

分析测试

基于 RGO-RuO₂ 复合材料的超疏水全固态硝酸根离子选择性电极的研制

邓 锋¹, 赵 敏², 鲍彦舟¹, 胡 杰³, 颜家保^{1*}

(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. 武汉科技大学信息科学与工程学院, 湖北 武汉 430081; 3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要:以制备的还原氧化石墨烯-二氧化钌(RGO-RuO₂)复合材料作为固态接触层,经疏水修饰后构建了一种超疏水全固态硝酸根离子选择性电极 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE。RGO-RuO₂ 的 SEM 和 XPS 表征结果表明,RGO 和 RuO₂ 成功复合后作为固态接触层可以改善彼此单独存在时易团聚的情况。电极的硝酸根离子检测及电化学性能测试结果表明,电极在 1×10⁻¹~1×10⁻⁵ mol/L 的硝酸根离子浓度范围呈现良好的近能斯特响应,响应斜率为 -56.91±1.07 mV/dec,检测限为 3.46±1.18 μmol/L。电极不仅表现出良好的选择性、稳定性及 pH 适用能力,更展现出优异的抗水层干扰性。电极对黄家湖、汤逊湖和东湖三种实际水样的加标回收率为 97.18%~103.28%,使用寿命可达 90 d,在实际湖水中的硝酸盐检测方面具有良好的应用潜力。

关键词:全固态离子选择性电极;硝酸根;RGO-RuO₂;复合材料;超疏水

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)08-0261-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.046

Development of a RGO-RuO₂ composite materials based superhydrophobic all-solid-state selective electrode for nitrate ion

DENG Feng¹, ZHAO Min², BAO Yan-zhou¹, HU Jie³, YAN Jia-bao^{1*}

(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.School of Information Science and Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3.School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract:GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE, a superhydrophobic all-solid-state selective electrode for nitrate ion, is constructed through using the prepared reduced graphene oxide-ruthenium dioxide (RGO-RuO₂) composite as the solid-state contact layer, which is hydrophobically modified. It is indicated through SEM and XPS characterization on RGO-RuO₂ that the successful composition between RGO and RuO₂ can reduce the agglomeration tendency when they exist separately. The findings from detection and tests for the electrode that the electrode exhibits a good near-Nernstian response in the nitrate ion concentration range of 1×10⁻¹ to 1×10⁻⁵ mol/L, with a response slope of -56.91±1.07 mV/decade and a detection limit of 3.46±1.18 μmol/L. The electrode presents excellent selectivity, good stability, strong pH applicability and superior resistance to water layer interference. The electrode delivers 97.18%-103.28% of spiked recovery rates for three actual water samples, and has a lifespan of 90 days, indicating a promising application potential in nitrate detection in actual lake water.

Key words: all-solid-state selective electrode for ion; nitrate; RGO-RuO₂; composite materials; superhydrophobicity

饮用水中过量的硝酸盐会严重危害人体健康,引发“蓝婴儿”病、高铁血红蛋白血症甚至癌症等多种疾病^[1-2]。环境中过量的硝酸盐会导致水体富营养化,直接危害水生生物的生长^[1]。因此,硝酸盐

含量是水质好坏及水体受污染程度的重要指标。目前,硝酸盐的检测方法主要有分光光度法、色谱法和离子选择性电极电位法。其中,分光光度法常常需对样品进行预处理且因为使用有毒试剂存在二次

收稿日期:2024-12-09;修回日期:2025-06-06

基金项目: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:邓锋(2000-),男,硕士生;颜家保(1964-),男,硕士,教授,研究方向为废水生物强化、深度处理及在线监测,通讯联系人,972787445@qq.com。

污染, 色谱法对操作技术要求高、所需仪器昂贵且维护成本高^[3]。相比之下, 具有高性能功能材料和创造性结构的全固态硝酸根离子选择性电极因操作简单、响应速度快、便携性好、成本低等优点在环境监测领域具有广泛的应用前景^[4]。

