

基于 CuS-rGO 复合材料的全固态铵离子选择性电极的研制

朱朝星¹, 鲍彦舟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. 南方科技大学环境科学与工程学院, 广东 深圳 518055;
3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要:采用溶剂热反应法制备了 CuS-rGO 复合材料, 并将其作为固态接触层, 构建全固态铵离子选择性电极。扫描电镜表征结果显示, CuS 颗粒均匀分散于 rGO 片层表面。电化学测试表明, 该电极在 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L 的 NH_4Cl 溶液中呈现良好的能斯特响应, 响应斜率为 55.22 mV/dec, 检测限低至 3.55 $\mu\text{mol/L}$ 。电极表现出良好的选择性、重现性、稳定性及抗水层干扰性, 受光照和 pH 影响较小。电极对自来水、长江水和黄家湖 3 种实际水样的加标回收率为 97.48%~105.47%, 至少有 2 个月的使用寿命。

关键词:全固态铵离子选择性电极; CuS-rGO; 复合材料

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0208-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.034

Development of all-solid-state ammonium ion-selective electrode based on CuS-rGO composite materials

ZHU Chao-xing¹, BAO Yan-zhou², 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 Environment, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;
3. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: CuS-rGO composites were synthesized via a solvothermal reaction method and used as a solid-contact layer to construct all-solid-state ammonium ion-selective electrode. Scanning electron microscopy (SEM) characterization revealed that CuS particles were uniformly dispersed on the surface of the rGO sheets. Electrochemical tests showed that the electrode exhibited a good Nernstian response in NH_4Cl solutions ranging from 10^{-5} to 10^{-1} mol/L, with a response slope of 55.22 mV/dec and a detection limit as low as 3.55 $\mu\text{mol/L}$. Moreover, the electrode displayed excellent selectivity, reproducibility, stability, and anti-water-layer interference capability, and it was less affected by light and pH. The spiked recoveries of the electrode ranged from 97.48% to 105.47% for the three actual water samples of tap water, Yangtze River water and Huangjia Lake, and the electrode has a service life of at least two months.

Key words: all-solid-state ammonium ion-selective electrode; CuS-rGO; composite materials

氨氮含量过高会引起水体富营养化、藻类和微生物过度繁殖、水中溶解氧下降、水生生物大量死亡; 饮用水中若氨氮含量较高会导致肠胃不适、腹泻等症状^[1]; 氨氮因硝化作用而转化的产物硝酸盐和亚硝酸盐危害更大, 会诱发高铁血红蛋白症以及产生致癌的亚硝胺^[2-3]。因此, 建立准确、快速测定氨氮的方法具有重要的意义。目前, 常用的氨氮检测方法有分光光度法和离子选择电极法等。其中, 分光光度法需对水样预处理且易受水样中其他物质的干扰^[4-6], 而离子选择电极法因电极结构简单、响应

速度快、检测范围广等优点被广泛应用于环境检测等领域^[7-8]。

CuS 因其成本低廉、储量丰富和较高的理论比电容, 被认为是一种具有重要潜力的固态接触层材料, 但单一 CuS 难以构建高效的离子-电子传导通道, 导致电极灵敏度低、电位漂移显著^[9-10]。引入兼具高导电性、化学稳定性和较高电子迁移率的石墨烯与 CuS 复合^[11-12], 可通过界面协同效应优化电子传输效率与结构稳定性, 有望制备出电化学性能优异的全固态铵离子选择性电极。

收稿日期: 2025-12-26; 修回日期: 2026-08-06

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: 朱朝星(2001-), 女, 硕士生; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为电化学传感器、废水生物强化、深度处理及在线监测, 通讯联系人, 972787445@qq.com。

笔者通过溶剂热反应法制备了 CuS-rGO 复合材料,并将其作为固态接触层构建了 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极,考察了所构建电极的电化学性能,并成功用于实际水样中氨氮的测定。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无活菌素(铵离子载体 I)、癸二酸双(2-乙基己基)酯(DOS)、四(4-氯苯基)硼酸钾、四氢呋喃(THF)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),购自上海阿拉丁生化科技有限公司。聚(氯乙烯)(PVC、高分子量)购自美国 Sigma-Aldrich 公司。二水氯化铜、硫脲、氯化铵、高锰酸钾、硫酸、双氧水购自国药集团化学试剂有限公司。聚偏二氯乙烯(PVDF)购自麦克林生化科技股份有限公司。玻碳(GC)电极、铂丝电极、Ag/AgCl 参比电极和 Al_2O_3 抛光粉购自上海越磁电子科技有限公司。

