

基于疏水聚吡咯硝酸根电极的制备及其应用研究

刘长瑞¹, 赵敏², 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:采用气相沉积法在聚吡咯(PPy)表面引入疏水的全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES),以PPy-PFDTES为固态转导层制备了一种疏水的全固态硝酸根离子选择性电极,改性后的硝酸根检测电极在 10^{-5} ~ 10^{-1} mol/L的NaNO₃溶液中呈现良好的线性响应,响应斜率为-57.79 mV/dec,检测下限为 5.89×10^{-6} mol/L,解决了因水层而导致的电位漂移问题,电极电位更加稳定。采用平行水样,一份加入氨基磺酸消除NO₂⁻的干扰,另一份加入Fenton试剂在酸性条件下将NO₂⁻氧化为NO₃⁻,再利用疏水修饰的硝酸根电极,可以同时准确测定出水样中NO₃⁻和NO₂⁻的含量。对水样中NO₃⁻-N和NO₂⁻-N的加标回收率分别为95.73%~102.22%和90.40%~96.00%,相对标准偏差分别为2.10%~3.97%和3.25%~5.83%。

关键词:硝酸盐;亚硝酸盐;离子选择性电极;疏水性修饰

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0215-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.034

Preparation of nitrate-selective electrode based on hydrophobic polypyrrole and study on its application for simultaneous detection of NO₃⁻ and NO₂⁻ in water

LIU Chang-ru¹, ZHAO Min², 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:Hydrophobic perfluorodecyl triethoxysilane (PFDTES) is modified onto the surface of polypyrrole (PPy) to obtain PPy-PFDTES. A hydrophobic all-solid-state nitrate ion-selective electrode is constructed through using PPy-PFDTES as a solid-state transduction layer. This electrode exhibits excellent linear response in NaNO₃ solution with a concentration in the range of 10^{-5} ~ 10^{-1} mol/L, presenting a response slope of -57.79 mV/dec and a detection limit of 5.89×10^{-6} mol/L. Potential drift problem caused by water layer is solved due to the modification, and the electrode has a more stable potential. Two set of parallel water samples are employed to analyze water samples containing NO₂⁻ and NO₃⁻. Aminosulfonic acid is added to one set to eliminate the interference of NO₂⁻, while Fenton reagent is added to the other set to oxidize NO₂⁻ completely to NO₃⁻ under acidic conditions. Subsequently, the prepared hydrophobically modified nitrate electrode is utilized to determine accurately the concentrations of both NO₃⁻ and NO₂⁻ in water samples simultaneously. The spiking recovery rates for NO₃⁻-N and NO₂⁻-N in water samples are in the ranges of 95.73%~102.22% and 90.40%~96.00%, respectively, with relative standard deviations of 2.10%~3.97% and 3.25%~5.83%.

Key words: nitrate; nitrite; ion-selective electrode; hydrophobic modification

NO₃⁻和NO₂⁻是水体中两种常见的含氮污染物,过量的NO₃⁻和NO₂⁻进入水体后,可导致水体富营养化,水体缺氧,直接造成大量水生生物死亡,并危害人类健康^[1-2]。因此对水体中NO₃⁻和NO₂⁻含量同时测定具有重要的实际意义。目前,NO₃⁻-N的检测方法主要有酚二磺酸分光光度法、离子色谱法、气相分子吸收光谱法及离子选择电极流动注射法;NO₂⁻-N的检测方法主要有盐酸萘乙二胺分光光度

法、离子色谱法及气相分子吸收光谱法^[3]。其中,分光光度法易受水体浊度及共存物质的干扰;离子色谱法和气相分子吸收光谱法仪器较为昂贵,且分析周期较长;而离子选择性电极法因其检测速度快、线性范围宽且可实现原位监测等特点,在水环境监测领域受到了广泛关注和青睐^[4]。

离子选择性电极法的检测原理是将水样中分析目标物的离子浓度转化为敏感膜的响应电位值,从

收稿日期:2025-02-10;修回日期:2025-08-10

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:刘长瑞(1997-),女,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。

