疏水 PPy-MnO_2 复合材料全固态硝酸根离子选择性电极的研制

熊西容[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:硝酸盐氮的含量是评价水质及水体受污染程度的一项重要指标。为实现水体中硝酸根离子的快速检测,以玻碳电极为基底,采用原位恒电流聚合法制备了聚吡咯-二氧化锰(PPy-MnO_2)复合材料,再经十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)疏水修饰,构建了疏水性 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 全固态硝酸根离子选择性电极。结果表明,该电极在 10^{-5}~10^{-1} mol/L 范围内呈良好的能斯特响应,响应斜率为(-57.94±1.84)mV/dec,检测限为 $10^{-5.33}$ mol/L,具有良好的稳定性和选择性。对实际水样的加标回收率达到了 94.51%~107.85%,表明该电极具有良好的准确性和实际应用潜力。

关键词:全固态离子选择性电极;硝酸根;疏水;PPy-MnO_2;复合材料
中图分类号:X832 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0145-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.024

Development of all-solid-state nitrate ion-selective electrode based on hydrophobic PPy-MnO_2 composite materials

XIONG Xi-ron[1], *BAO Yan-zhou*[2], *HU Jie*[3], *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 Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China; 3.School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The content of nitrate nitrogen is an important indicator for evaluating water quality and the degree of water pollution. To achieve rapid detection of nitrate ions in water, a polypyrrole-manganese dioxide (PPy-MnO_2) composite was prepared by in situ galvanostatic polymerization using a glassy carbon electrode as the substrate, and then hydrophobically modified with hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) to construct a hydrophobic all-solid-state nitrate ion-selective electrode (GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE). The results showed that the electrode exhibited a good Nernstian response over the concentration range of $10^{-5}-10^{-1}$ mol/L, with a slope of (-57.94±1.84) mV/dec and a detection limit of $10^{-5.33}$ mol/L. It demonstrated excellent stability and high selectivity toward nitrate ions. The spiked recoveries obtained from actual water samples ranged from 94.51% to 107.85%, indicating that the electrode possesses good accuracy and practical application potential.

Key words: all-solid-state ion-selective electrode; nitrate; hydrophobic; PPy-MnO_2; composite materials

随着工业和城市污水排放导致水体和土壤中的硝酸根离子(NO_3^-)污染问题日益加剧,对生态环境构成了威胁,且硝酸根在人体内可被还原为亚硝酸胺类化合物已被研究证实具有潜在致癌性[1-2],因此需要对水体中的硝酸根离子进行有效监测与管控。目前主流硝酸根检测方法——分光光度法[3]与离子色谱法[4]精度虽高,但这两种方法的前处理复杂,选择性有限,难以进行现场监测[5]。而离子选择性电极法[6]操作简便、响应快速、稳定性好、选择性高[7],为硝酸根的实时监测提供了一种新的技术手段。

二氧化锰(MnO_2)是一种具有高理论比电容及表面快速可逆的氧化还原反应能力的赝电容材料[8],但 MnO_2 在的本征电导率较低,为改善 MnO_2 的导电性,研究者倾向于将 MnO_2 与导电聚合物结合形成复合结构[9]。聚吡咯(PPy)具有优异的电子导电性和离子传输能力,形成复合结构可有效弥补 MnO_2 导电缺陷,提升复合材料的赝电容特性与机

收稿日期:2025-12-30;**修回日期**:2026-08-07
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:熊西容(2002-),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。

械稳定性[10-11]。MnO_2 和 PPy 均可通过电化学方法沉积到玻碳(GC)电极表面,这也为制备性能稳定的固态转导层及后续的电极测试与应用研究提供了便利。固态接触层的疏水性不足易导致转导层与离子选择性膜间形成水层,诱发电极电位漂移并加速电极性能衰减[12]。十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)可通过氢键作用于聚吡咯表面结合,其非极性长链烷基赋予其低表面能,可有效排斥界面极性水分子吸附,增强固态转导层的疏水效果。

