的表观形貌与结构。结果表明,PANI固态接触层增强了离子选择性膜和电子导体间的离子-电子导电能力,提高了电极的稳定性。该电极在1×10^{-1}~1×10^{-6} mol/L的磷酸氢二钠溶液中呈现良好的能斯特响应,响应斜率为33.09 mV/dec,响应时间在50 s以内,具有优异的重现性和抗干扰能力,电极使用寿命超过2个月。

关键词:磷酸盐;聚苯胺;全固态;离子选择性电极;壳聚糖-蒙脱石复合材料
中图分类号:X832 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)10-0121-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.023

Preparation and properties of all-solid-state hydrogen phosphate ion selective electrode

LIU Chang[1], *CHEN Yu-shi*[2], *DI Xue-mei*[2], *HU Jie*[3], *BAO Yan-zhou*[1], *YAN Jia-bao*[2*]
(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.Petro-CyberWorks Information Technology Co., Ltd., Shanghai 200050, China;
3.School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: A novel all-solid-state hydrogen phosphate ion-selective electrode is prepared with glassy carbon electrode as the base electrode, cyclic voltammetry electropolymerized polyaniline (PANI) as the solid contact layer, synthetic chitosan-montmorillonite composite as ionophore, and polyvinyl chloride (PVC) as the sensitive substrate membrane. The electrochemical performance of the electrode is investigated, and the apparent morphology and structure of montmorillonite, chitosan and chitosan-montmorillonite are studied by means of SEM and XRD. It is show by results that PANI solid-state contact layer enhances the ion-electron conductivity between the ion-selective membrane and the electronic conductor, and improves the stability of the electrode. The electrode presents a good Nernst response in the disodium hydrogen phosphate solution in the range of 1×10^{-1}-1×10^{-6} mol·L^{-1}, the response slope is 33.09 mV·dec^{-1}, and the response time is within 50 s. It has excellent reproducibility and anti-interference ability, and its service life exceeds 2 months.

Key words: phosphates; polyaniline; all-solid-state; ion-selective electrode; chitosan-montmorillonite composite

磷作为水质重要检测指标之一,其质量浓度的高低能反映水质的好坏程度。当水体的磷质量浓度超过0.2 mg/L时,就会导致水体发生富营养化。因此,开发一种快速、准确的磷酸盐检测方法对于及时反映水质状况具有重要意义。目前,最常见的磷酸盐检测方式包括分光光度法[1]、离子色谱法[2]和电极法。其中,钼酸铵分光光度法和离子色谱法需要对水样进行预处理,且存在操作复杂、耗时长等缺点,难以实现水质的实时、快速检测。电极法由于具备操作简单、响应速度快、检测范围广等优点,在环境监测领域中具有广泛的应用前景[3-4]。

电极法检测的关键在于电极,传统的离子选择性电极由敏感膜、电极腔体、内参比溶液及内参比电极四部分组成。但由于电极在实际应用过程中,内参比溶液受到环境和气温的影响,可能发生内参比溶液渗漏等问题,进而影响检测结果的准确性[5-7]。

收稿日期:2022-12-06;**修回日期**:2023-07-28
基金项目:湖北省科技创新专项重大项目(2017ACA179);武汉科技大学"十四五"湖北省优势特色学科(群)项目(2023B0501)
作者简介:刘畅(1998-),男,硕士生,研究方向为电化学传感器,2090073982@qq.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,972787445@qq.com。

而全固态离子选择性电极用固态接触层替代了传统离子选择性电极上的内参比电极和内参比溶液,增强了电极基体和敏感膜之间离子与电子的导通能力,使得电极内阻变小、性能更稳定[8-9]。近年来,壳聚糖及其衍生物已经开始广泛应用于离子选择性电极的研究,尤其是壳聚糖-蒙脱石复合材料作为离子载体,大大提高了磷酸氢盐电化学传感器的选择性和灵敏度[10]。

笔者以导电聚合物聚苯胺(PANI)为固态接触层、PVC 为敏感基膜、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为增塑剂、壳聚糖-蒙脱石复合材料为离子载体,成功制备出一种新型的全固态磷酸氢根离子选择性电极,为水体中磷酸氢根离子的在线分析提供了一种新的检测方法[11-13]。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