而实现对分析目标物离子的直接测定^[5]。全固态硝酸根离子选择性电极检测 NO_3^- 具有分析速度快、操作简便等显著优势,已应用于地表水、饮用水、生化污水等水体中 NO_3^- -N 的测定。然而由于敏感膜的亲水性,在固态转导层和敏感膜界面之间极易形成水层而影响电极的响应稳定性^[6]。为了有效抑制水层的形成,可在固态转导层中引入低表面能的含氟物质,研究人员^[7-8]先后使用具有疏水性的全氟辛磺酸根离子掺杂聚吡咯(PPy-PFOS)和全氟辛基侧链氟化的聚 3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOTF)作为固态转导层制备了钾离子选择性电极,提升电极疏水性能的同时使电极的响应电位更加稳定。基于此,将具有高疏水性的全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)修饰到聚吡咯(PPy)表面,有望增强固态转导层的疏水性,从而使电极的检测结果更加稳定可靠。

由于 NO_2^- 与 NO_3^- 在电荷分布、离子半径以及化学结构上具有相似性,导致硝酸根电极对 NO_2^- 也存在一定程度的响应,这种交叉响应会严重影响 NO_3^- 和 NO_2^- 共存水体中 NO_3^- 的准确测定^[9-10]。为解决这一技术难题,将 NO_3^- 和 NO_2^- 共存水样分为两份,一份先用氨基磺酸将 NO_2^- 破坏,消除 NO_2^- 对硝酸根电极的干扰,准确检测出水样中的 NO_3^- -N 浓度。同时,基于 NO_2^- 在酸性条件下极易氧化为 NO_3^- 的特点,向另一份水样中加入氧化剂,将 NO_2^- 氧化成 NO_3^- ,然后使用硝酸根电极准确检测出水样中总的 NO_3^- -N 浓度,通过氧化前后 NO_3^- -N 含量的差值,可以方便计算出水样中 NO_2^- -N 的含量^[11-12]。

本文以导电聚合物 PPy 作为固态转导层,通过气相沉积法在 PPy 表面引入疏水的 PFDTES,对硝酸根电极进行疏水改性,以提高电极的稳定性,并利用该电极对 NO_3^- 和 NO_2^- 共存水样进行准确检测,旨在为水体中硝酸盐和亚硝酸盐的同时检测提供一种新的快速分析方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

仪器:接触角测试仪(上海中晨数字技术设备有限公司,JC2000C1);电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,CHI760E);紫外分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司,L1609034);pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司,PHS-3C)。

试剂:硝酸四十二烷基铵(TDDAN)、邻苯二甲

酸二壬酯(DOP)、聚氯乙烯(PVC)购买自美国 Sigma-Aldrich 公司;吡咯、PFDTES、硝酸钠(NaNO_3)、亚硝酸钠(NaNO_2)、过氧化氢(H_2O_2)等均购买自武汉欣申试化工科技有限公司;玻碳(GC)电极、铂丝电极、Ag/AgCl 参比电极购买自上海越磁电子科技有限公司;实验用水为亿利源 YL-100 制得的去离子水。

1.2 全固态硝酸根离子选择性电极的制备

选择 GC 电极作为导电基底,固态转导层由电沉积的 PPy 和表面改性的 PFDTES 组成,以含有 0.1 mol/L NaNO_3 的吡咯溶液为电解液,采用恒电位法在 GC 电极表面电沉积 PPy,电沉积后用水清洗电极表面并在空气中干燥。随后将电极倒置于 100 mL 的反应釜中,并在反应釜内加入 80 μL 的 PFDTES,放入 150 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中水热反应 3 h,PFDTES 在高温下挥发,其蒸气在密闭的高压反应釜内通过渗透作用沉积于 PPy 薄膜表面,即得到导电疏水修饰的 PPy-PFDTES 固态转导层。