据此,本文采用一步电沉积法制备了 PPy-MnO_2-HDTMS 疏水复合层,再滴涂敏感膜,制得了 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 疏水全固态离子选择性电极,为水环境中硝酸根的电化学检测提供了一种新的检测方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十四烷基硝酸铵(TDDAN,99%)、邻苯二甲酸二壬酯(DOP,97%)购自西格玛奥德里贸易有限公司;聚(氯乙烯)(PVC,高分子量)、四氢呋喃(THF,99.5%)购自阿拉丁生化股份有限公司;吡咯(PPy,99%)、十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS,96%)购自安徽泽升科技有限公司;一水合硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)、浓硫酸(H_2SO_4)、硝酸钠($NaNO_3$)、浓盐酸(HCl)购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;氨基磺酸(H_3NO_3S,分析纯)购自科密欧化学试剂有限公司。实验室用水均为去离子水。

CHI800D 电化学分析仪、CHI760E 电化学工作站,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;JSM-7610F plus 场发射扫描电镜,日本电子株式会社;Thermo SCIENTIFIC Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪,英国赛默飞世尔科技公司。

1.2 电极的制备

1.2.1 玻碳电极的预处理

先将玻碳 GC 电极(直径 3 mm)用 1.0、0.3、0.05 μm 氧化铝粉末抛光,将 GC 表面打磨成光滑的镜面,然后用水和乙醇洗涤,置于空气中干燥待用。

1.2.2 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极的制备

取 1.36 mL 浓硫酸与水中溶解并待其冷却,然后加入 0.35 mL 吡咯单体、0.85 g $MnSO_4$ 以及 0.019 mL 十六烷基三甲氧基硅烷在烧杯中溶解,随后将其倒入容量瓶中定容至 50 mL,超声 10 min 使其均匀分散。取 15 mL 该混合液倒入小烧杯中,进行恒电流法电沉积。工作电极为 GC,参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为铂丝电极。电流密度为 4 mA/cm^2,聚合时间为 500 s,得到的聚合物薄膜放在通风处使其自然晾干。作为对比,GC 电极在不含 HDTMS,其他物质浓度相同的沉积液中,按照相同电沉积参数进行制备。

1.2.3 敏感膜溶液的配制

将十四烷基硝酸铵(3 mg)、PVC(33 mg)和 DOP(64 μL)溶解在 800 μL THF 中制备 NO_3^- 选择性膜(NO_3^--ISM)混合物,于 4℃下保存。将 15 μL NO_3^--ISM 混合物滴加于 PPy-MnO_2-HDTMS 修饰的 GC 表面,放置在空气中待 THF 挥发,构建 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISEs 电极。使用前,将制备后的电极在 10^{-3} mol/L $NaNO_3$ 水溶液中活化 24 h。

1.3 电化学测试

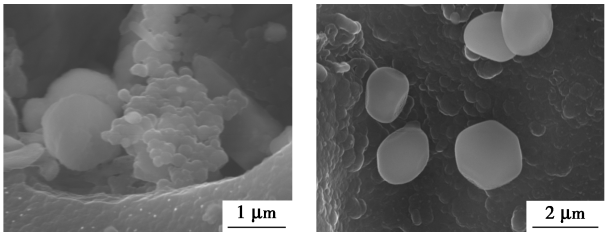
开路电位测试采用二电极体系:工作电极为 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,使用电化学分析仪进行测试。其他电化学性能测试的电极体系采用三电极体系:工作电极为 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为 Pt 丝电极,使用电化学工作站进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PPy-MnO_2 复合材料的表征分析

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

图 1 展示了 PPy-MnO_2 和 PPy-MnO_2-HDTMS 复合材料的 SEM 图。图 1(a)、(b)中,二者均呈现 PPy 典型的“菜花状”紧密堆积结构,表面粗糙且无明显孔隙。这种紧密堆积的微结构将阻碍电解液与电极材料内部活性位点的接触,限制 PPy 的电化学电容性能;MnO_2 纳米颗粒则嵌布于 PPy 基体中,无团聚现象,有助于缩短电解质的扩散路径,增加电极材料与电解质之间的接触面积,从而提升电极的电化学性能。对比图 1(a)、(b)可以看出,HDTMS 的掺杂并未改变 PPy-MnO_2 的表面形貌,其颗粒尺寸、表面起伏以及整体致密程度均与未掺杂 HDTMS 的样品几乎一致,未发现因长链硅烷的引入而产生的额外包覆层、裂纹或孔隙结构。这说明 HDTMS 仅在表面形成分子级疏水层,对复合材料的微观形貌无显著修饰作用,其功能主要体现在表面化学改性而非形貌调控。