二氧化钌(RuO_2)是一种典型的赝电容型材料, 通过表面的 $\text{Ru(IV)}/\text{Ru(III)}$ 氧化还原对来存储电荷, 比其他赝电容材料表现出更高的比电容, 具有成为先进固态接触层的潜力^[5]。然而, RuO_2 在电化学氧化/还原过程中易团聚, 会导致电化学性能大大降低^[5]。利用还原氧化石墨烯(RGO)可以增强导电性, 并且由于表面残留的含氧基团与纳米粒子有强相互作用, 正好可以防止负载纳米颗粒的团聚, 使纳米粒子均匀分布在 RGO 表面, 同时还能减少 RGO 的层叠, 从而增加复合材料的比表面积, 进而提高复合材料固态接触层与离子选择性膜的接触面积^[6]。

固态接触层与离子选择性膜之间的水层会降低全固态离子选择性电极的电位稳定性, 甚至使电极性能显著降低而失效^[7]。而解决水层问题最直接的方法就是提高固态接触层的疏水性。Bao 等^[8-9]先后制备了具有超疏水性的掺杂全氟辛酸聚苯胺、氧化钼-聚苯胺复合材料, 并将它们用作固态接触层构建了铵离子选择性电极, 在解决水层问题的同时还提升了电极的长期稳定性。文献^[10]表明, 纳米结构与低表面能物质的结合能够赋予材料表面超疏水特性。全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)因全氟烷基链具有低表面能, 与具有纳米结构的固态接触层结合后, 有望形成超疏水固态接触层。

基于此, 笔者通过一步氧化还原法制备了 RGO- RuO_2 复合材料, 并将其作为固态接触层构建了 GC/RGO- $\text{RuO}_2/\text{NO}_3^-$ -ISE 电极, 同时进一步通过物理气相沉积法制备了超疏水全固态硝酸根离子选择性电极 GC/RGO- RuO_2 -PFDTES/ NO_3^- -ISE, 为水环境中硝酸盐的电化学检测提供了一种可靠的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

CHI760E 电化学工作站及 CHI800D 电化学分析仪(辰华仪器有限公司); JC2000C1 型接触角测量仪(中晨数字技术设备有限公司); 3.0 mm 玻碳电极、R0303 型 Ag/AgCl 参比电极及 Pt210 铂丝电极(越磁电子科技有限公司)。

十四烷基硝酸铵(TDDAN, 99%)、三十二烷基

甲基氯化铵(TDMAC, 98%)购自西格玛奥德里奇贸易有限公司; 石墨粉(99% C)购自阿法埃莎化学有限公司; 邻苯二甲酸二壬酯(DOP, 97%)、四氢呋喃(THF, 99.5%)、聚氯乙烯(PVC, K 值 72~71)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF, $\geq 99.8\%$)及 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES, 96%)购自阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚偏二氟乙烯(PVDF, 平均分子质量~275 000)购自麦克林生化科技股份有限公司, 水和三氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)及硝酸钠(NaNO_3 , 分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 RGO- RuO_2 复合材料的制备

参考改良的 Hummer 法^[11]制备了氧化石墨烯(GO)。取 3 mg GO 分散于 3 mL 水中, 加入 3 mL 乙醇得到 GO 分散液。取 2.067 2 mg $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 3 mL 水, 在搅拌条件下滴加至 GO 分散液。在密闭条件下置于 95℃ 油浴中搅拌 24 h。在这个过程中, 具有氧化性的 GO 与具有还原性的 Ru^{3+} 发生氧化还原反应, GO 被还原成还原氧化石墨烯(RGO), Ru^{3+} 被氧化成 RuO_2 。冷却至室温后离心洗涤, 然后真空干燥 12 h 得到 RGO- RuO_2 粉末。将 0.3 mg 黏结剂 PVDF 溶解于 200 μL DMF, 加入 800 μL 水, 再加入 3 mg RGO- RuO_2 粉末后超声 1 h 得到 RGO- RuO_2 分散液。

1.2.2 GC/RGO- RuO_2 -PFDTES/ NO_3^- -ISE 电极的制备

硝酸根离子选择性膜(NO_3^- -ISM)溶液的组成: 3 mg TDDAN、1 mg TDMAC、64 μL DOP、33 mg PVC 和 800 μL THF。

