

文章编号:1004-1656(2021)10-1849-10

# 硝酸根离子选择性电极的构建及研究进展

尹坦姬<sup>1,3\*</sup>, 王贺敏<sup>1,2</sup>, 秦伟<sup>1,3</sup>

1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003;
2. 鲁东大学化学与材料科学学院, 山东 烟台 264025;
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋生物学与生物技术功能实验室, 山东 青岛 266237)

**摘要:**硝酸盐含量的检测对于评价环境中硝酸盐污染和了解生态系统氮循环方面起着非常重要的作用。离子选择性电极因操作简单、选择性好、方便携带、价格低廉等优点被广泛应用于环境样品中硝酸根的测定。本文从离子选择性电极功能材料、电极设计和实际应用三方面阐述了近20年硝酸根离子选择性电极的研究进展, 汇总了新合成硝酸根离子载体的选择性性能, 从固体接触传导层和离子选择性敏感膜组分角度分析了固体接触式聚合物膜硝酸根离子选择性电极的构建机理, 总结了非聚合物膜硝酸根离子选择性电极的发展, 并对硝酸根离子选择性电极在环境中的典型应用进行了介绍, 以为水环境和土壤中硝酸根的测定提供技术支持。

**关键词:**离子选择性电极; 离子载体; 聚合物敏感膜; 非聚合物敏感膜; 硝酸根

**中图分类号:** O613.6      **文献标志码:** A

## Construction and research progress of the nitrate-selective electrodes

YIN Tan-ji<sup>1,3,\*</sup>, WANG He-min<sup>1,2</sup>, QIN Wei<sup>1,3</sup>

1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research(YIC), Chinese Academy of Sciences(CAS); Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, YICCAS, Yantai 264003, China;
2. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025, China;
3. Laboratory for Marine Biology and Biotechnology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

**Abstract:** The detection of nitrate plays a very important role in evaluating nitrate pollution in the environment and understanding the nitrogen cycling in ecosystem. Ion-selective electrodes(ISEs) have been widely used for detection of nitrate in the environmental samples, due to the characteristics of simple operation, good selectivity, easy portability and low price. This paper reviews the research progress of the nitrate-selective electrodes in the past 20 years, including the functional materials for the ion-selective electrodes, electrode design and application. The selectivity for the new synthesized nitrate ionophores are summarized, the constructions

收稿日期:2021-04-14; 修回日期:2021-06-17

基金项目: 国家自然科学基金(41706110)资助; 山东省泰山学者计划(TSPD20181215)资助; 山东省自然科学基金重点项目(ZR2020KF026)资助

联系人简介: 尹坦姬(1982-), 女, 副研究员, 主要从事环境电化学分析研究。E-mail: tjyin@yic.ac.cn

of the solid-contact polymeric membrane nitrate-selective electrodes are described based on the solid contact and the ion-selective membrane components. Moreover, the performances of the non-polymeric membrane nitrate-selective electrodes are also summarized, and the typical applications of the nitrate-selective electrodes are introduced. It's hoped that this work can provide a technical support for detection of nitrate in the water environment and the soil.

**Key words:** ion-selective electrode; ionophore; polymeric membrane; non-polymeric membrane;  $\text{NO}_3^-$

氮循环是全球生物地球化学循环的重要组成部分,它也是将大气、陆地和海洋生态系统紧密相连的纽带之一<sup>[1]</sup>。然而,近年来,随着居民生活污水与垃圾粪便、氨基化肥、工业废水排放等活动的加剧,氮循环发生严重失衡,最明显的表现为地球上的固氮量远远超过通过反硝化释放的氮素量<sup>[2]</sup>,从而导致硝酸盐在环境中包括土壤和地下水中不断累计。据报道,硝酸盐本身毒性很低,但在缺氧环境下,如在消化道中可被还原成有毒的亚硝酸盐,亚硝酸盐在人体内可将低铁红蛋白氧化成高铁红蛋白,进而破坏红细胞的氧气转运机制,并且亚硝酸盐还可与仲胺类化合物反应生成具有致癌作用的亚硝胺类物质<sup>[3]</sup>。因此,世界各国对饮用水中硝酸盐含量都确定了标准值以减少其对人体健康的不利影响<sup>[4-6]</sup>。由此可见,对硝酸盐含量的检测对于评价环境中硝酸盐污染和了解生态系统氮循环方面起着非常重要的作用。

我国水中硝酸根测定标准方法有酚二磺酸法、镉柱还原法、离子色谱法、气相分子吸收光谱法、麝香草酚(百里酚)分光光度法、紫外分光光度法等<sup>[7]</sup>。这些方法尽管可以根据水质种类以及水中硝酸根的含量进行选择使用,但是,仍然迫切需要建立水质中硝酸盐检测新方法,以期建立水质检测溯源系统,为水污染调查提供技术支持。