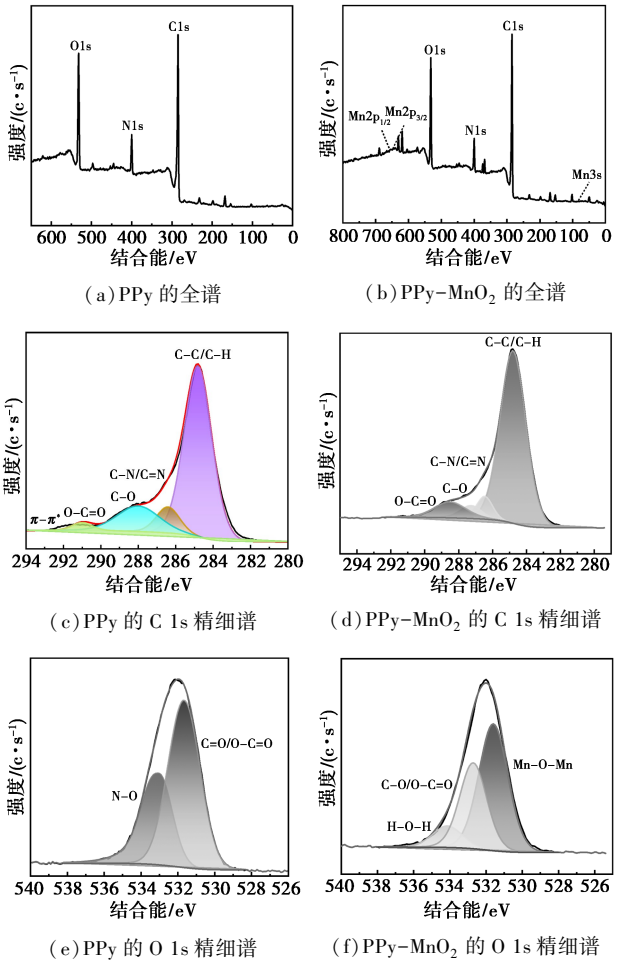


(a) PPy-MnO_2　　(b) PPy-MnO_2-HDTMS

图 1　SEM 图

2.1.2　X 射线光电子能谱(XPS)分析

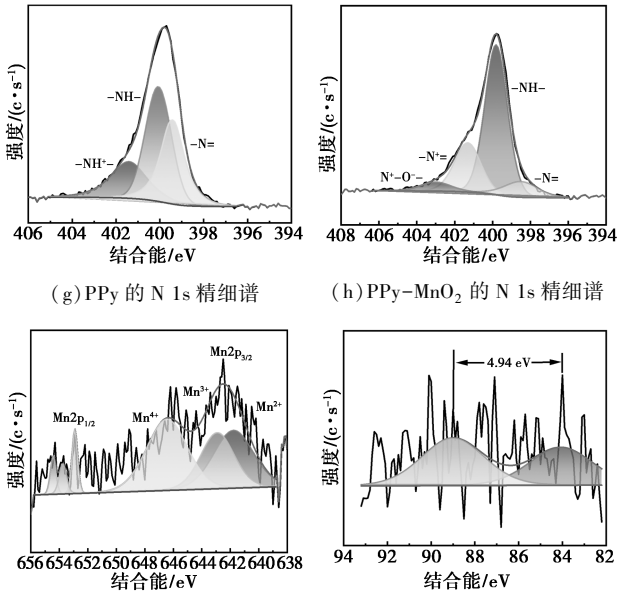
图 2 为制备的 PPy 和 PPy-MnO_2 材料的 XPS 图。结合图 2(a)~(d),即 PPy 的全谱、C 1s、O 1s、和 N 1s 的精细谱,可以证明 PPy 制备成功。如图 2(b)所示,PPy-MnO_2 复合材料全谱证实了 C、O、N、和 Mn 4 种元素共存;C 1s 中 O═C—O/Mn—O—C 界面峰、N 1s 中 Mn—N 配位峰以及 O 1s 中 Mn—O—Mn 晶格氧峰共同表明 MnO_2 纳米颗粒与聚吡咯链之间形成化学键合,而非简单物理混合。Mn 2p 与 Mn 3s 的精细谱进一步确认 Mn 元素以 MnO_2 形式存在,表面含少量 Mn^{3+} 缺陷[13];未观察到卫星峰,说明光电发射过程中未出现高阶氧化态(MnO_x,