将 GC 电极依次用 0.3、0.05 μm Al_2O_3 粉末抛光后冲洗干净。将 10 μL RGO- RuO_2 分散液滴注到抛光 GC 电极得到 GC/RGO- RuO_2 电极。随后, 将 GC/RGO- RuO_2 电极竖直置于加入了 50 μL PFDTES 的 250 mL 反应釜中。通过物理气相沉积法对接触层进行疏水修饰得到 GC/RGO- RuO_2 -PFDTES 电极。即将反应釜密封后置于烘箱, 升温至 150℃ 后保持 2.5 h, 自然冷却至室温。在这一过程, PFDTES 分子气化后沉积在 RGO- RuO_2 固态接触层表面。将 15 μL NO_3^- -ISM 溶液分别滴涂到 RGO- RuO_2 和 RGO- RuO_2 -PFDTES 固态接触层得到 GC/RGO- $\text{RuO}_2/\text{NO}_3^-$ -ISE 和 GC/RGO- RuO_2 -PFDTES/ NO_3^- -ISE 电极。此外, 通过直接在抛光 GC

电极滴涂 15 μL NO_3^- -ISM 溶液制备 GC/ NO_3^- -ISE 电极。最后将制备的电极浸泡在 1 mmol/L NaNO_3 溶液活化 24 h。

2 结果与讨论

2.1 RGO-RuO₂ 复合材料的表征分析

2.1.1 SEM 分析

图 1 为滴铸在 GC 电极上制成固态接触层的 RGO-RuO₂ 的 SEM 图。在图 1(a) 中可以观察到 RGO 片没有发生明显的层叠现象,改善了单一石墨烯制成固态接触层后会出现的片状堆叠情况,从而有效提高了固态接触层的比表面积。同时可以观察到部分 RuO₂ 颗粒形成了如图 1(b) 所示的球状大颗粒,这在一定程度上避免了 RGO 之间的片状层叠。图 1(c) 和(d) 还可以观察到,更多的 RuO₂ 则是以无定形纳米颗粒的形式分布在 RGO 充满褶皱的表面,这有效增加了 RGO-RuO₂ 固态接触层的比表面积,从而提高了固态接触层与离子选择性膜的接触面积,进而有利于 GC/RGO-RuO₂/ NO_3^- -ISE 电极获得更大的电容。

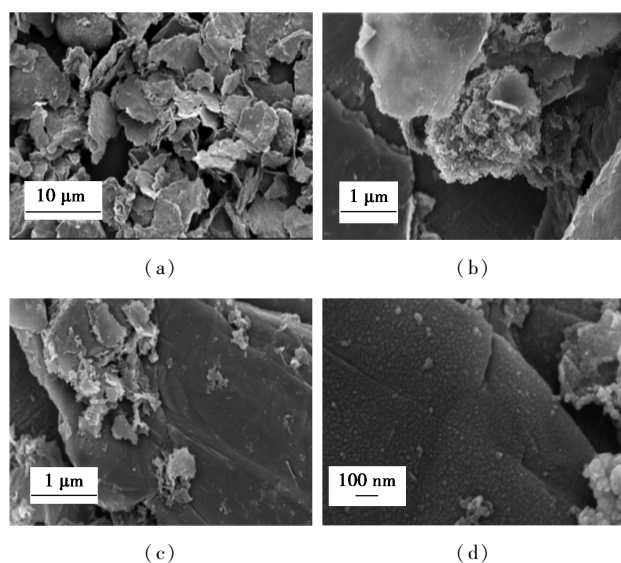


图 1 RGO-RuO₂ 的 SEM 图

2.1.2 XPS 分析

图 2 为制备的 GO 和 RGO-RuO₂ 材料的 XPS 图。参考文献[12]报道的方法进行精细谱的分峰拟合。结合图 2(a) 和(c),即 GO 的全谱和 C1 精细谱,可以证明氧化石墨烯的成功制备。如图 2(b) 所示,RGO-RuO₂ 的全谱证实了 C、O 和 Ru 的存在。通过对比图 2(c) 和(d),也就是 GO 和 RGO-RuO₂ 的 C1s 谱,可以得出 GO 发生还原反应生成了 RGO。在图 2(e) 和(f),即 RGO-RuO₂ 的 Ru3d 和 Ru3p

谱,可以看到属于 RuO₂ 的 2 组自旋轨道分裂峰 Ru3d_{3/2}、Ru3d_{5/2}、Ru3p_{1/2} 和 Ru3p_{3/2}。值得注意的是,Ru3d 和 Ru3p 谱中可见的卫星峰是光电发射过程中非 s 能级自旋轨道耦合的结果,而不是高阶氧化物(RuO_x)的特征峰。XPS 表征结果证实了 RGO-RuO₂ 复合材料的成功合成。