离子选择性电极是电化学传感器的一个重要分支,其检测原理是基于敏感膜的响应电位与分

析物离子活度关系符合能斯特(Nernst)方程<sup>[8]</sup>。这类电极具有价格低廉、携带方便、适用浓度广、操作简单快捷、不受样品颜色、浑浊度、悬浮物或粘度的影响等优点,在医疗保健、生化分析和环境监测等领域得到广泛的应用<sup>[9-11]</sup>。然而,传统离子选择性电极受零电流条件下从离子选择性敏感膜相流向样品溶液相的稳态离子通量(steady-state ion flux)的影响,灵敏度一般仅为微摩尔数量级范围。研究发现,通过减小这一离子通量可以将电极的检出限较传统电极降低 6 个数量级,达到  $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[12]</sup>。这一重大发现使得离子选择性传感技术的研究再次引起人们关注,涉及离子选择性电极技术的一系列研究又掀起了新的发展热潮,比如传统离子选择性电极检出限的改善、新敏感膜材料的使用、新传感机理的提出、纳米材料的引入,以及由热力学平衡响应向动力学响应的转变等<sup>[13-16]</sup>,形成了现代电位传感技术。硝酸根离子选择性电极伴随着现代电位分析技术也得了发展(图 1),在离子选择性电极功能材料、电极设计和实际应用三方面有了一定的研究进展。

本文从硝酸根离子载体的合成、固体接触式硝酸根离子选择性电极的构建、非聚合物膜离子选择性电极的制备以及硝酸根离子选择性电极在环境中的典型应用等方面进行了综述,总结了 2000-2020 年期间硝酸根离子选择性电极的研究进展。

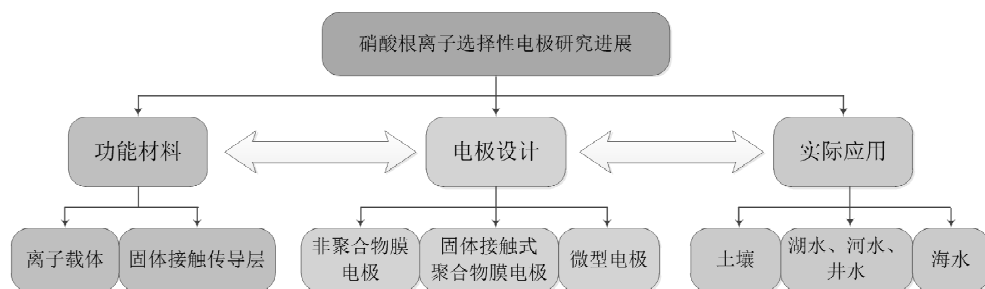


图 1 2000-2020 年期间硝酸根离子选择性电极的研究进展情况

Fig. 1 Research progress for the  $\text{NO}_3^-$ -selective electrodes during 2000 to 2020 years

## 1 硝酸根离子载体的合成

离子载体是离子选择性电极的核心部件之一,对硝酸根离子具有选择性识别作用,决定了离子选择性聚合物敏感膜的选择性,同时也是获得离子选择性电极理论电位响应值的先决条件。通常一个合适的离子载体需要具备以下几个条件:(a)亲脂性强,难溶于水;(b)具有合适的配体空腔和配位点;(c)能与待测离子快速形成稳定的络合物<sup>[17]</sup>。硝酸根离子载体的合成是近年来硝酸根离子选择性电极发展的方向之一。除了常用基于季铵盐和季磷盐的硝酸根离子载体外,铁(III)配合物<sup>[18]</sup>、铅(II)配合物<sup>[19]</sup>、镍(II)配合物<sup>[20-21]</sup>、钒(IV)配合物<sup>[22]</sup>、卟啉衍生物<sup>[23]</sup>、硫脲衍生物<sup>[24]</sup>、树枝状分子<sup>[25]</sup>等近年来被报道作为新的硝酸根离子载体。

选择性系数是离子选择性电极最重要的性能参数之一,用于评价离子载体对不同干扰离子的选择性,选择性系数越小则表明电极对待测离子的专一性能越好。表 1 对新合成的硝酸根离子载体的选择性系数( $\log K_{\text{NO}_3^-, \text{J}}$ )进行了总结,可以看到,新制备硝酸根离子载体的选择性系数因离子载体结构的不同,对干扰离子呈现不同的响应序列,而且不再遵循霍夫梅斯特序列( $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- \approx \text{Sal}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ )<sup>[26]</sup>。此外,据报道,离子选择性电极的检出限不仅取决于样品中干扰离子的活度,还与电极对干扰离子的选择性系数密切相关<sup>[27]</sup>,因此,尽管这些已报道硝酸根离子载体出现明显的反霍夫梅斯特序列,但是为了实现复杂介质背景中硝酸根的高灵敏测定,仍需要制备和合成具有更好选择性的硝酸根离子载体。