将 15 μL 硝酸根离子敏感膜的混合液[按 3:33:64 的质量比称取 TDDAN、PVC 及 DOP 共 100 mg,溶解于 1 mL 新鲜蒸馏的四氢呋喃中制得离子选择性膜(ISM)溶液]分别滴涂在 PPy 和 PPy-PFDTES 固态转导层表面,待四氢呋喃挥发后,即制得 GC/PPy/ISE 和 GC/PPy-PFDTES/ISE 电极。将 ISM 溶液直接滴涂于 GC 电极表面,制得 GC/ISE 电极。最后,将电极放入 10^{-3} mol/L 的 NaNO_3 溶液中活化 24 h。

1.3 水样的电化学检测

1.3.1 标准曲线的建立

选用 0.1 mol/L NaH_2PO_4 为离子强度调节剂,配制含 NO_3^- 浓度为 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} mol/L 的系列标准溶液,以 GC/PPy-PFDTES/ISE 电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极测量电极在系列标准溶液中的开路电位并建立相应的 E -lgC 标准曲线。

1.3.2 水样中 NO_3^- 的检测

在 25 mL 含有 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的混合水样中,加入 5 mL 的 1 mol/L NaH_2PO_4 缓冲液,为了有效消除 NO_2^- 对 NO_3^- 定量分析的潜在干扰,加入适量的 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$,调节溶液 pH 为 3~9,将水样定容至 50 mL,并充分摇匀。随后,使用电极法对该水样进行开路电位的测量,基于预先建立的 E -lgC 标准曲线,可以将测得的电位值换算为水样中 NO_3^- -N 的含量。

1.3.3 水样中 NO_2^- 的检测

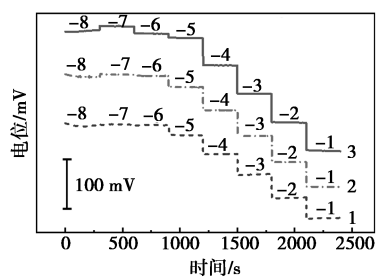
另取 25 mL 的混合水样,用 H_2SO_4 调节水样 pH 至 2 左右,然后,向水样中加入 FeSO_4 溶液和 H_2O_2 溶液,摇匀并反应 10 min,加入 1 mol/L NaH_2PO_4 缓冲液 5 mL,调节溶液 pH 为 3~9,将水样定容至 50 mL,取水样上层清液测其开路电位值,依据标准曲线换算成 NO_3^- -N 浓度。基于氧化后水样中总的硝酸盐含量与实际测得的硝酸盐含量,通过差减法计算出水样中 NO_2^- -N 的含量。

2 结果与讨论

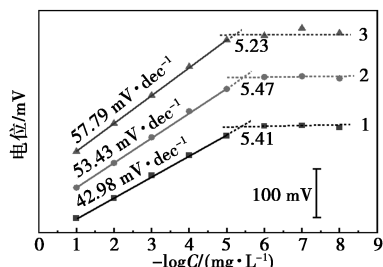
2.1 GC/PPy-PFDTES/ISE 电极的性能检测

2.1.1 响应性能测试

在浓度为 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ mol/L NaNO_3 标准溶液中,考察了 GC/ISE、GC/PPy/ISE 和 GC/PPy-PFDTES/ISE 电极的电位响应情况。图 1(a) 显示了电极的动态响应电位,可以看到,当 NO_3^- 浓度发生变化时,3 种电极均有较快的电位响应。图 1(b) 是根据电极响应曲线所得电位值与 NO_3^- 浓度的负对数所作的校准曲线,相较于 GC/ISE 和 GC/PPy/ISE 电极,GC/PPy-PFDTES/ISE 电极在 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L NaNO_3 标准溶液中显示出最高的能斯特斜率 (-57.79 mV/dec), R^2 达到 0.999 7,检测下限为 5.89×10^{-6} mol/L。



(a) 电极的动态电位响应曲线



(b) 电极的校准曲线

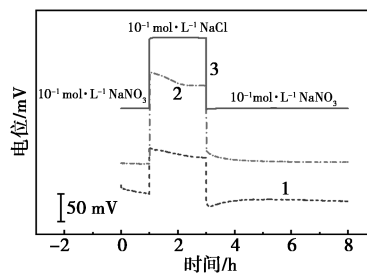
1—GC/ISE;2—GC/PPy/ISE;3—GC/PPy-PFDTES/ISE