(a) PPy 的全谱　(b) PPy-MnO_2 的全谱

(c) PPy 的 C 1s 精细谱　(d) PPy-MnO_2 的 C 1s 精细谱

(e) PPy 的 O 1s 精细谱　(f) PPy-MnO_2 的 O 1s 精细谱



(g) PPy 的 N 1s 精细谱　(h) PPy-MnO_2 的 N 1s 精细谱

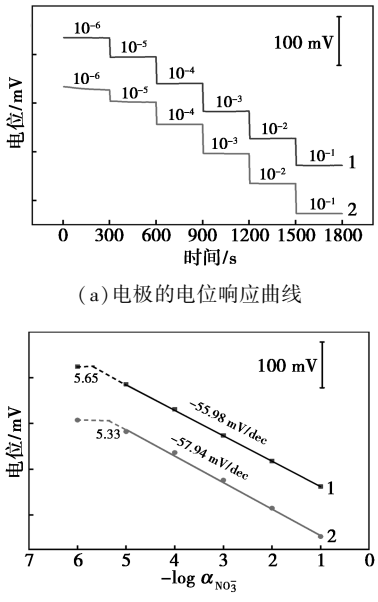
(i) PPy-MnO_2 的 Mn 2p 精细谱　(j) PPy-MnO_2 的 Mn 3s 精细谱

图 2　PPy 和 PPy-MnO_2 的 XPS 图

x>2)[14]。上述结果与恒电流电沉积过程中 MnO_2 在聚合物骨架上原位生长的机理一致,XPS 表征结果表明成功制备了 PPy-MnO_2 复合材料。

2.2　电位响应性能

考察了 GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE 和 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极对硝酸根离子的检测能力和电位响应情况,结果如图 3 所示。图 3(a)显示,这 2 种电极在 NO_3^- 离子浓度跃变时,均能在数



(a) 电极的电位响应曲线

(b) 电极的校正曲线

1—GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE;

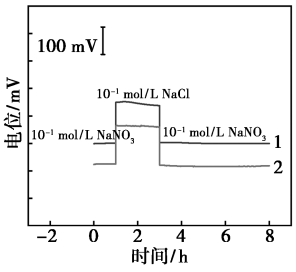
2—GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE

图 3　电极的电位响应和相应校正曲线

秒内达到稳定电位,表现出对硝酸根离子的快速电位响应,表明 PPy-MnO_2 和 PPy-MnO_2-HDTMS 中间层均可有效地提升界面电荷转移速度,抑制电位漂移。图 3(b)为电极电位响应校正曲线,可以看出 GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE 和 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极的响应斜率分别为(-55.98±0.17)mV/dec 和(-57.94±1.84)mV/dec,检测限分别为 $10^{-5.65}$ 和 $10^{-5.33}$ mol/L。经过疏水修饰后的 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极相比于未疏水修饰的电极响应斜率更接近能斯特理论值(-59.16 mV/dec),表明 HDTMS 的掺杂不仅提高了电极的灵敏度,而且使电极对硝酸根的浓度变化具有更高的分辨精度。

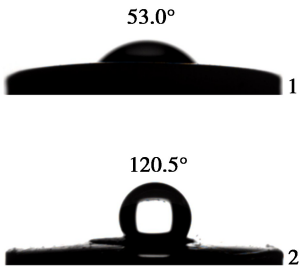
2.3 水层测试

为考察 GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE 和 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极敏感膜内侧是否存在水层,进行了水层测试。图 4(a)显示,GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE 电极的响应电位在切换到干扰离子溶液中时发生了持续性地漂移,表明其在离子选择性膜(ISM)|固态转导层(SC)界面之间存在水层;其根源在于 PPy-MnO_2 复合材料的水接触角仅为 53.0°,SC 表面疏水能力弱,水分子渗入并滞留在 ISM|SC 界面形成水层,影响电极电位的稳定性。进一步在 PPy-MnO_2 中掺入 HDTMS,GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极的疏水性得到了大幅度的增强(120.5°),且电极没有明显的电位漂移现象,表明 PPy-MnO_2-HDTMS 复合材料作为固态接触层可以有效抑制水层的生成,保障电极的长期稳定[图 4(b)]。



1—GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE;
2—GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE

(a)电极的水层测试图



1—GC/PPy-MnO_2;
2—GC/PPy-MnO_2-HDTMS

(b)材料的接触角

图 4 电极的水层测试及材料水接触角检测结果

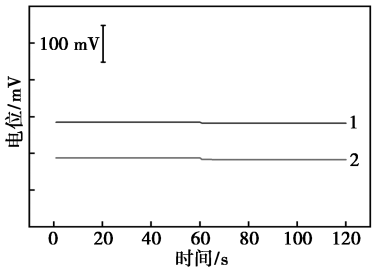
2.4 稳定性测试

如图 5(a)所示,采用反向计时电位法测量了电极的电容。根据公式(1)进行电容计算,GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE 电极的电容为 266.17 μF,而 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极的电容为 222.92 μF,表明引入的 HDTMS 进行疏水修饰则会降低电极的电容。

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

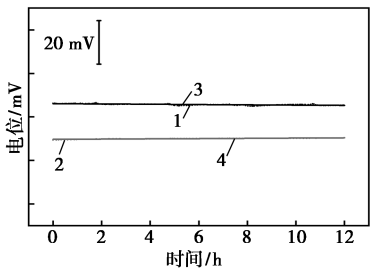
式中,ΔE 为施加极化电流后电位的变化值,V;Δt 为所经历的时间,s;i 为极化电流,A;C 为电极电容,F。

同时考察了电极的长期稳定性,GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE 和 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极进行了连续 12 h 的电位监测。如图 5(b)所示,2 种电极均表现出稳定的电位响应。经线性拟合计算得到的电位漂移值分别 18.61×10^{-8} F/s、15.99×10^{-8} F/s,表明经 HDTMS 修饰的电极具有更出色的长期稳定性。结合水层测试结果可以推测,在长时间的测量中 PPy-MnO_2-HDTMS 复合层能够有效地抑制水层形成,进一步说明固态接触层的疏水性对电极稳定性的影响大于其电极电容。



1—GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE;
2—GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE

(a)反向计时电位曲线



1—GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE;2—GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE;3—拟合后 GC/PPy-MnO_2/NO_3^--ISE;
4—拟合后 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE

(b)长期稳定性测试曲线

图 5 电极在 0.1 mol/L $NaNO_3$ 溶液中的稳定性测试结果

2.5 选择性测试

在以上测试里,所制备的 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极表现出较好的性能。因此,后续使用该电极通过固定干扰法(FIM)测定对水体

常见的几种干扰离子的选择性系数 $K_{i,j}$。通过公式(2)进行计算。

$$\log K_{i,j} = \log a_i / a_j^{z_i/z_j} \quad (2)$$

其中,$\log K_{i,j}$为干扰离子 j 对于目标离子 NO_3^- 的选择性系数的对数值,a_i 为在 10^{-2}的干扰离子 j 存在的条件下电极对 NO_3^- 的检测下限,a_j 为干扰离子 j 的活度($[j]=0.01$ mol/L),z_i 和 z_j 分别为目标离子和干扰离子的电荷值。

研究表明,$\log K_{i,j}$小于-2 时,该离子几乎不干扰目标离子的测定[15]。如图 6 所示,除 NO_2^- 外,其他离子的 $\log K_{i,j}$均小于-2,表明这几种离子在共存条件下对电极无明显干扰,所制备的电极具有良好的选择性。

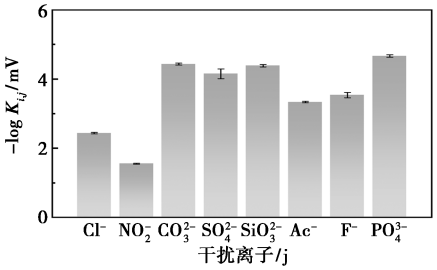


图 6　GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极的选择性系数

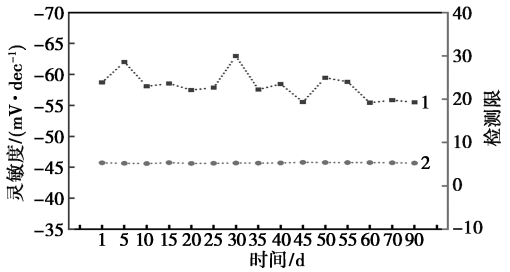
2.6　实际水样检测及使用寿命

为评估所制备的 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极在实际样品中的分析性能,选取以下几种水样进行硝酸根(NO_3^-)加标回收实验。实验采用紫外分光光度法对样品本底值进行测定,结果如表 1 所示。3 种不同水样在不同的加标浓度下测得的回收率介于 94.51%~107.85%之间,表明该电极具有较好的准确度,可用于实际水样中 NO_3^- 的检测。