表 1 2000-2020 年期间新制备硝酸根离子载体的选择性系数( $\log K_{\text{NO}_3^-, \text{J}}$ )Table 1 Selectivity coefficients ( $\log K_{\text{NO}_3^-, \text{J}}$ ) for the new synthesized  $\text{NO}_3^-$  ionophore during 2000 to 2020 years

硝酸根离子载体	干扰离子选择性系数( $\log K_{\text{NO}_3^-, \text{J}}$ )								参考文献
	$\text{ClO}_4^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{I}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ac}^-$	$\text{F}^-$	
铁(III)配合物 <sup>a</sup>	2.6	1.5	1.5	-1.0	-1.2	-2.7	-1.7	-2.0	[18]
铅(II)配合物 <sup>a</sup>	-0.1	-1.0	-1.2	-1.5	-1.8	-2.0	-2.1	-1.7	[19]
镍(II)配合物 <sup>a</sup>	-0.8/0.4	-1.0/-1.5	-1.1/-0.7	-3.1/-1.6	-4.5/-2.0	-4.3/-2.2	-4.0/-2.6	-5.5/-4.2	[20]/[21]
钒(IV)配合物 <sup>a</sup>	-	-1.3	-1.2	-1.8	-	-3.6	-3.0	-3.5	[22]
卟啉衍生物 <sup>b</sup>	-1.8	-0.8	-1.9	-1.9	-1.5	-	-1.1	-	[23]
硫脲衍生物 <sup>b</sup>	2.7	-	-	-3.0	-1.8	-3.5	-4.1	-	[24]
树枝状大分子 <sup>a</sup>	-	-	-0.7	-1.6	-2.0	-2.2	-	-4.2	[25]

a 采用固定干扰法测定的选择性系数

b 采用分别溶液法测定的选择性系数

## 2 固体接触式聚合物膜硝酸根离子选择性电极

传统聚合物膜硝酸根离子选择性电极是具有内充液的,其离子选择性敏感膜两侧具有溶液(图2a),这样的电极设计有利于获得良好的界面电位<sup>[28]</sup>。但是,内充液的存在带来一些不便之处,比如受压力或温度影响,在使用过程中内充液容易渗漏,需要及时维护以便获得良好响应;因内充液存在影响,电极无法小型化设计等。随着现代电位传感技术的发展,不需要内充液的固体接触式聚合物膜硝酸根离子选择性电极应运而生<sup>[29]</sup>。然而,固体接触式聚合物膜硝酸根离子选择性电极的敏感膜两侧是非对称结构(图2b),即一侧为溶液相,一侧为固体相,这样敏感膜两侧的电子传导和离子传导是不通畅的,这样会影响电极的界面电位而造成电位发生漂移。因此,固体接触传导层被用来改善敏感膜两侧界面的离子-电子传导性能<sup>[30-33]</sup>,进而提高电极电位的稳定性。

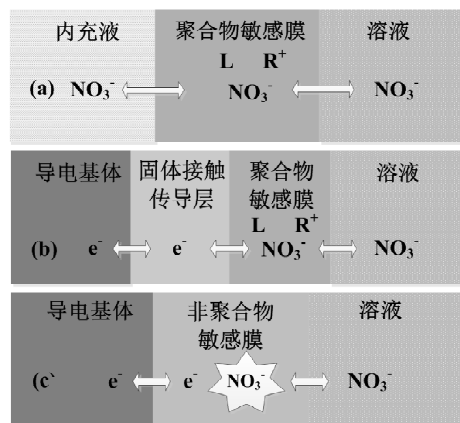


图2 内充液式(a)和固体接触式(b)聚合物膜硝酸根离子选择性电极、非聚合物膜硝酸根离子选择性电极(c)响应示意图

Fig.2 Schematic representation for the inner filling solution-based(a) and solid-contact(b) polymeric membrane  $\text{NO}_3^-$ -selective electrodes and non-polymeric membrane  $\text{NO}_3^-$ -selective electrode(c)