图 1 电极的动态电位响应及相应校准曲线

2.1.2 水层测试

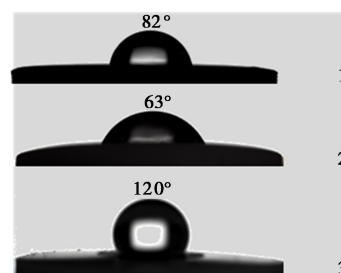
使用 Fibbioli 等^[13]所提出的方法,对 GC/ISE、

GC/PPy/ISE 和 GC/PPy-PFDTES/ISE 电极进行了水层测试,结果如图 2(a) 所示。与 GC/ISE 和 GC/PPy/ISE 相比,GC/PPy-PFDTES/ISE 具有更为稳定的电位响应,在溶液更换过程中未出现明显的电位漂移和波动。从图 2(b) 可以看出,经过 PFDTES 改性后,PPy-PFDTES 获得了高疏水性(静态接触角可达 120°)从而有效抑制了 ISM 与固态转导层之间水层的形成。



1—GC/ISE;2—GC/PPy/ISE;3—GC/PPy-PFDTES/ISE

(a) 电极的水层测试图



1—GC;2—GC/PPy;3—GC/PPy-PFDTES

(b) 水接触角

图 2 水层测试及接触角测试结果

2.1.3 选择性测试

采用固定干扰法测定了 GC/PPy-PFDTES/ISE 电极的电位选择性系数 ($\log K_{i,j}$),将电极测得的响应电位值与对应的 NO_3^- 活度进行拟合, $\log K_{i,j}$ 可以根据以下公式计算:

$$\log K_{i,j} = \log(a_x/a_j^{Z_i/Z_j})$$

式中: a_x 为 10^{-2} mol/L 的干扰离子存在下电极对 NO_3^- 的检测下限, mol/L; a_j 为干扰离子的活度, mol/L; Z_i 为 NO_3^- 的电荷值; Z_j 为干扰离子的电荷值。

图 3 显示了 GC/PPy-PFDTES/ISE 电极对水体

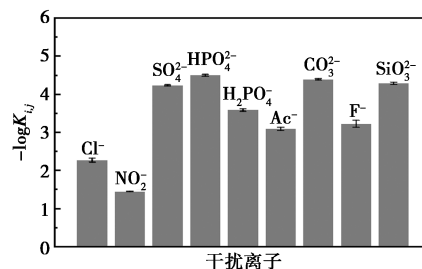


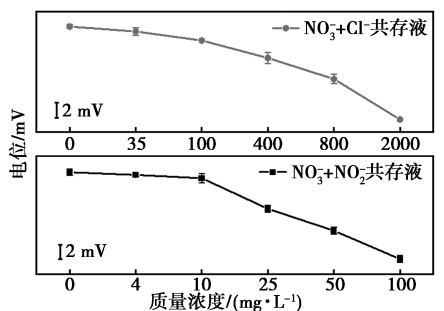
图 3 不同干扰离子的选择性系数

中常见离子的选择性系数,除 Cl^- 和 NO_2^- 外,其他离子对电极的选择性系数均小于 -3 ,说明这些常见离子对电极无明显干扰。

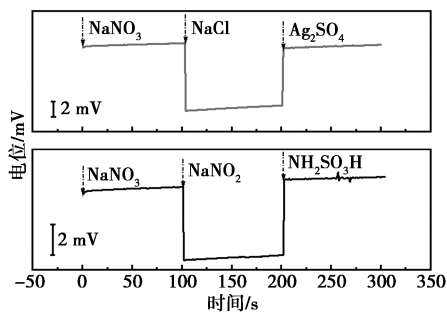
2.1.4 干扰离子对电极的影响及消除

为探讨 Cl^- 和 NO_2^- 对 NO_3^- 测定结果的影响,以 $0.1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4$ 为底液,向 NO_3^- -N(以 N 计)质量浓度为 5.00 mg/L 的标准溶液中,分别加入不同浓度的 Cl^- 和 NO_2^- ,测试电极在各溶液中的开路电位,结果如图 4(a) 所示。随着干扰离子浓度的增大,电极电位持续下降,因此在测定 NO_3^- 时必须消除 Cl^- 和 NO_2^- 的干扰。