CHI760E 型电化学工作站,上海辰华有限公司生产;ME204E 分析天平,梅特勒-托利多国际有限公司生产;YL-100 超纯水机,深圳科欣仪器有限公司生产;85-2A 磁力搅拌器,江苏科欣仪器有限公司生产; 3.00 mm 玻碳电极、铂丝电极、R0303 型 Ag/AgCl 参比电极,上海越磁电子科技有限公司生产。

盐酸苯胺、四氢呋喃、蒙脱石、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、硝酸铬,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;高分子质量聚氯乙烯(PVC)、磷酸氢二钠、壳聚糖,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;所有测量溶液均用去离子水配制。

1.2 壳聚糖-蒙脱石复合材料的制备

室温下取 3 g 蒙脱石分散在 100 mL 的去离子水中搅拌 1 d,然后称取 1 g 壳聚糖溶解于 200 mL 2%的醋酸水溶液中,在 70℃下搅拌 3 h,待壳聚糖溶液充分溶解后冷却至室温并调节溶液 pH 至 4.8。然后,把壳聚糖溶液缓慢滴加到蒙脱石悬浮液中,充分混合后在 60℃下搅拌 1d。最后,将制得的壳聚糖-蒙脱石复合材料离心、清洗,60℃下烘干,得到壳聚糖-蒙脱石复合材料,将其作为敏感膜的离子载体。

1.3 全固态磷酸氢根离子选择性电极的制备

(1)先将玻碳电极在砂纸上打磨到电极表面平整,然后用 Al_2O_3 粉末研磨抛光处理,最后再依次用超纯水和无水乙醇溶液清洗电极表面,除去电极表面其他物质残留物。

(2)采用三电极体系,工作电极为玻碳电极,对电极为铂电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,通过循环伏安法在玻碳电极表面电聚合苯胺单体得到聚苯胺,然后用无水乙醇清洗电极表面,以去除未聚合的单体和低聚体。

(3)将聚氯乙烯(PVC)、离子载体、增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)按照一定的比例溶解于四氢呋喃中,再混合生成磷酸氢根离子的敏感膜溶液,将其滴涂在 GC/PANI 电极表面,待有机溶剂挥发完全后,再将其放在 10^{-1} mol/L 的 $Cr(NO_3)_3$ 中活化 24 h。

1.4 分析方法

室温下,以制备的磷酸氢根离子选择性电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,采用开路电位时间法检测溶液中磷酸氢根离子的浓度。

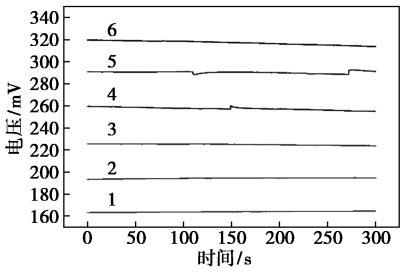
2 实验结果与讨论

2.1 固态接触层对电极电位的稳定作用

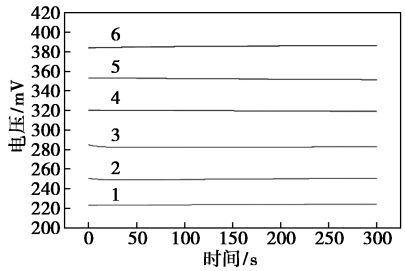
全固态离子选择性电极采用固态接触层取代传统离子选择性电极的内参比系统,使电极装置更加稳定、易于维护。导电聚合物也可用作全固态电极的固态接触层,在离子选择性膜和电子导体间发挥优异的离子—电子导电能力,如聚苯胺、聚吡咯和聚 3-辛基噻吩。

以聚苯胺(PANI)为固态接触层、1 mol/L 盐酸苯胺溶液为电解液,通过循环伏安法(扫描速率为 50 mV/s、扫描电位为 0.45~0.90 V、扫描圈数为 15 圈)在玻碳电极表面电沉积聚苯胺。直接滴涂敏感膜和电聚合聚苯胺作为固态接触层后再滴涂敏感膜制成电极的电位响应情况如图 1 所示。