电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司,CHI800D);电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,CHI760E);接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司,JC2000C1);扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司,Regulus 8100);超声波清洗器(昆山美美超声仪器有限公司,KM-300DE);电极磨抛机(武汉高仕睿科技有限公司,GU100-2);超纯水机(深圳市亿利源科技有限公司,YL-100);紫外分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司,L1609034)。

1.2 实验方法

1.2.1 CuS-rGO 复合材料的制备

氧化石墨烯(GO)的制备:采用改进的 Hummer 法制备氧化石墨烯^[13]。具体步骤如下:将 1 g 石墨粉倒入圆底烧瓶底部,缓慢倒入 25 mL H_2SO_4 ,冰浴搅拌,然后少量多次加入 3 g KMnO_4 ,加完继续搅拌 10 min 后转移至 40℃ 油浴搅拌 30 min。然后加 50 mL 水并在 95℃ 油浴中搅拌 30 min,再向体系中加入水和过氧化氢终止反应,离心洗涤后将产物置于真空干燥箱内,60℃ 下恒温干燥得到 GO。

CuS-rGO 的制备:称取上一步制备的 GO 超声分散于 50 mL 蒸馏水中,然后称取 0.074 g 二水氯化铜加入分散的 GO 水溶液中并搅拌 30 min,再称取 0.076 g 硫脲加入上述溶液中并搅拌 30 min。然后将混合物放入 90℃ 水浴中加热,反应结束后冷却至室温,离心洗涤后真空干燥 24 h 得到 CuS-rGO 粉末。称取 0.3 mg PVDF 溶解于 200 μL DMF 中,然后加入 800 μL 超纯水,再加入 3 mg CuS-rGO 粉

末超声 1 h 后得到分散液。

1.2.2 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的制备

将玻碳电极用 1.0、0.3、0.05 μm 氧化铝粉末抛光后冲洗干净后得到抛光玻碳电极,然后取少许 CuS-rGO 分散液滴加在抛光后的玻碳电极上,于空气中干燥得到 GC/CuS-rGO 电极。随后,将 15 μL 铵离子敏感膜溶液[由无活菌素、PVC、DOS、四(4-氯苯基)硼酸钾和 THF 组成]滴涂到 GC/CuS-rGO 电极表面,置于空气中待 THF 挥发得到 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极。与此同时,直接在抛光玻碳电极表面滴涂 15 μL 铵离子敏感膜溶液得到 GC/ NH_4^+ -ISE 电极。最后将所制备的电极置入 10^{-3} mol/L NH_4Cl 溶液中活化 24 h。

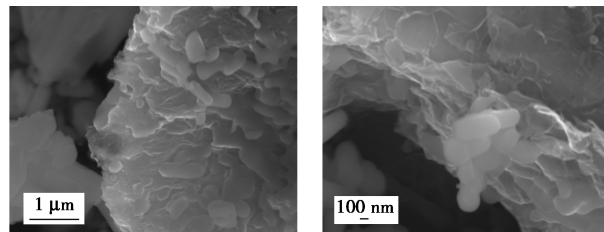
1.2.3 电化学测试

使用电化学分析仪进行开路电位的测试,GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极;用电化学工作站对 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 进行电化学测试,其中 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极、Ag/AgCl 电极和铂丝分别用作工作电极、参比电极和对电极。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的表征分析

采用场发射扫描电子显微镜(SEM)对复合材料形貌进行表征,从图 1(a)中可以看出 rGO 为褶皱片状,无明显堆叠,CuS 颗粒分散在 rGO 片上,仅存在少量团簇现象。从图 1(b)中可以看出颗粒均匀附着于 rGO 片层的褶皱间隙中,进一步说明 rGO 的二维结构可有效限制 CuS 颗粒的过度生长与团聚,表明 CuS-rGO 复合材料的成功合成。



(a) 1 μm 形貌

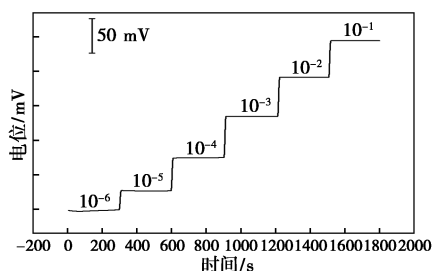
(b) 100 nm 形貌

图 1 CuS-rGO 的 SEM 图

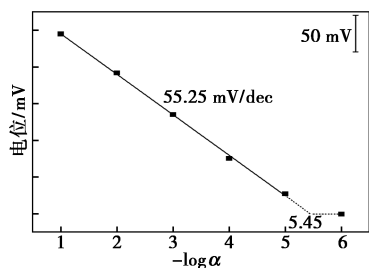
2.2 电位响应性能测试

在 10^{-6} ~ 10^{-1} mol/L 的 NH_4Cl 标准溶液中测定 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极与 Ag/AgCl 参比电极间的开路电位,时间为 5 min。如图 2(a)所示,当 NH_4^+ 浓度发生变化时,电极在 10^{-6} ~ 10^{-1} mol/L 的