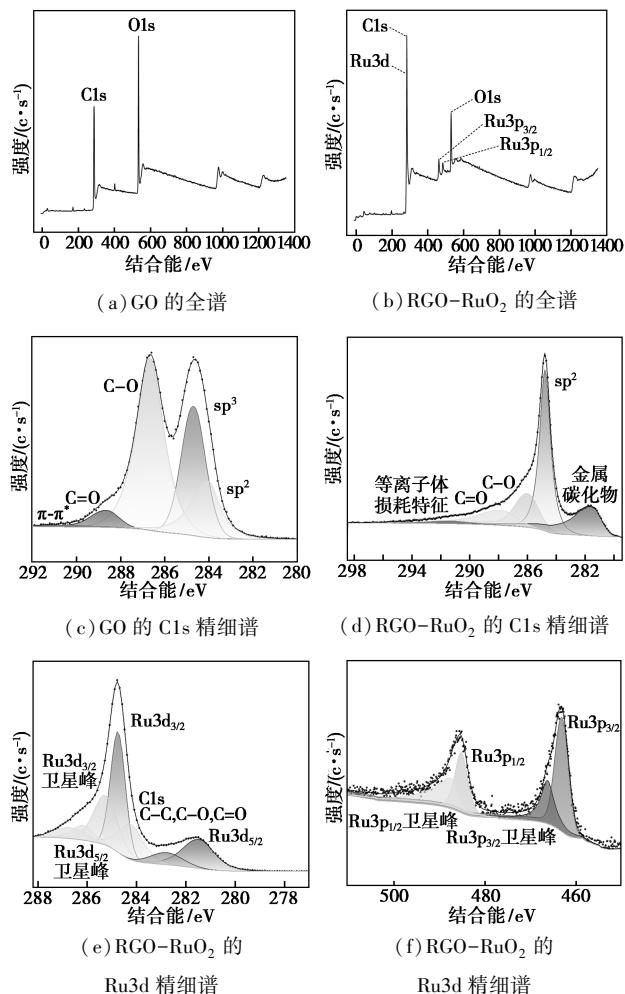
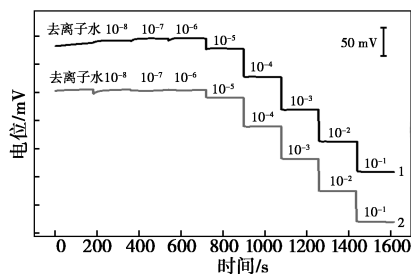


图 2 GO 和 RGO-RuO₂ 的 XPS 图

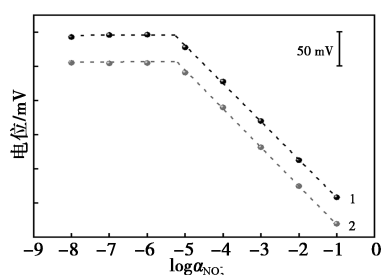
2.2 电位响应性能测试

考察了 GC/RGO-RuO₂/ NO_3^- -ISE 和 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/ NO_3^- -ISE 2 种电极对硝酸根离子的检测能力和电位响应情况。图 3(a) 显示,2 种电极均表现出对硝酸根离子快速的电位响应。如图 3(b) 所示,2 种电极在 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 的硝酸根离子浓度范围内,呈现出良好的近能斯特响应。其中,GC/RGO-RuO₂/ NO_3^- -ISE 电极的响应斜率为 -55.43 ± 0.89 mV/dec ($R^2 > 0.9990$, $n = 8$),检测限为 4.46 ± 2.28 $\mu\text{mol/L}$ 。GC/RGO-RuO₂-PFDTES/ NO_3^- -ISE 电极的响应斜率为 -56.91 ± 1.07 mV/dec ($R^2 > 0.9990$, $n = 8$),检测限为 6.00 ± 1.45

$\mu\text{mol/L}$ 。表明 PFDTES 的引入使电极获得了更接近于理想的能斯特响应斜率 (-59.16 mV/dec) 的响应斜率, 进而赋予电极检测硝酸根离子更高的准确度。