由图 1(b)中可以看出,在不同磷酸氢根离子浓度下所检测的开路电位都非常稳定,表明导电聚合物聚苯胺(PANI)作为固态接触层拥有良好的离子-电子转换性能。从图 1(a)中可以看出,电极尽



(a)GC/ISE



(b) GC/PANI/ISE

1—10^{-1} mol/L;2—10^{-2} mol/L;3—10^{-3} mol/L;
4—10^{-4} mol/L;5—10^{-5} mol/L;6—10^{-6} mol/L

图 1　GC/ISE、GC/PANI/ISE 电极的开路电位曲线

管构造非常简单,但却因为没有固态接触物质,缺乏离子-电子转换介质而导致电极的表面导通困难,电极输出电位不稳定,尤其是 10^{-6}~10^{-3} mol/L 浓度下的电极电位呈现持续下降趋势。

2.2　全固态磷酸氢根离子选择性电极的性能

2.2.1　全固态磷酸氢根离子选择性电极的电势响应

配制浓度为 10^{-1}、10^{-2}、10^{-3}、10^{-4}、10^{-5}、10^{-6}、10^{-7} mol/L 的磷酸氢二钠溶液(调节溶液 pH = 7),电极在各溶液中测试时间为 300 s,电势拟合曲线如图 2 所示。

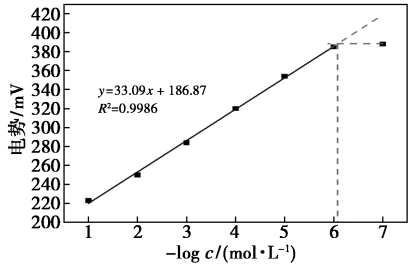


图 2　磷酸氢根离子选择电极的电势拟合曲线

由图 2 可以看出,电极在不同磷酸氢根离子浓度下测得的开路电位值与相应离子浓度的负对数呈线性相关,R^2 为 0.998 6,对应电极的响应斜率为 33.09 mV/dec,检测下限为 8.5×10^{-7} mol/L,电极表现出检测范围广、下限低等优点。

2.2.2　全固态磷酸氢根离子选择性电极的响应时间及重现性

离子选择性电极的响应时间是指从工作电极与参比电极同时与溶液接触的时刻到电位值达到稳定的时间。在检测中,电极的响应时间会根据主要离子浓度、测量介质中的干扰水平和溶液成分的改变而变化。电极测量过程中,所配制磷酸氢根离子浓度为 10^{-6}~10^{-1} mol/L,取 5 次测量时间平均值作为电极在该浓度下的响应时间。最终结果表明,在 10^{-6}~10^{-1} mol/L 磷酸氢根离子浓度下,电极的响应时间分别为 54、48、41、35、27、18 s,表明所研制的电极响应速度快,并且离子浓度越高,对应响应时间越短,在最低浓度 10^{-6} mol/L 时,其响应时间也不超过 1 min。

为了检测电极的重现性,先将电极放入 10^{-4} mol/L 的 Na_2HPO_4 溶液中检测开路电位,待电位值稳定后取出,清洗电极,然后放入 10^{-1} mol/L 的 Na_2HPO_4 溶液中进行检测,重复测量 4 次,检测结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在相同浓度下测得的电极电位值很稳定,电位的相对标准偏差均低于 2%,说明该电极对 HPO_4^{2-} 的测定有着优异的再现性能。

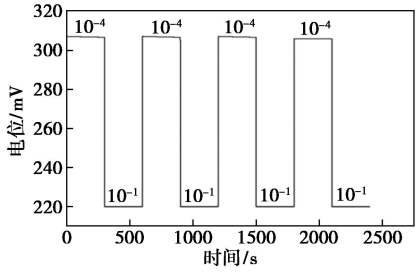


图 3　电极的重现性

2.2.3　全固态磷酸氢根离子选择性电极的选择性

选择性系数是反映电极抗干扰能力的主要参数,电极的选择性系数采用固定干扰法(FIM)计算,干扰离子浓度均为 10^{-2} mol/L,计算结果如表 1 所示。当 $\lg K_{i,j}<-2$ 时,即当选择性系数等于 0.01 时,干扰离子的影响可以忽略不计,由表 1 中可以看出,制备的电极抗干扰性能较好。