NH_4Cl 溶液中均能快速响应并产生电位变化。图 2 (b) 是根据电位响应结束时的电位值与 NH_4^+ 活度对数得到的校准曲线, 检测限 (LOD) 由两条拟合线交点所得。GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极在 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ 的范围内表现出能斯特响应, 响应斜率为 55.22 mV/dec ($R^2 > 0.999 0$), 接近能斯特响应斜率理论值, 检测下限为 $3.55 \mu\text{mol/L}$ 。



(a) 电极的电位响应



(b) 电极的校准曲线

图2 电极的电位响应及相应的校准曲线

2.3 选择性测试

选择性系数是衡量电极抗干扰能力的性能参数, 选择性系数越小, 电极的选择性越好, 抗干扰能力越强。采用固定干扰法 (FIM) 测定 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的选择性系数。通过式 (1) 计算电极对各干扰离子的选择性系数。

$$K_{A,B}^{\text{pot}} = \alpha_A / \alpha_B^{z_A/z_B} \quad (1)$$

式中, α_B 为干扰离子的活度 (0.01 mol/L), α_A 为在干扰离子的存在下电极对主离子的 LOD, z_A 和 z_B 分别为主离子和干扰离子的电荷。

图 3 显示了 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极对 5 种常见离子的选择性系数。除 K^+ 外, GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极对其他干扰离子都具有高选择性。

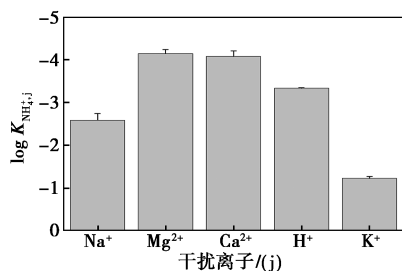
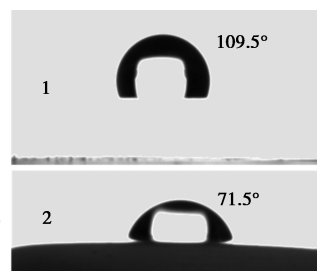


图3 电极的选择性测试

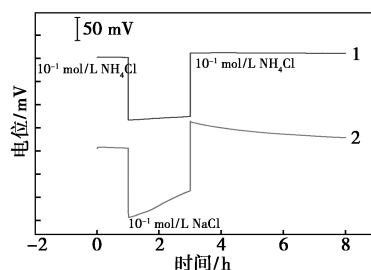
2.4 水层测试

为了考察敏感膜 (ISM) 内侧是否存在水层, 对 GC/ NH_4^+ -ISE 和 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极进行水层测试。交替在 10^{-1} mol/L NH_4Cl 和 10^{-1} mol/L 的 NaCl 溶液中记录电极的响应电位。如图 4(b) 所示, 电极切换到 NaCl 溶液后, 两支电极的电位显著降低, 这是由于敏感膜对主离子和干扰离子的高选择性引起的电位差。在 NaCl 溶液测量的 2 h 中, GC/ NH_4^+ -ISE 有明显的电位波动 (约 30.9 mV/h), 而 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电位波动较小 (约 3.93 mV/h)。当电极返回 NH_4Cl 溶液时, GC/ NH_4^+ -ISE 的初始电位有明显的提高, 并且在随后 5 h 有明显的下降 (36 mV)。相比之下, 引入了固态接触层的 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极电位没有明显的漂移现象, 在 5 h 内电位漂移 0.3 mV 。说明固态接触层 CuS-rGO 在一定程度上可以抑制水层的形成。这是由于 CuS-rGO 具有良好的疏水性 [由图 4(a) 可知, 其水接触角为 109.5°]。



1—GC/CuS-rGO; 2—GC

(a) 材料的接触角

1—GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE; 2—GC/ NH_4^+ -ISE

(b) 电极的水层测试图

图4 电极的水层测试及接触角测量结果

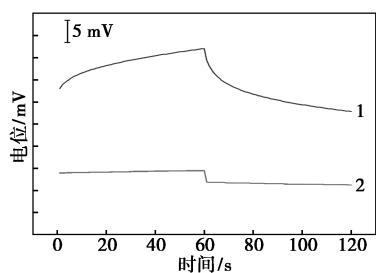
2.5 稳定性测试

通过反向电流计时电位法考察了电极的短期稳定性。结果如图 5(a) 所示, GC/ NH_4^+ -ISE 电极表现出显著的电势衰减, 衰减率 ($\Delta E/\Delta t$) 为 $143.19 \mu\text{V/s}$, 这是由于 GC/ NH_4^+ -ISE 电极没有固态接触层进行离子-电子转导, 导致电极受到明显的电流极化的影响。相反, GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的电位衰