导电聚合物是一种具有良好导电性能的高分子聚合物,且在掺杂和去掺杂过程中可以实现离子的传导<sup>[34-35]</sup>。Mikhelson 等分别利用聚(3-辛基噻吩)和聚苯胺作为离子-电子传导层发展了两种固体接触式硝酸根离子选择性电极<sup>[36]</sup>。研究发现,聚苯胺的使用可以更加有效改善电极电位稳定性和重现性。杨惠中等对比了聚吡咯和聚苯胺两种导电聚合物的性质,同样发现聚苯胺具有更大的氧化还原电容和更小的电子转移阻抗,更适合作为硝酸根离子选择性电极的固体接触传导层<sup>[37]</sup>。Dong 等采用自动分液器在图形化金电极上分别修饰聚(3-辛基噻吩)/二硫化钼复合材料和硝酸根离子选择性敏感膜制备了硝酸根离子选择性电极(图3a)<sup>[38]</sup>,其中聚(3-辛基噻吩)/二硫化钼复合材料因具有高疏水性和高氧化还原性能等特点,可显著改善电极的稳定性。但是据报道,导电聚合物的稳定性易受氧气、二氧化碳、pH 和光照等影响<sup>[39]</sup>,同样会限制固体接触式硝酸根离子选择性电极的长期电位稳定性。

纳米材料的提出为发展更加稳定、可靠的固体接触传导层提供了新的思路<sup>[13]</sup>。Wu 和 Zhou 等采用还原氧化石墨烯发展了固体接触式硝酸根离子选择性电极(图3c)<sup>[40]</sup>。研究结果表明,石墨烯的使用显著促进了导电基体与硝酸根离子选择性敏感膜之间的离子-电子传导过程,且由于疏水性可有效排除水层对电极电位的干扰;所发展电极测定硝酸根的线性范围为  $5.0 \times 10^{-5} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检出限为  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,响应斜率为  $57.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ,对氯离子和硫酸根的选择性系数( $\log K_{\text{NO}_3, \text{I}}$ )分别为-1.9 和-3.1,且成功用于饮用水中硝酸根的测定。

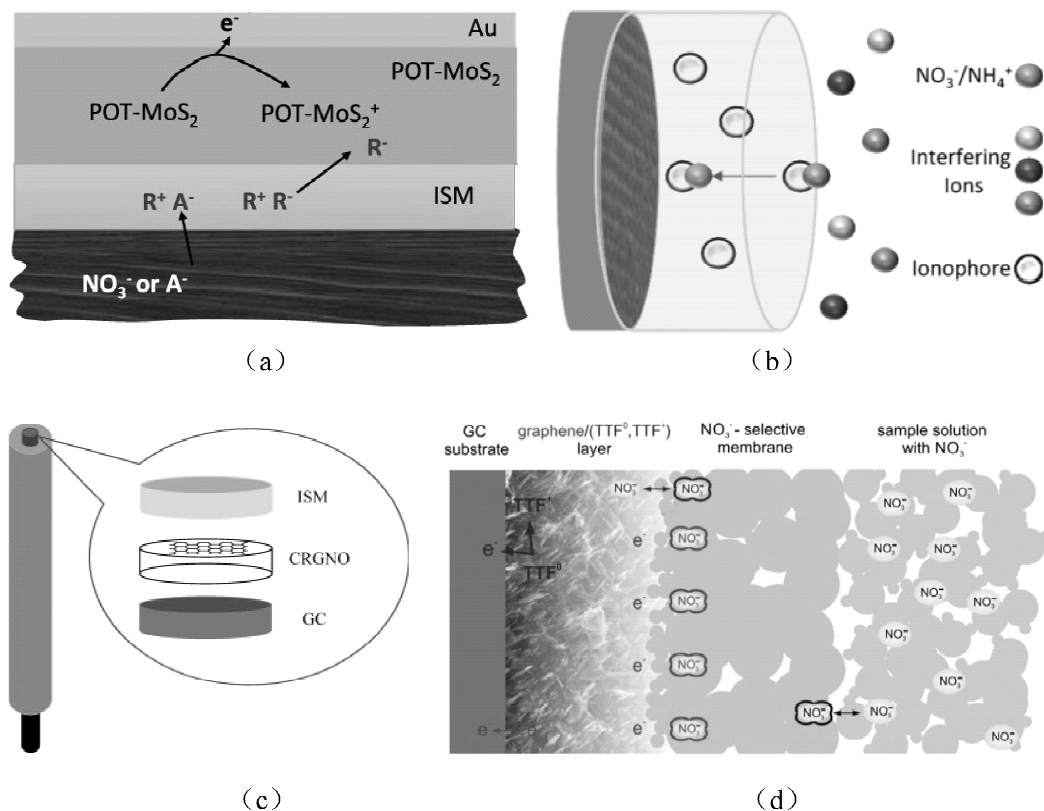


图 3 基于聚(3-辛基噻吩)和二硫化钼复合材料<sup>[38]</sup>(a)、柔性激光诱导石墨烯(b)<sup>[41]</sup>、还原氧化石墨烯<sup>[40]</sup>(c)、石墨烯/四硫富瓦烯复合物<sup>[42]</sup>(d)的固体接触式硝酸根离子选择性电极响应示意图