表 1　固定干扰法测定电极的离子选择性系数

干扰离子浓度/(10^{-2} mol·L^{-1})	选择性系数	$\lg K_{i,j}$
NO_3^-	6.89×10^{-3}	−2.16
Cl^-	1.71×10^{-3}	−2.77
SO_4^{2-}	2.31×10^{-4}	−3.64
CH_3COO^-	3.25×10^{-3}	−2.49

2.2.4　全固态磷酸氢根离子选择性电极的使用寿命

为了测得磷酸氢根离子选择性电极的使用寿命,将电极反应情况进行记录,并定期地对电极进行检测,以测试其响应斜率,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,在 2 个月的检测期间,电极符合能斯特

响应,电位输出波动小,不发生严重的电位偏移情况,电极运行平稳,表明电极的使用寿命至少超过 2 个月。

表 2 电极的使用寿命

使用寿命/d	1	3	5	7	30	60
响应斜率/(mV·dec^{-1})	32.6	32.4	32.8	32.9	33.4	33.3

2.2.5 全固态磷酸氢根离子选择性电极的电化学阻抗谱

在足够大的频率范围内,在阻抗谱高频区域的弧线是由传递过程控制的特征阻抗圆弧,圆弧直径大小表示电荷转移速率的大小,直径越小,意味着电荷转移的速率越大。电极的电化学阻抗谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,阻抗谱在低频区具有扩散控制的特征直线,大约 45°角,表明此时存在由扩散引起的韦伯阻抗,主要是由浓差极化引起的,其扩散途径主要是通过 HPO_4^{2-} 嵌入工作电极表面的过程,而在高频区域,高频电阻大小仅为 90 Ω,有较小的圆弧直径,且电荷转移速率较快,表明离子敏感膜和固态接触层间拥有良好的离子-电子转换速率。

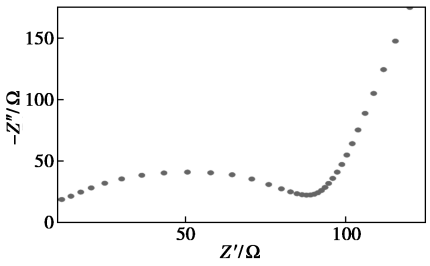
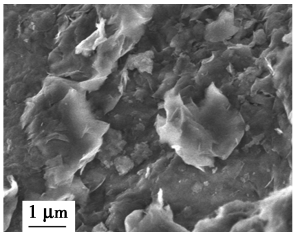


图 4 电极的电化学阻抗谱

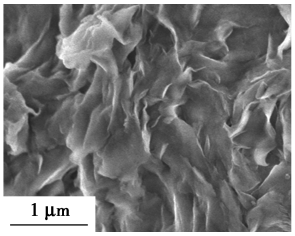
2.3 壳聚糖-蒙脱石复合材料的表征

2.3.1 复合材料的 SEM

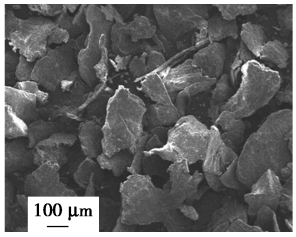
壳聚糖、蒙脱石和壳聚糖-蒙脱石样品的 SEM 图如图 5 所示。由图 5(a)中可以看出,壳聚糖具有分散的团聚薄片,薄片边缘呈白色。由图 5(b)中可以看出,蒙脱石一片又一片堆积在一起,并且边缘褶皱。由图 5(c)可以看出,壳聚糖-蒙脱石的表面相较于蒙脱石边沿为白色的薄片明显增多了,在壳聚糖的影响下蒙脱石形成了孔隙度较大的结构,因为附着在蒙脱石上的壳聚糖中存在着大量的羟基和胺基,这些极性基团可以提高改性蒙脱石对磷酸氢根离子的吸收能力。