图 4(b) 为分别向混合溶液中加入氨基磺酸消除 NO_2^- 及加入 Ag_2SO_4 去除 Cl^- 后电极电位的变化情况。从图 4(b) 可以观察到,干扰离子去除后,电极对 NO_3^- 的响应电位值基本恢复到初始值,通过实验验证发现,当氨基磺酸加入量达到 NO_2^- 理论摩尔量的 $1.2 \sim 1.5$ 倍后、 Ag_2SO_4 加入量达到 Cl^- 理论摩尔量的 $0.5 \sim 0.6$ 倍后, NO_3^- -N 的检测结果更接近理论值。



(a) Cl^- 和 NO_2^- 对电极电位的影响



(b) Cl^- 和 NO_2^- 干扰的去除

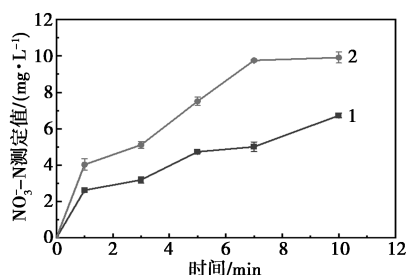
图 4 干扰离子对电极的影响及去除

2.2 电极法检测 NO_2^- 的条件选择

NO_2^- 在酸性条件下极易与氧化剂反应生成更为稳定的 NO_3^- ,可以用硝酸根电极间接测定 NO_2^- 。根据文献报道,在 Fe^{2+} 的催化作用下, H_2O_2 会分解产生强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[14], $\cdot\text{OH}$ 可以迅速地将 NO_2^- 氧化为 NO_3^- 。

2.2.1 氧化机理

为了考察 $\cdot\text{OH}$ 是否为 NO_2^- 氧化体系中的主要催化剂,向 NO_2^- -N 标准溶液(溶液体积为 25 mL ,质量浓度为 10.00 mg/L)中,加入 $50 \mu\text{L}$ 叔丁醇($\cdot\text{OH}$ 捕捉剂)后,调节溶液 pH 为 2 左右,依次加入 0.36 mL 的 $0.01 \text{ mol/L FeSO}_4$ 溶液和 0.12 mL 的 $0.3 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ 溶液进行氧化实验,混合溶液反应不同时间后取水样采用紫外分光光度法检测溶液中 NO_3^- -N 的浓度^[15],并与不加叔丁醇的水样作对比,结果如图 5 所示。



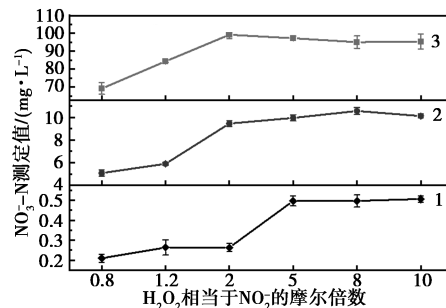
1—有叔丁醇;2—无叔丁醇

图 5 叔丁醇对 NO_2^- -N 氧化效率的影响

从图 5 可以看出,加入叔丁醇后, NO_2^- 的氧化效率明显低于未加条件下,这是由于叔丁醇能够迅速清除 $\cdot\text{OH}$,此时 NO_2^- 的氧化主要依赖于 H_2O_2 分子直接与 NO_2^- 反应,说明 $\cdot\text{OH}$ 在 NO_2^- 的氧化过程中发挥了重要作用。