Fig. 3 Schematic representation for the solid-contact NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-selective electrodes based on poly(3-octylthiophene)/MoS<sub>2</sub> (a), graphene/tetrathiafulvalene (b), reduced graphene oxide (c) and flexible laser-induced graphene (d)

Paczosa-Bator 等利用石墨烯与四硫富瓦烯 (TTF/TTF<sup>+</sup>) 复合物作为固体接触传导层, 发展了固体接触式硝酸根离子选择性电极 (图 3b)<sup>[42]</sup>, 其中, TTF/TTF<sup>+</sup> 起氧化还原传导层作用, 石墨烯起双电层电容传导层作用。该复合物的使用有效改善了电极的电位漂移值 ( $4.26 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和标准电极电位  $E^0$  的相对标准偏差 ( $\pm 0.3 \text{ mV}, n=5$ )。毛罕平等利用石墨烯气凝胶制备了固体接触式硝酸根离子选择性电极<sup>[43]</sup>。研究表明, 对比还原氧化石墨烯, 石墨烯气凝胶固体接触传导层更利于导电基体和硝酸根敏感膜之间的离子-电子传导。另外, 近年来, 随着电极制备工艺的进步, 一些新的电极基体材料被用来制备硝酸根离子选择性电极, 如 Claussen 等采用激光诱导石墨烯技术在聚酰亚胺基板上制备了柔性石墨烯电子器件, 并在

其表面修饰硝酸根聚合物敏感膜制备了硝酸根离子选择性电极 (图 3d)<sup>[41]</sup>。研究表明, 基于柔性石墨烯的离子选择性电极测定硝酸根的线性范围为  $1.0 \times 10^{-5} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 响应斜率为  $54.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。此外, Paczosa-Bator 等将碳黑/铂纳米颗粒复合物滴涂在玻碳电极上, 然后滴涂离子选择性敏感膜制备了固体接触式硝酸根离子选择性电极<sup>[44]</sup>。研究表明, 碳黑/铂纳米颗粒复合物的存在显著降低了离子选择性敏感膜的阻抗, 提高了电极电位长期稳定性和重现性。另外, Paczosa-Bator 还对比了不同种类碳黑材料对固体接触式硝酸根离子选择性电极电位的影响<sup>[45]</sup>, 结果表明, 具有大的比表面积的碳黑材料能显著改善电极的长期稳定性, 而碳黑颗粒尺寸影响电极的重现性, 颗粒越大重现性越好。

除了固体接触传导层,固体接触式硝酸根离子选择性电极在敏感膜组分研究方面也有一定进展。Fabregas 等利用磺化聚醚醚酮(SPEEK)取代传统聚氯乙烯作为敏感膜的基体材料,发展了硝酸根离子选择性电极<sup>[46]</sup>。研究表明,基于 SPEEK 的敏感膜可有效改善电极的选择性,对氟离子、磷酸氢根、硫酸根、碳酸氢根和氯离子的选择性系数( $\log K_{\text{NO}_3, \text{J}}$ )分别为-3.06、-3.72、-3.50、-2.66 和-2.28,测定硝酸根的线性范围为  $8.0 \times 10^{-5}$  -  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,斜率为  $51 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ,检出限为  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Wardak 将三己基(四癸基)氯化磷离子液体掺杂到含聚氯乙烯和增塑剂的聚合物膜中制备了固体接触式硝酸根离子选择性电极<sup>[47]</sup>,其中三己基(四癸基)氯化磷离子液体一方面起识别硝酸根的离子载体作用,另一方面起降低敏感膜阻抗,稳定内参比 Ag/AgCl 电位的作用。Radu 等利用季磷盐离子液体作为硝酸根离子载体,聚(甲基丙烯酸甲酯)/聚(甲基丙烯酸癸酯)(MMA-DMA)作为聚合物膜基体材料制备了固体接触式硝酸根离子选择性电极<sup>[48]</sup>,测定硝酸根的线性范围为  $5.0 \times 10^{-5}$  -  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检出限为  $11.3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对氯离子、硫酸根和亚硝酸根的选择性系数( $\log K_{\text{NO}_3, \text{J}}$ )分别为-2.24、-2.59 和-2.83,且该电极也用于水和土壤中硝酸根的测定,结果与比色法测定结果一致。