(a)壳聚糖



(b)蒙脱石

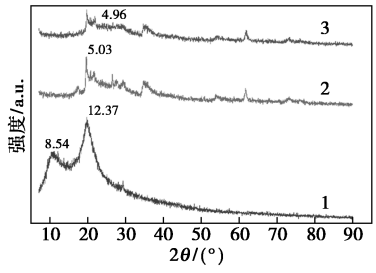


(c)壳聚糖-蒙脱石

图 5 电极的扫描电镜

2.3.2 复合材料的 XRD

壳聚糖、蒙脱石和壳聚糖-蒙脱石复合材料的 XRD 图如图 6 所示。从图 6 中可以看出。壳聚糖在 9.95°和 19.98°处有 2 个特征结晶峰,相应的距离为 8.54 Å 和 12.37 Å。蒙脱石在 19.68°处存在 1 个显著的基底间距衍射峰,距离为 5.03 Å,表明在蒙脱石的层间空间中主要存在钙离子作为可交换阳离子。蒙脱石的其他衍射峰分别位于 24.02、35.59°和 61.76°,距离分别为 3.64、2.55 Å 和 2.80 Å。壳聚糖-蒙脱石复合材料的合成导致蒙脱石的衍射峰消失,在该区间出现了 1 个高宽、低强度的新峰,表明部分壳聚糖分子插入到蒙脱石的层间空间中作为单层排列,是质子化壳聚糖分子通过静电相互作用嵌入到蒙脱石的层间。



1—壳聚糖;2—蒙脱石;3—壳聚糖-蒙脱石

图 6 电极的 XRD 分析

3 结论

(1)采用循环伏安法,将聚苯胺电聚合到玻碳电极上作为固态接触层,使得全固态磷酸氢根离子选择性电极的电位传递更加平稳。采用聚氯乙烯(PVC)作为敏感膜的基底材料,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为增塑剂,添加一定量的离子载体,加入四氢呋喃(THF)溶液混合制成敏感膜溶液,然后采用

滴涂法将其滴涂在聚苯胺玻碳电极表面,成功制得 GC/PANI/HPO_4^{2-}-ISE 电极。

(2)制备的全固态磷酸氢根离子选择性电极在 10^{-1}~10^{-6} mol/L 范围内呈现能斯特响应,其斜率为 33.09 mV/dec,检测下限为 8.5×10^{-7} mol/L,使用寿命长达 2 个月,电极的稳定性、重现性及抗干扰能力等性能优异。

(3)通过 XRD 分析表明,将壳聚糖分子掺入蒙脱石时,壳聚糖的质子化氨基通过静电驱动和带负电的蒙脱石的相互作用,壳聚糖分子作为单层进入蒙脱石的层状空间结构中。SEM 表征结果表明,当合成壳聚糖-蒙脱石复合材料后,具有大量的羟基和胺基的壳聚糖附着在蒙脱石上,而这些极性基团有利于增强改性蒙脱石对磷酸氢根离子的吸附能力。

参考文献

[1] 国家环境保护总局.水质单质磷的测定—磷钼蓝分光光度法:HJ 593—2010[S].北京:中国标准出版社,2019-04-23.

[2] 国家环境保护总局.水质磷酸盐的测定—离子色谱法:HJ 669—2013[S].北京:中国标准出版社,2019-04-23.

[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] 姜涛钦,杨慧中.一种固态磷酸氢根离子选择电极[J].环境工程学报,2016,10(10):5631-5636.

[5] Xu K, Wu B, Wan J, *et al*. A potentiometric phosphate ion sensor based on electrochemically modified nickel electrode[J]. Electrochimica Acta, 2022, 412: 140065.

[6] Yagi Y, Masaki S, Iwata T, *et al*. Triphosphate ion-selective electrode based on Zr-porphyrin complex[J]. Anal Chem, 2017, 89(7): 3937-3942.

[7] A D T, B S G, A M C, *et al*. Monohydrogen phosphate selective electrode based on a synthetic hydrotalcite[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 690(1): 25-31.

[8] 李琳娜,姜涛钦,杨慧中.双层膜固态磷酸氢根离子选择电极研究[J].传感器与微系统,2016,35(1):43-45.

[9] 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.