2.2.2 氧化剂用量的影响

分别配制 NO_2^- -N 质量浓度为 100.00 、 10.00 、 0.50 mg/L 的标准溶液,各取 25 mL 溶液,用 H_2SO_4 调节溶液 pH 为 2 左右,依次向水样中加入 FeSO_4 溶液和 H_2O_2 溶液($\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度比为 $1:10$),将水样摇匀并放置 10 min 后,加入 5 mL 的 $1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液,将水样定容至 50 mL 。使用 GC/PPY-PFDTES/ISE 电极检测水样中生成的 NO_3^- -N 含量,结果如图 6 所示。



1— 0.5 mg/L NO_2^- -N 氧化后;2— 10 mg/L NO_2^- -N 氧化后;

3— 100 mg/L NO_2^- -N 氧化后

图 6 H_2O_2 用量对 NO_2^- -N 氧化效率的影响

从图 6 可以看出,当 NO_2^- -N 初始质量浓度为 100.00 mg/L 时,加入 NO_2^- 理论摩尔量 2.0 倍的 H_2O_2 时,10 min 内 NO_2^- 几乎完全氧化为 NO_3^- ,此时电极的测量结果接近 NO_2^- -N 的理论值。继续增大 H_2O_2 的用量, NO_2^- -N 检测结果略有减小。此外,在 NO_2^- 初始浓度分别降低为 10.00、0.50 mg/L 时,为达到相同的氧化效果,所需 H_2O_2 的用量明显增加,这是由于在较低浓度的 H_2O_2 溶液中, $\cdot\text{OH}$ 的生成速率减缓,因此需要增大 H_2O_2 用量以确保在短时间内产生足够的 $\cdot\text{OH}$,使 NO_2^- 能快速氧化为 NO_3^- 。

2.2.3 酸度的影响

pH 是影响氧化效果的重要因素,向不同 pH 10.00 mg/L 的 NO_2^- -N 标准溶液中添加最佳用量的 Fenton 试剂进行氧化实验。从图 7 可以看出,pH 为 2 时, NO_2^- 几乎完全转化为 NO_3^- ,溶液中 NO_3^- -N 含量为 9.92 mg/L。当 pH 为 1 时,溶液中 NO_3^- -N 含量下降至 8.98 mg/L,这是由于溶液中过多的 H^+ 会阻碍 Fe^{3+} 转变回 Fe^{2+} ,使氧化效果变差,而 pH 为 3~6 时,较高的 pH 会造成 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 水解形成沉淀,使催化剂失活。因此,采用 Fenton 试剂催化氧化 NO_2^- 控制溶液 pH 为 2 时效果最佳。

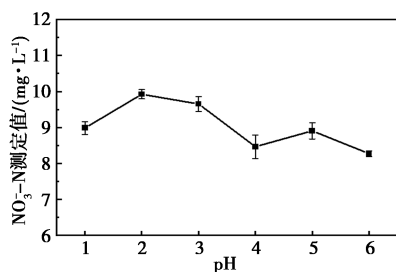


图 7 pH 对 NO_2^- -N 氧化效率的影响

2.3 水样中 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的测定

2.3.1 水样预处理

以某石化炼油厂含盐废水生化出水为研究对象,向其中添加一定比例的 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 作为检测水样。该水样中 Cl^- 质量浓度高达 420 mg/L,而 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 含量总和低于 10 mg/L。根据电极特性, Cl^- 大量存在时会干扰电极准确测定 NO_3^- ,因此需向水样添加适量 Ag_2SO_4 以消除 Cl^- 的影响。

2.3.2 准确度和精密度测试

取一定量的水样,向水样中加入适量 Ag_2SO_4 使 Cl^- 沉淀,将水样过滤后按照上述 1.3 的实验方法,对水样中 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 含量进行加标回收实验和 6 次重复测定,结果分别见表 1 和表 2。可以看

出,本方法对 NO_3^- -N 的加标回收率在 95.73%~102.22% 之间,相对标准偏差(RSD)为 2.10%~3.97%,对 NO_2^- -N 的加标回收率在 90.40%~96.00% 之间,RSD 为 3.25%~5.83%。说明本法具有较高的准确度和精密度,可以用于环境水体中 NO_3^- 和 NO_2^- 的同时检测。