### 3 非聚合物膜硝酸根离子选择性电极

相对于聚合物敏感膜电极,非聚合物膜硝酸根离子选择性电极是近年来发展的另外一种类型电极,它是指未使用聚氯乙烯等聚合物基体,直接将离子识别位点固定在导电基体上制备的电极(图 2c)。这样制备方式更加简单,且更易于小型化设计。Harmon 等在碳纤维(直径:6-7  $\mu\text{m}$ )上电沉积含硝酸根的聚吡咯制备了非聚合物膜的硝酸根离子选择性微电极<sup>[49]</sup>。研究表明,厚度为 3-5  $\mu\text{m}$  的聚吡咯制备的电极测定硝酸根响应时间仅几秒,响应寿命达 2 个月,且与商品化硝酸根

电极相比具有可比拟的灵敏度。此外,该电极被用于模拟沙地含水层中硝酸根的原位测定。之后,Harmon 等将硝酸根掺杂聚吡咯表面覆盖一层含聚氯代对二甲苯的绝缘层,用于保护电极测定时不受周围环境,如土壤、生物组织和微生物的干扰<sup>[50]</sup>。该电极测定硝酸根的线性范围为  $5.0 \times 10^{-5}$  -  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检出限为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Evans 等利用气相聚合方式制备甲苯磺酸盐掺杂聚(3,4-乙烯二氧噻吩),并采用电化学去掺杂阴离子后发展了非聚合物膜硝酸根离子选择性电极<sup>[51]</sup>,该电极测定硝酸根的灵敏度达  $3.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与聚合物膜硝酸根离子选择性电极相比,这类非聚合物膜硝酸根离子选择性电极的研究进展相对缓慢,归其原因可能在于所采用的聚吡咯、聚噻吩等属于 p-型掺杂导电聚合物,这类导电聚合物因没有聚合物膜基体的保护,易受  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和氧化还原物质的干扰,而使得其在测定过程中存在电极电位不稳定、易漂移等不足<sup>[52]</sup>。

### 4 硝酸根离子选择性电极在环境中的典型应用

相比较于其他电化学传感器,离子选择性电极可实时检测离子活度变化,且不易受样品溶液颜色、浑浊度、悬浮物或粘度的影响,更加适合环境中现场、原位测定。近年来,硝酸根离子选择性电极在土壤、农田排水、水培溶液中有了广泛应用。比如土壤中硝酸盐的连续检测对于评估氮肥的施肥效果具有重要意义,Claussen 等将发展的基于柔性石墨烯电子器件的硝酸根离子选择性电极固定在土柱壁上,并结合 pH 电极和商品化硝酸根探头(Vernier, Beaverton, OR)用于土壤淋洗实验中硝酸根浓度的检测<sup>[41]</sup>。研究表明,所发展的硝酸根离子选择性电极与商品化硝酸根电极响应趋势基本一致,且土壤泥浆中硝酸根测定的回收率达 95%。Dong 等将基于图形化金电极发展的固体接触式硝酸根离子选择性电极插入到土壤泥浆中,分别进行土壤中硝酸根浓度变化的短期

和长期检测。研究表明,随着硝酸根的加入和淋洗,所发展电极可以快速检测土壤中硝酸根浓度的变化,而且可实现至少 27 天的连续检测。此外,Ebdon 等通过自由基原位聚合法将硝酸根离子载体固定在聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯聚合物上制备了硝酸根离子选择性电极,并结合温度校准、信号放大器、数据记录器和电池等元件发展了硝酸根测定系统<sup>[53]</sup>。结果表明,所发展的电极可实现农业排水中硝酸根的原位测定,所得结果与采样后进行实验室分析的结果一致,并且 4 个月内电极响应无明显偏差,且电极表面未被污染。Shirai 等将发展的硝酸根离子选择性电极用于水培植物溶液中硝酸根的变化<sup>[54]</sup>,研究表明,由于水培植物的吸收,三天内水培溶液中硝酸根浓度由  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  降低至  $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

离子选择性电极测定环境中硝酸根浓度含量具有操作简单、方便携带、价格低廉等优点,但是某种程度上共存离子的干扰也是影响其准确测定的一个关键因素。Peris 等将硝酸根离子选择性电极、氯离子选择性电极和碳酸氢根离子选择性电极耦合,采用微控制器获得三电极的总电位信号,

然后经过线性回归等统计学技术校正每一种干扰离子的线性相关系数,从而排除干扰离子信号而实现硝酸根浓度的准确测定<sup>[55]</sup>,同时结合无线传感网络技术实现地下水和河流中硝酸根浓度的连续监测。