表 1　实际水样的硝酸根离子检测结果

水样	初始测量值/($mg\cdot L^{-1}$)	加标值/($mg\cdot L^{-1}$)	总测量值/($mg\cdot L^{-1}$)	加标回收率/%
雨水	0.41	1.40	1.92	107.85
		4.20	4.67	101.40
		7.00	7.03	94.51
自来水	0.27	1.40	1.77	107.16
		4.20	4.25	94.71
		7.00	7.27	100.06
长江水	0.30	1.40	1.79	106.72
		4.20	4.63	103.19
		7.00	7.19	98.41

为评估电极的使用寿命,通过对同一根 GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极进行了为期 90 d 的定期性能测试,包括响应斜率与检测限的测定。结果如图 7 所示,在整个测试期间,电极的响应斜率和检测限均未发生显著变化,这表明该电极具有稳定的长期性能,使用寿命至少在 90 d 以上。



1—灵敏度;2—检测限

图 7　GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极的使用寿命评价

3　结论

(1)采用恒电流法可在玻碳(GC)电极表面同时实现吡咯(Py)的电聚合与 Mn^{2+}的电沉积/氧化,制得 PPy-MnO_2 复合材料,以其作为固态接触层所制得的电极具有较高的电容和灵敏度。

(2)通过电沉积在 PPy-MnO_2 固态接触层中掺杂低表面能的 HDTMS 进行疏水修饰,显著提高了电极的疏水性,该处理虽会牺牲部分电极电容,但有效抑制了水层形成,提高了电极的稳定性。

(3)GC/PPy-MnO_2-HDTMS/NO_3^--ISE 电极在 1.0×10^{-1}~1.0×10^{-5} mol/L 范围内呈现良好的线性响应,斜率为-57.94 mV/dec、检测限为 $10^{-5.33}$ mol/L。实际水样的加标回收率为 94.51%~107.85%,电极使用寿命可达 90 d,表现出良好的选择性、长期稳定性,具备实际应用潜力。

参考文献

[1] Shishov A, Stolarova E, Moskvin L, *et al*. Reversed-phase chromatomembrane extraction as a novel approach for automated sample pretreatment: Anions determination in biodiesel by ion chromatography with conductivity detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1087: 62-68.

[2] Cuartero M, Crespo G A, Bakker E. Tandem electrochemical desalination-potentiometric nitrate sensing for seawater analysis[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(16): 8084-8089.

[3] Liu G, Guo H, Zhao W, *et al*. Advancements in preprocessing and analysis of nitrite and nitrate since 2010 in biological samples: A review[J]. Molecules, 2023, 28(20): 7122.

(下转第 156 页)

置、气体流量、液相流速、混合气比例及曝气面积等因素的影响,得出以下结论。

(1)气泡尺寸是影响气液传质效率的关键因素。中空纤维膜能够生成更小、更分散的气泡,相较于针头鼓泡装置,其传质效率显著提高。

(2)在保持其他条件不变的情况下,随着进气流量的增加,气液两相传质速率加快,但 CO_2 固定率降低。这一规律在纯 CO_2 进气和混合气进气条件下均得到验证。

(3)液相流速对脱钙固碳效率的影响较为复杂。在 20 L/h 至 60 L/h 的流量范围内,气液传质效率随液相流速的增加先升高后降低,表明存在一个最优液相流速范围。

(4)在保持 CO_2 流量不变的情况下,增加 N_2 流量会导致水洗液脱钙固碳效率先降低后升高。CO_2 分压和总气量的变化共同影响气液传质效率。

(5)在保持进气量不变的情况下,适当增加曝气面积能够生成更多的微小气泡,使气泡分布更加均匀,从而显著提升气液传质效率。

参考文献

[1] Ro Y H, Kim K Y, Jeong S K, *et al*. Membrane-separated reactor for an integrated CO_2 capture-mineralization process using carbonic anhydrase[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477: 146847.

[2] 王露蓉. 双极膜电渗析法海水脱钙与烟气固碳脱硫脱硝的集成研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.

[3] Wang Y, Song L, Ma K, *et al*. An integrated absorption-mineralization process for CO_2 capture and sequestration: Reaction mechanism, recycling stability, and energy evaluation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(49): 16577-16587.