表 1 本方法准确度测试结果

样品	测定离子	本底值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
水样 1	NO_3^- -N	7.37	7.50	14.55	95.73
	NO_2^- -N	2.10	2.00	4.02	96.00
水样 2	NO_3^- -N	3.58	3.60	7.26	102.22
	NO_2^- -N	1.03	1.20	2.14	92.50
水样 3	NO_3^- -N	5.27	5.00	10.34	101.40
	NO_2^- -N	1.68	2.50	3.94	90.40

表 2 本方法精密度测试结果

样品	测定组分	测定值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)					测定均值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %	
水样 1	NO_3^- -N	7.36	7.05	7.19	7.16	7.48	7.25	7.24	2.10
	NO_2^- -N	1.97	2.13	2.02	2.12	1.99	2.06	2.05	3.25
水样 2	NO_3^- -N	3.36	3.63	3.57	3.58	3.79	3.68	3.60	3.97
	NO_2^- -N	0.93	0.92	0.97	1.05	0.95	0.98	0.96	4.83
水样 3	NO_3^- -N	4.93	5.03	5.22	5.43	5.28	5.30	5.19	3.56
	NO_2^- -N	1.56	1.60	1.53	1.48	1.72	1.69	1.59	5.83

2.3.3 2 种检测方法的比较

为检验本方法与国标法测定结果是否存在显著性差异,将本方法的测定结果与国标法测定结果(NO_3^- -N 采用紫外分光光度法, NO_2^- -N 采用盐酸萘乙二胺法)进行 F 检验和 t 检验^[15],具体结果如表 3 所示。经统计学分析, $F < F_{0.05} = 5.05$ 、 $t < t_{0.05} = 2.23$ 、 $P > 0.05$ ^[16],说明两种方法的测定结果之间无显著性差异。

表 3 两种检测方法的比较结果

指标	国标法	本方法	国标法	本方法
	测定	测定	测定	测定
	NO_3^- -N	NO_3^- -N	NO_2^- -N	NO_2^- -N
平均值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.37	7.24	2.10	2.05
标准偏差	8.18×10^{-2}	1.52×10^{-1}	3.25×10^{-2}	6.67×10^{-2}
相对标准偏差	1.11	2.10	1.55	3.25
方差	6.69×10^{-3}	2.33×10^{-2}	1.05×10^{-3}	4.45×10^{-3}
F 检验		3.48		4.23
t 检验		1.84		0.85

3 结论

(1) 通过气相沉积法将疏水的 PFDTES 修饰到 PPy 表面, 以此作为固态转导层对硝酸根电极进行疏水改性, 改性后的电极在 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L 的 NaNO_3 溶液中, 呈现良好的线性响应, 响应斜率为 -57.79 mV/dec, 检测下限为 5.89×10^{-6} mol/L, 与未改性的电极相比, PFDTES 的引入显著提高了电极的疏水性, 解决了电极因水层形成而导致的电位漂移问题。

(2) NO_2^- 对硝酸根电极有严重的交叉响应, 使 NO_3^- 测定结果偏高, 对于 NO_3^- 和 NO_2^- 共存的水样, 加入氨基磺酸可有效消除 NO_2^- 的干扰; 将水样 pH 调节到 2, 并加入适量的 Fenton 试剂能够将 NO_2^- 快速氧化为 NO_3^- , 采用疏水修饰的硝酸根电极可以准确测定出水样中 NO_3^- 和 NO_2^- 的含量。

(3) 本方法与国标法的测定结果吻合, 证明本方法具有较高的准确度和精密度, 可以用于环境水体中 NO_3^- 和 NO_2^- 的同时检测, 同时 F 检验和 t 检验表明两种方法的测定结果无显著性差异。