减得到了极大的改善,衰减率为 $9.79 \mu\text{V/s}$,说明 CuS-rGO 作为固态接触层显著提高了电极的稳定性。根据式 (2) 进行电容的计算,GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 的电容为 $102.2 \mu\text{F}$,远高于 GC/ NH_4^+ -ISE 的电容 ($6.9 \mu\text{F}$)。

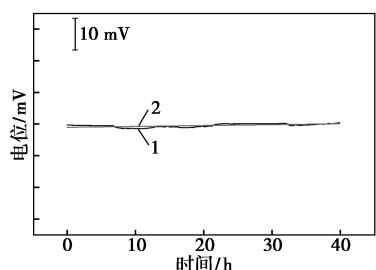
$$\Delta E/\Delta t = i/C \quad (2)$$

为了考察 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的长期稳定性,将电极放入 10^{-1} mol/L 的 NH_4Cl 溶液中连续测量开路电位。结果如图 5(b) 所示,在 40 h 的开路电位测量中,GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的电位响应较稳定。然后对电位响应曲线进行拟合计算出 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的电位偏移值为 $27.66 \mu\text{V/h}$,说明 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极具有良好的稳定性。



1—GC/ NH_4^+ -ISE; 2—GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE

(a) 反向计时电位曲线



1—GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE; 2—拟合后 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE

(b) 长期稳定性测试曲线

图 5 电极的反向计时电位曲线和长期稳定性测试曲线

2.6 重现性测试

电极的重现性也称为电极的“记忆响应”,它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_4Cl 溶液中检测开路电位,再放入 10^{-1} mol/L 的 NH_4Cl 溶液中,4 次反复测量,结果如图 6 所示。由图 6 可知,电极在 10^{-4} 、 10^{-1} mol/L 的 NH_4Cl 溶液中电位响应值的相对标准偏差分别为 0.15% 和 0.03%,说明所制备的全固态铵离子选择性电极具有良好的重现性。

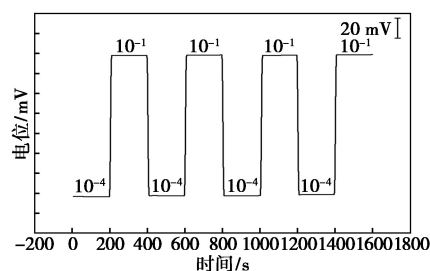
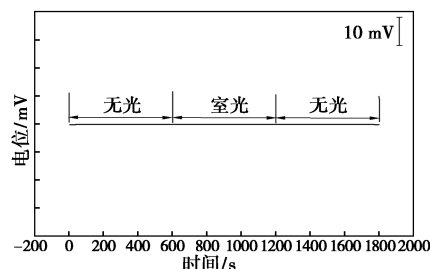


图 6 电极的重现性测试

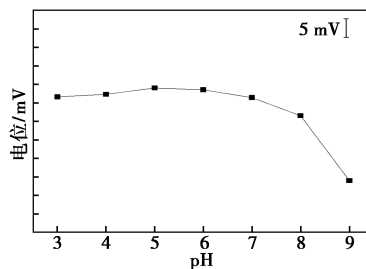
2.7 光照和 pH 影响测试

考察了光照对 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极电位响应的影响。如图 7(a) 所示,随着光照的变化,GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的电位保持稳定(在 30 min 的测量中,电位变化不超过 0.5 mV),说明电极不受光照的影响。

同时对 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的 pH 工作适用范围进行了考察。如图 7(b) 所示,当 pH 为 3~7 时,电极的响应电位没有发生明显的变化,当 $\text{pH} > 7$,电位随着 pH 的增大而减小,并且变化较明显,主要原因是溶液中的 NH_4^+ 和 OH^- 发生反应,转化为 NH_3 使溶液中的 NH_4^+ 浓度降低。因此,GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 的 pH 适用范围是 3~7。