[4] Jang K, Lee D, Choi W Y, *et al*. A novel approach to mineral carbonation using deep eutectic solvents for the synthesis of nano-sized amorphous $CaCO_3$[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123118.

[5] Yoo Y, Kim I, Lee D, *et al*. Review of contemporary research on inorganic CO_2 utilization via CO_2 conversion into metal carbonate-based materials[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 116: 60-74.

[6] 何玉清, 张佳, 岳阳, 等. 飞灰水洗液处理工艺及其资源化利用研究进展[J]. 环境保护科学, 2023, 49(3): 1-9.

[7] 翟霖晓, 崔怡洲, 李成祥, 等. 微气泡发生器的研究与应用进展[J]. 化工进展, 2024, 43(1): 111-123.

[8] Sharma H, Nirmalkar N, Zhang W. Nanobubbles produced by nanopores to probe gas-liquid mass transfer characteristics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 665: 274-285.

[9] 孙景彤, 梁家豪, 盛丹娜, 等. 臭氧微气泡协同氧化处理己内酰胺生产废水的效能研究[J]. 化工环保, 2024, 44(4): 495-502.

[10] Liu T, Zhang B, Li W, *et al*. The catalytic oxidation process of atrazine by ozone microbubbles: Bubble formation, ozone mass transfer and hydroxyl radical generation[J]. Chemosphere, 2023, 325: 138361.

[11] 马云飞, 张靖仪, 王建兵, 等. 陶瓷膜臭氧曝气强化传质工艺优化研究[J]. 工业水处理, 2023, 44(8): 61-69.

[12] 王兵, 师雯, 孙玉波, 等. 陶瓷膜曝气强化臭氧传质研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(3): 61-64, 69.

[13] Yang X, Chen L, Oshita S, *et al*. Mechanism for enhancing the ozonation process of micro-and nanobubbles: Bubble behavior and interface reaction[J]. ACS ES&T Water, 2023, 3(12): 3835-3847.

[14] Wu Y, Huang M, He C, *et al*. The influence of air nanobubbles on controlling the synthesis of calcium carbonate crystals[J]. Materials, 2022, 15(21): 7437.

[15] Bang J H, Jang Y N, Kim W, *et al*. Precipitation of calcium carbonate by carbon dioxide microbubbles[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(1): 413-420.■

(上接第 149 页)

[4] Mahmud M A P, Ejeian F, Azadi S, *et al*. Recent progress in sensing nitrate, nitrite, phosphate, and ammonium in aquatic environment[J]. Chemosphere, 2020, 259: 127492.

[5] 王贺敏. 固体接触式硝酸根聚合物膜离子选择性电极的构建及应用[D]. 烟台: 鲁东大学, 2021.

[6] Lal K, Jaywant S A, Arif K M. Electrochemical and optical sensors for real-time detection of nitrate in water[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2023, 23(16): 7099.

[7] Zhai J, Luo B, Li A, *et al*. Unlocking all-solid ion selective electrodes: Prospects in crop detection[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2022, 22(15): 5541.

[8] Wan C, Cheng M, Zhang Q, *et al*. Preparation of MnO_2 nanostructures by controlled crystal growth and its pseudocapacitive properties[J]. Powder Technology, 2013, 235: 706-711.

[9] Zou Y, Xiang C, Yang L, *et al*. A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(18): 4856-4862.

[10] Xie Z, Li X, Li W, *et al*. Graphene oxide/lithium titanate composite with binder-free as high capacity anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273: 754-760.

[11] 王含梅. 导电聚合物和 MnO_2 修饰阳极的制备及其在海底底泥微生物燃料电池中的应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2023.

[12] 邓锋, 赵敏, 鲍彦舟, 等. 基于 RGO-RuO_2 复合材料的超疏水全固态硝酸根离子选择性电极的研制[J]. 现代化工, 2025, 45(8): 261-266.

[13] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, *et al*. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2717-2730.

[14] Audi A A, Sherwood P M A. Valence-band x-ray photoelectron spectroscopic studies of manganese and its oxides interpreted by cluster and band structure calculations[J]. Surface and Interface Analysis, 2002, 33(3): 274-282.

[15] Bene C, Laborde A, Légnani M, *et al*. Study of ion-to-electron transducing layers for the detection of nitrate ions using FPSX (TD-DAN)-based ion-sensitive electrodes[J]. Sensors, 2024, 24(18): 5994.■