硝酸盐也是海洋环境中重要生源要素之一,不仅对海洋生物生产力有显著的控制作用,其在海洋中的分布变化与水文也有密切关系。因此,对海洋中硝酸盐的测定具有重要意义。然而,因海水中含高浓度  $\text{NaCl}$  (3.5%),受选择性系数限制,硝酸根离子选择性电极无法满足海水中硝酸根的直接测定。Bakker 等基于薄层平板电解池发展了一种在线除氯装置(图 4)<sup>[56]</sup>,通过将  $\text{Cl}^-$  从薄层样品中电镀到银片上以  $\text{AgCl}$  形式使其浓度由  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  降低到  $2.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,进而结合硝酸根离子选择性电极实现海水中硝酸根的测定。该方法的建立为消除高盐度存在对硝酸根离子选择性电极响应性能的影响提供了一个良好的思路,也使硝酸根离子选择性电极的应用扩展到海水中。

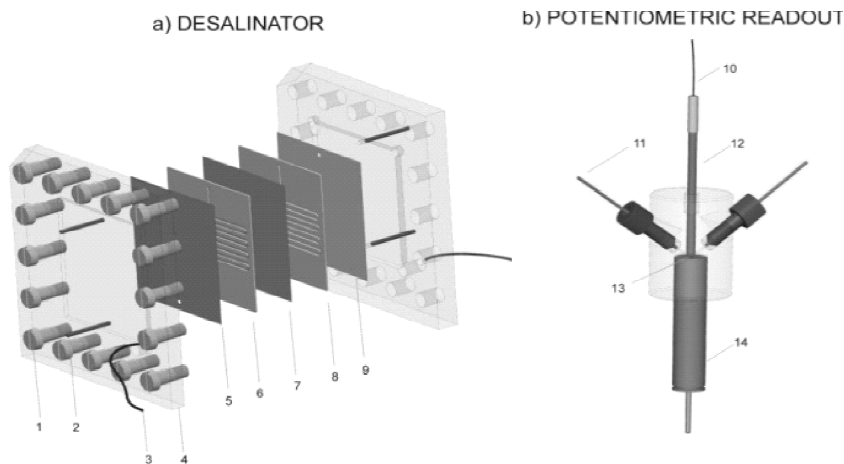


图 4 硝酸根离子选择性电极在海水<sup>[56]</sup>中应用装置图

Fig. 4 Device diagrams for application of  $\text{NO}_3^-$ -selective electrodes in seawater

## 5 总结与展望

硝酸盐作为无机氮的主要成分之一,其污染

已成为全球性的环境问题。对硝酸根的准确测定,对于有效控制硝酸盐污染和把握其在环境中迁移转化机理具有重要意义。离子选择性电极可实现硝酸根的直接、快速、原位分析。近年来,随

着新材料、新技术和新工艺的进步,硝酸根离子选择性电极的结构及敏感膜组分材料不断得到改进,性能越来越完善,并且结合现代电子技术,逐渐向小型化、自动控制 and 校准模式、连续测量等方向发展。但是为了实现环境中硝酸根的更加精准测定,离子选择性电极的发展仍面临一些挑战,比如需要合成更高选择性的硝酸根离子载体,有效排除共存离子的干扰,提高测定准确度和精密密度;要研制长使用寿命和稳定性的、坚固耐用的硝酸根离子选择性电极,以满足长期在线监测的需求。