(a) 电极的电位响应曲线



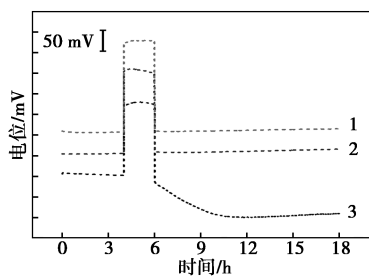
(b) 电极的校正曲线

1—GC/RGO-RuO₂/NO₃⁻-ISE;
2—GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE

图 3 电极的电位响应和相应校正曲线

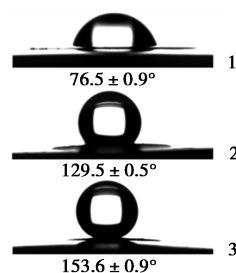
2.3 水层测试

由图 4 可以看出, GC/NO₃⁻-ISE 电极的响应电位在测试过程中发生了明显的漂移, 表明在 NO₃⁻-ISM 和 GC 之间存在水层。这是由于 GC 电极的疏水性不足以抑制水层的产生。然而, GC/RGO-RuO₂/NO₃⁻-ISE 和 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极没有发生明显的电位漂移现象, 表明 RGO-RuO₂ 和 RGO-RuO₂-PFDTES 作为固态接触层的引入可以抑制水层的形成。这归因于 2 种固态接触层具有出色的疏水性, 其中, RGO-RuO₂ 的水接触角为 129.5° (高疏水性), 而 RGO-RuO₂-PFDTES 的水接触角可达 153.6°, 展现出超疏水性。



1—GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE;
2—GC/RGO-RuO₂/NO₃⁻-ISE; 3—GC/NO₃⁻-ISE

(a) 电极的水层测试图



1—GC; 2—GC/RGO-RuO₂; 3—GC/RGO-RuO₂-PFDTES

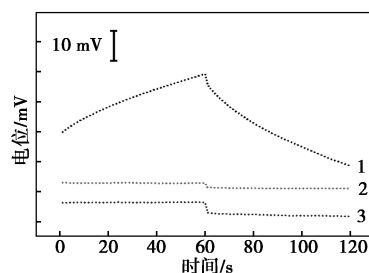
(b) 材料的接触角

图 4 电极的水层测试及材料的接触角测量结果

2.4 稳定性测试

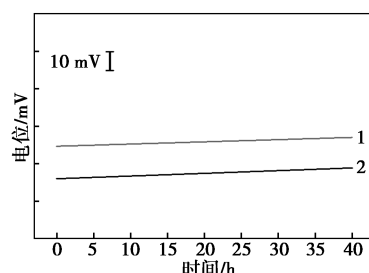
如图 5(a) 所示, 采用反向计时电位法测量了电极的电容。根据式(1)进行电容计算, GC/NO₃⁻-ISE 电极的电容仅为 2.69 μF , GC/RGO-RuO₂/NO₃⁻-ISE 电极的电容高达 909.09 μF , 而 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的电容为 106.38 μF , 表明 RGO-RuO₂ 复合材料显著提升了电极的电容, 而引入 PFDTES 进行疏水修饰则会降低电极的电容。

$$\Delta E / \Delta t = I / C \quad (1)$$



1—GC/NO₃⁻-ISE; 2—GC/RGO-RuO₂/NO₃⁻-ISE;
3—GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE

(a) 反向计时电位曲线



1—拟合后 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE;
2—拟合后 GC/RGO-RuO₂/NO₃⁻-ISE

(b) 长期稳定性测试曲线

图 5 电极在 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液中的稳定性测试结果

从图 5(b) 可以看出, 在连续 40 h 的电位测量中, GC/RGO-RuO₂/NO₃⁻-ISE 和 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的电位响应稳定。对电位响

应曲线进行线性拟合后计算出 2 种电极的电位漂移值分别为 72.11、59.01 $\mu\text{V}/\text{h}$, 表明 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极具有更出色的长期稳定性。结合水层测试结果可推测, 在长时间的测量中 RGO-RuO₂ 的疏水性不足以完全消除水层的形成, 而具有超疏水性的 RGO-RuO₂-PFDTES 能够完全避免水层的影响。说明固态接触层疏水性对电极稳定性的影响要大于电极的电容。