[10] Topcu Cihan, Caglar Bulent, Onder Ahmet, *et al*. Structural characterization of chitosan-smectite nanocomposite and its application in the development of a novel potentiometric monohydrogen phosphate-selective sensor[J]. Materials Research Bulletin: An International Journal Reporting Research on Crystal Growth and Materials Preparation and Characterization, 2018, 98: 288-299.

[11] Zhou G, Jin B, Wang Y, *et al*. Ultrasensitive sensors based on aluminum oxide-protected reduced graphene oxide for phosphate ion detection in real water[J]. Molecular Systems Design & Engineering, 2020, 5(5): 936-942.

[12] 连冰冰,鲍彦舟,胡杰,等.全固态硝酸根离子选择性电极的制备及其性能研究[J].现代化工,2021,41(10):135-138.

[13] Pang H, Cai W, Shi C, *et al*. Preparation of a cobalt Fe^{2+}-based phosphate sensor using an annealing process and its electrochemical performance[J]. Electrochemistry Communications, 2021, 124: 106933.■

(上接第 120 页)

[5] Brandi F, Al-Naji M. Sustainable sorbitol dehydration to isosorbide using solid acid catalysts: Transition from batch reactor to continuous-flow system[J]. ChemSusChem, 2022, 15(5): e202102525.

[6] Saxon D J, Luke A M, Sajjad H, *et al*. Next-generation polymers: Isosorbide as a renewable alternative[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 101: 101196.

[7] Guo J, Song Y, Huang L, *et al*. Sequential dehydration of sorbitol to isosorbide over acidified niobium oxides[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(12): 4226-4234.

[8] Yabushita M, Kobayashi H, Shrotri A, *et al*. Sulfuric acid-catalyzed dehydration of sorbitol: Mechanistic study on preferential formation of 1, 4-Sorbitan[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2015, 88(7): 996-1002.

[9] Dussenne C, Delaunay T, Wiatz V, *et al*. Synthesis of isosorbide: an overview of challenging reactions[J]. Green Chemistry, 2017, 19(22): 5332-5344.

[10] Cao D, Yu B, Zhang S, *et al*. Isosorbide production from sorbitol over porous zirconium phosphate catalyst[J]. Applied Catalysis A General, 2016, 528: 59-66.

[11] Tang Z C, Yu D H, Sun P, *et al*. Phosphoric acid modified Nb_2O_5: A selective and reusable catalyst for dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010, 31(12): 3679-3683.

[12] Khan N A, Mishra D K, Ahmed I, *et al*. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated zirconia as a solid acid catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 452: 34-38.

[13] Dabbawala A A, Park J J, Valekar A H, *et al*. Arenesulfonic acid functionalized ordered mesoporous silica as solid acid catalyst for solvent free dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. Catalysis Communications, 2015, 69: 207-211.

[14] Deng T, He X, Liu H. Insights into the active acid sites for isosorbide synthesis from renewable sorbitol and cellulose on solid acid catalysts[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2022, 38(1): 257-264.

[15] Zhang Y, Chen T, Zhang G, *et al*. Efficient production of isosorbide from sorbitol dehydration over mesoporous carbon-based acid catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 575: 38-47.

[16] Zhang Y, Chen T, Zhang G, *et al*. Mesoporous Al-promoted sulfated zirconia as an efficient heterogeneous catalyst to synthesize isosorbide from sorbitol[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 562: 258-266.

[17] Du Y R, Xu B H, Xia S P, *et al*. Dehydrative formation of isosorbide from sorbitol over poly(ionic liquid)-covalent organic framework hybrids[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(1): 552-562.

[18] 丁其晨,陈上.聚 *N*-乙烯基咪唑对盐酸介质中 Q235 钢的缓蚀性能[J].中国腐蚀与防护学报,2015,35(1):55-60.

[19] 蔡河山,李慧珊,孙明,等.La 掺杂铌酸钾的水热合成及其光催化性能研究[J].现代化工,2013,33(7):85-87.

[20] 苏婷婷,游春玲,臧立桃,等.改进固相法低温合成铌酸钾及其光催化性能[J].辽宁石油化工大学学报,2014,34(4):18-21.■