参考文献

- [1] Tan J F, Anastasi A, Chandra S. Electrochemical detection of nitrate, nitrite and ammonium for on-site water quality monitoring[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 32:100926.
- [2] 连冰冰, 颜家保, 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.
- [3] 郭楠楠, 王占华, 许冰洁. 浓度直读法快速测定市售腌菜中的硝酸盐和亚硝酸盐含量[J]. *中国调味品*, 2024, 49(1):146-150.
- [4] Li Y H, Li J H, Qin W. Solid-contact polymeric membrane ion-selective electrodes based on electrodeposited NiCo_2S_4 nanosheet arrays[J]. *Talanta*, 2023, 251:123797.
- [5] 黄家伟, 赵敏, 鲍彦舟, 等. 焦化厂蒸氨废水中氨氮快速检测方法的研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(10):232-236.
- [6] Liu Z H, Cai X, Dai H H, et al. Highly stable solid contact calcium ion-selective electrodes: Rapid ion-electron transduction triggered by lipophilic anions participating in redox reactions of Cu_nS nano-flowers[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(22):9069-9077.
- [7] He N, Papp S, Lindfors T, et al. Pre-polarized hydrophobic conducting polymer solid-contact ion-selective electrodes with improved potential reproducibility[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(4):2598-2605.
- [8] Papp S, Bojtár M, Róbert E, et al. Potential reproducibility of potassium-selective electrodes having perfluorinated alkanooate side chain functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a hydrophobic solid contact[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(14):9111-9118.
- [9] 詹朝坤. 硝酸盐氮的离子电极测定法[J]. *四川环境*, 1985, 4(3):6-13.
- [10] 周心怡, 张添, 刘杰. 硝酸根电极法同时测定肉制品中硝酸盐和亚硝酸盐含量[J]. *江南大学学报(自然科学版)*, 1991, 10(2):20-30.
- [11] 赵燮京, 李华明. 硝酸根电极法测定地下水中亚硝酸盐氮的研究[J]. *西南农业学报*, 1999, 12(S1):24-27.
- [12] Kitao K, Sowa K, Kitazumi Y, et al. Electrochemical consecutive detection of NO_2^- and NO_3^- [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 939:117429.
- [13] 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.
- [14] 李晓东, 高建民, 刘一诺, 等. Fenton 试剂液相催化氧化亚硝酸盐实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(2):128-133.
- [15] 武思齐, 杨炼. 贵阳市渔洞峡河水硝酸盐和亚硝酸盐含量测定[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(22):174-175.
- [16] 张真真, 高扬, 张宝娟, 等. F 检验法与 t 检验法在煤工业值分析中的运用[J]. *纯碱工业*, 2022, (6):10-12. ■
- [17] 2020, 13(1):126.
- [18] Cruz-Díaz M R, Rivero E P, Rodríguez F A, et al. Experimental study and mathematical modeling of the electrochemical degradation of dyeing wastewaters in presence of chloride ion with dimensional stable anodes (DSA) of expanded meshes in a FM01-LC reactor[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260:726-737.
- [19] 冯玉阳, 刘伟, 白智勇, 等. $\text{IrO}_2/\text{Ti}-\text{Fe}$ 电极电化学降解四氯化碳的研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(11):4085-4092.
- [20] Zhang C, Jiang Y, Li Y, et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228:455-467.
- [21] Sun Y, Zhu S, Sun W, et al. Degradation of high-chemical oxygen demand concentration pesticide wastewater by 3D electrocatalytic oxidation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(4):103276. ■
- [22] (上接第 214 页)
- [23] Shen Z, Zhang Y, Zhou C, et al. Exhaustive denitrification via chlorine oxide radical reactions for urea based on a novel photoelectrochemical cell[J]. *Water Research*, 2020, 170:115357.
- [24] 唐良栋, 吴月, 夏江楠, 等. 电化学法对低浓度氨氮去除的研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(10):197-202.
- [25] 胡芝悦. 钨系氧化物涂层电极的制备、表征及在水处理方面的应用[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2016.
- [26] 朱旭. 钛基形稳电极的制备及电化学氧化苯胺废水性能与机理[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [27] 段元晓. 原位高价金属氧化物电催化降解氨氮和尿素的机制研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2022.
- [28] Zhang G, Huang X, Ma J, et al. $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2$ anode for electrochemical degradation of pollutants in pharmaceutical wastewater: Optimization and degradation performances[J]. *Sustainability*,