2.5 选择性与抗干扰性测试

采用固定干扰法测定 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的选择性系数。通过 Nicolsky-Eisenman 方程(2) 计算得到电极对各干扰离子的选择性系数^[13]。

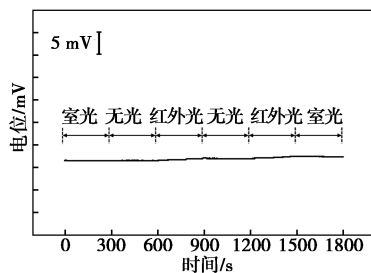
$$K_{A,B}^{\text{pot}} = \alpha_A / \alpha_B^{z_A/z_B} \quad (2)$$

其中, $K_{A,B}^{\text{pot}}$ 为干扰离子 j 对于目标离子 NO₃⁻ 的电位选择性系数; α_A 和 α_B 分别为 NO₃⁻ 和 j 的活度; z_A 和 z_B 分别是目标离子和干扰离子的电荷值。测量了 8 种常见干扰离子对 NO₃⁻ 的电位选择性系数(表 1)。如表 1 所示, 除 Br⁻ 或 NO₂⁻ 外, 其他离子共存没有明显干扰, 电极具有良好的选择性。

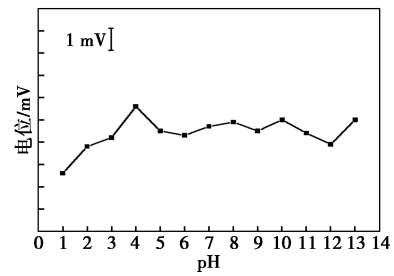
表 1 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的选择性系数

干扰离子 j	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	HCO ₃ ⁻
$\lg K_{\text{NO}_3^-,j}^{\text{pot}}$	-2.27±0.01	-1.62±0.03	-1.22±0.05	-2.67±0.04
干扰离子 j	CH ₃ COO ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻
$\lg K_{\text{NO}_3^-,j}^{\text{pot}}$	-2.84±0.02	-3.63±0.04	-3.67	-3.72±0.06

考察了光照及 pH 对 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的电位响应的影响。如图 6(a) 所示, 随着环境光强的变化, GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的响应电位没有发生明显的变化, 说明电极对光照的敏感度不高。如图 6(b) 所示, 电极在 5~11 的 pH 范围内的电位响应十分稳定。若以电极在 pH 为 7 的响应电位为基准, 电极的响应电位的变化不超过 0.5 mV, 这意味当 pH 为 5~11 时, 由 pH 所引起的电位测量误差不会超过 2%。



(a) 光照



(b) pH

图 6 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的抗干扰性测试

2.6 实际水样检测及使用寿命

考察了 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的实用性, 检测结果见表 2。3 种湖水不同加标浓度下的回收率在 97.18%~103.28% 之间, 说明电极的准确性良好, 可用于实际水样的检测。

表 2 实际水样的硝酸根离子检测结果

样品来源	测量值/ (mg·L ⁻¹)	加标值/ (mg·L ⁻¹)	总测量值/ (mg·L ⁻¹)	回收率/ %
黄家湖	0.27	1.40	1.63	97.94
		4.20	4.59	102.83
		7.00	7.51	103.28
汤逊湖	0.30	1.40	1.69	99.39
		4.20	4.62	102.62
		7.00	7.46	102.15
东湖	0.30	1.40	1.65	97.18
		4.20	4.50	100.14
		7.00	7.40	101.43

通过定期测定电极的响应斜率和检测限来评价电极的使用寿命。如表 3 所示, 电极的响应斜率和检测限在 90 d 内未发生明显的改变, 这表明电极保持着良好的检测性能, 具有至少 90 d 的使用寿命。

表 3 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 电极的使用寿命评价

时间/d	1	5	10	20	30
响应斜率/(mV·dec ⁻¹)	-56.81	-56.42	-55.86	-55.57	-56.33
检测限/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.30	4.11	7.12	7.27	4.21
时间/d	40	50	70	90	
响应斜率/(mV·dec ⁻¹)	-54.93	-57.15	-60.73	-55.42	
检测限/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.99	3.11	5.57	6.19	