(a) 光照影响测试



(b) pH 影响测试

图 7 电极的光照和 pH 影响测试

2.8 实际水样检测及使用寿命

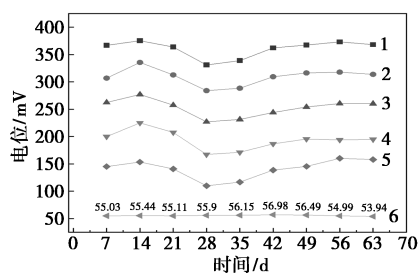
考察了 GC/CuS-rGO/ NH_4^+ -ISE 电极的可靠性和实用性,检测结果如表 1 所示。3 种实际水样的加标回收率为 97.48%~105.47%,与分光光度法相比,其相对误差绝对值为 0.32%~4.35%,表明 GC/

CuS-rGO/NH₄⁺-ISE 电极的准确性良好,能够应用于实际水样的检测。

表1 实际水样加标测试结果

水样	分光光度法 测量值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg· L ⁻¹)	总浓度/ (mg· L ⁻¹)	电极法 测量值/ (mg·L ⁻¹)	加标 回收率/ %	相对 误差/ %
自来水	0.13	1.00	1.13	1.18	104.92	4.35
		7.00	7.13	7.17	100.59	0.58
		14.00	14.13	14.17	100.32	0.32
长江水	0.28	1.00	1.28	1.33	105.47	4.27
		7.00	7.28	7.36	101.20	1.15
		14.00	14.28	14.36	100.60	0.59
黄家湖	0.39	1.00	1.39	1.40	100.94	0.67
		7.00	7.39	7.53	102.06	1.95
		14.00	14.39	14.04	97.48	2.45

为测定电极的使用寿命,将电极保存于 10⁻³ mol/L 的 NH₄Cl 溶液中,定期测定电位响应值,并对响应电位进行拟合得到响应斜率,结果如图 8 所示。由图可知,63 d 内电极在不同浓度的 NH₄Cl 标准溶液中的电位响应值无明显波动,响应斜率为 53.94~56.98 mV/dec,未发生明显变化,说明所制备的全固态离子选择性电极至少具有 2 个月的使用寿命。



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—响应斜率

图8 不同 NH₄Cl 浓度下电极的使用寿命

3 结论

(1)通过溶剂热反应法制备了 CuS-rGO 复合材料,SEM 表征结果显示 CuS 颗粒分散在 rGO 片层表面,仅有少量团簇现象,证实了 CuS-rGO 的成功复合;接触角测试结果表明该复合材料的接触角为 109.5°,具有疏水性特征。

(2)研制的全固态铵离子选择性电极的检测范围为 10⁻⁵~10⁻¹ mol/L,响应斜率为 55.22 mV/dec,检测限为 3.55 μmol/L。电极具有良好的稳定性、选择性、重现性和抗水层干扰性,不受光照的影响,pH 适用范围为 3~7。

(3)电极对自来水、长江水和黄家湖水 3 种实际水样的加标回收率为 97.48%~105.47%,与分光光度法相比,其相对误差绝对值小于 5%。电极使用寿命不低于两个月,表明电极具有较好的实用性与可靠性,在实际水样氨氮检测中具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 罗谦慧.纳米铜电化学检测氨氮的方法研究[D].武汉:湖北工业大学,2024.
- [2] 陈云,姜登登,阳昆桦,等.氮肥企业退役地块氨氮污染及其风险研究[J].中国环境科学,2022,42(7):3265-3275.
- [3] Randall D J, Tsui T N. Ammonia toxicity in fish[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45(1): 17-23.
- [4] 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.
- [5] Zhou L, Boyd C E. Comparison of Nessler, phenate, salicylate and ion selective electrode procedures for determination of total ammonia nitrogen in aquaculture[J]. Aquaculture, 2016, 450: 187-193.
- [6] 黄家伟.焦化厂蒸氨废水中氨氮在线监测方法的研究[D].武汉:武汉科技大学,2024.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 吴芳辉,张琴,杨俊卿,等.亚硝酸盐在氮掺杂石墨烯-CuS 复合材料修饰电极上的电化学响应及测定[J].分析科学学报,2018,34(2):171-175.
- [10] Zhao T, Yang W, Zhao X, et al. Facile preparation of reduced graphene oxide/copper sulfide composite as electrode materials for supercapacitors with high energy density[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 150: 60-67.
- [11] Wu H, Zhang Y, Cheng L, et al. Graphene based architectures for electrochemical capacitors[J]. Energy Storage Materials, 2016, 5: 8-32.
- [12] 杜豪.金属硫化物/碳基复合电极材料的制备与电化学性能的研究[D].贵州:贵州大学,2022.
- [13] 于思源,王旭,郭效宏,等.改进的 Hummers 法制备工艺对氧化石墨烯吸附亚甲基蓝性能的研究[J].辽宁化工,2021,50(10):1455-1457.■