3 结论

(1) 将具有氧化性的 GO 与还原性的 Ru³⁺ 反应

生成 RGO-RuO₂ 复合材料;以其制成的固态接触层能够改善两者彼此单独存在时的团聚情况,进而提高固态接触层与离子选择性膜的接触面积。

(2) 通过物理气相沉积法将具有低表面能的 PFDTES 修饰到 RGO-RuO₂ 固态接触层表面,显著提高了固态接触层的疏水性,虽然牺牲了电极的部分电容,但是能够有效解决全固态离子选择性电极存在的水层问题,提高电极的稳定性。

(3) 研制的全固态硝酸根离子选择性电极 GC/RGO-RuO₂-PFDTES/NO₃⁻-ISE 的检测范围为 1.0×10⁻¹~1.0×10⁻⁵ mol/L, 响应斜率为 -56.91±1.07 mV/dec, 检测限为 6.00±1.45 μmol/L。电极对黄家湖、汤逊湖和东湖 3 种实际水样的加标回收率在 97.18%~103.28% 之间,电极存放 90 d 后的性能未发生明显变化,表现出良好的选择性、长期稳定性和 pH 适用能力,具有良好的应用于实际湖水硝酸盐检测的前景。

参考文献

- [1] Jiang C, He Y, Liu Y. Recent advances in sensors for electrochemical analysis of nitrate in food and environmental matrices [J]. *The Analyst*, 2020, 145(16): 5400-5413.
- [2] Mendy A, Thorne P S. Long-term cancer and overall mortality associated with drinking water nitrate in the United States [J]. *Public Health*, 2024, 228: 82-84.
- [3] Fozia H, Zhao G, Nie Y, et al. Preparation of nitrate bilayer membrane ion-selective electrode modified by pericarpium granati-derived biochar and its application in practical samples [J]. *Electrocatalysis*, 2023, 14(4): 534-545.
- [4] Shao Y, Ying Y, Ping J. Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: Functional materials, transduction mechanisms, and development trends [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(13): 4405-4465.
- [5] Jadon A, Prabhudev S, Buvat G, et al. Rethinking pseudocapacitance: A way to harness charge storage of crystalline RuO₂ [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(5): 4144-4148.
- [6] Kamat P V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, 1(2): 520-527.
- [7] Fibbioli M, Morf W E, Badertscher M, et al. Potential drifts of solid-contacted ion-selective electrodes due to zero-current ion fluxes through the sensor membrane [J]. *Electroanalysis*, 2000, 12(16): 1286-1292.
- [8] Bao Y, Yan J, Hu J, et al. Superhydrophobic polyaniline solid contact for potential stability improvement of NH₄⁺-selective electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 390: 133997.
- [9] Bao Y, Yan J, Hu J, et al. NH₄⁺-selective electrode with superhydrophobic solid contact for actual wastewater monitoring [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 401: 135066.
- [10] Wu X, Shi G. Fabrication of a lotus-like micro-nanoscale binary structured surface and wettability modulation from superhydrophilic to superhydrophobic [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(10): 2056.
- [11] Chen J, Yao B, Li C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide [J]. *Carbon*, 2013, 64: 225-229.
- [12] 宋廷鲁, 邹美帅, 鲁德凤. X 射线光电子能谱数据分析 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2022.
- [13] Umezawa Y, Umezawa K, Sato H. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: Recommended methods for reporting K_A, B_{pot} values (Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1995, 67(3): 507-518. ■

石化化工行业老旧装置摸底评估启动

近日,工业和信息化部、国家发展改革委、生态环境部、应急管理部、国务院国资委等五部委办公厅联合印发《关于开展石化化工行业老旧装置摸底评估的通知》(以下简称《通知》),就老旧生产装置摸底评估事项作出相关规定。

为进一步摸清老旧装置底数,明确工作标准要求,《通知》明确摸底评估对象主要包括截至今年 5 月 30 日,石化化工行业主体设备设施达到设计使用年限、或

实际投产运行超过 20 年的生产装置。摸底评估事项包括老旧装置基本情况、安全评估和其他评估等。

《通知》要求各地根据上述评估结果,就老旧装置是否需要更新改造、拟采取更新改造方式、计划开工时间和完成时间等提出意见。各省级工业和信息化主管部门于 8 月 30 日前报送老旧装置评估结果和更新改造意见。

(中国化工报)