### 参考文献:

- [1] 朱兆良,邢光熹. 氮循环-维系地球生命生生不息的一个自然过程[M]. 北京:清华大学出版社;广州:暨南大学出版社,2020.
- [2] 延利军. 水中硝酸盐污染现状、危害及脱除技术[J]. 能源环境保护,2013,27(3):39-42.
- [3] Lundberg J O, Weitzberg E, Cole J A, et al. Nitrate, bacteria and human health[J]. *Nat Rev Microbiol*, 2004, 2(7): 593-602.
- [4] U. S. Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations[EB/OL]. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. GB/T 14848-2017, 地下水质量标准[S]. 2017.
- [6] World Health Organization (WHO). Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum[S]. 2017.
- [7] 刘建坤,朱家平,郑荣华. 水中硝酸根测定标准方法比较[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(6):1412-1413.
- [8] Bakker E, Bühlmann P, Pretsch E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. I. general characteristics [J]. *Chem Rev*, 1997, 97(8): 3083-3132.
- [9] 刘新露. 载体修饰的碳糊钴离子选择性电极的研究[J]. 化学研究与应用,2013,25(6):898-901.
- [10] 黄艳玲,魏小平,刘涛,等. 二苯基乙二酮缩邻氨基苯酚双席夫碱的合成及铜(II)离子选择性电极的研制[J]. 化学研究与应用,2013,25(1):33-37.
- [11] 王伟郝,徐红,冯丽霞,等. 盐酸雷尼替丁印迹聚合物膜电极的制备与应用[J]. 化学研究与应用,2010,22(4):440-443.
- [12] Sokalski T, Ceresa A, Zwickl T, et al. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(46): 11347-11348.
- [13] Yin T J, Qin W. Applications of nanomaterials in potentiometric sensors [J]. *Trend Anal Chem*, 2013, 51(1): 79-86.
- [14] Bakker E. Enhancing ion-selective polymeric membrane electrodes by instrumental control [J]. *Trend Anal Chem*, 2014, 53(1): 98-105.
- [15] Bakker E. Electroanalysis with membrane electrodes and liquid-liquid interfaces [J]. *Anal Chem*, 2016, 88(1): 395-413.
- [16] Bieg C, Fuchsberger K, Stelzle M. Introduction to polymer-based solid-contact ion-selective electrodes-basic concepts, practical considerations, and current research topics [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2017, 409(1): 45-61.
- [17] Bakker E, Bühlmann P, Pretsch E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. I. general characteristics [J]. *Chem Rev*, 1997, 97(8): 3083-3132.
- [18] Aslan N, Kenar A, Atakol O, et al. A nitrate-selective electrode based on tris(2,2',2''-salicylideneimino) triethylamine [J]. *Anal Sci*, 2001, 17(11): 1269-1272.
- [19] Asghari A, Ammini M K, Mansour H R, et al. Nitrate-selective membrane electrode based on bis(2-hydroxyanil)



- acetylacetone lead (II) neutral carrier [J]. *Anal Sci*, 2003, 19(8): 1121-1125.
- [20] Mazloun-Ardakani M, Dastanpour A, Salavati-Niasari M. A highly selective nitrate electrode based on a tetramethyl cyclotetra-decanato-nickel(II) complex[J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 568(1-2): 1-6.
- [21] Asghari A R, Amini M K, Mansour H R, et al. A tetra-coordinate nickel(II) complex as neutral carrier for nitrate-selective PVC membrane electrode[J]. *Talanta*, 2003, 61(4): 557-563.
- [22] Mazloun-Ardakani M, Salavati-Niasari M, Jamshidpoor M. Selective nitrate poly(vinylchloride) membrane electrode based on bis(2-hydroxyacetophenone) ethylenediamine vanadyl(IV) [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2004, 101(3): 302-307.
- [23] Lee H K, Song K, Seo H R, et al. Nitrate-selective electrodes based on meso-tetrakis(2-arylphenylurea)-phenyl porphyrins as neutral lipophilic ionophores [J]. *Talanta*, 2004, 62(2): 293-297.
- [24] Watts A S, Gavalas V G, Cammers A, et al. Nitrate-selective electrode based on a cyclic bis-thiourea ionophore [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2007, 121(1): 200-207.
- [25] Gupta V K, Singh L P, Chandra S, et al. Anion recognition through amide-based dendritic molecule: a poly(vinyl chloride) based sensor for nitrate ion [J]. *Talanta*, 2011, 85(2): 970-974.
- [26] 孙爱丽, 柴雅琴, 归国风, 等. 选择性中性载体硫氰酸根电极的研究 [J]. *化学研究与应用*, 2006, 18(2): 182-185.
- [27] Bakker E, Pretsch E. Potentiometry at trace levels [J]. *Trend Anal Chem*, 2001, 20(1): 11-19.
- [28] Lindner E, Gyurcsányi R E. Quality control criteria for solid-contact, solvent polymeric membrane ion-selective electrodes [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 13(1): 51-68.
- [29] Hu J B, Stein A, Buhlmann P. Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes [J]. *Trend Anal Chem*, 2016, 76: 102-114.
- [30] Yin T J, Jiang X J, Qin W. A magnetic field-directed self-assembly solid contact for construction of an all-solid-state polymeric membrane  $\text{Ca}^{2+}$ -selective electrode [J]. *Anal Chim Acta*, 2017, 989(1): 15-20.
- [31] Li J H, Yin T J, Qin W. An effective solid contact for an all-solid-state polymeric membrane  $\text{Cd}^{2+}$ -selective electrode: Three-dimensional porous graphene-mesoporous platinum nanoparticle composite [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 239(1): 438-446.
- [32] Li J H, Yin T J, Qin W. An all-solid-state polymeric membrane  $\text{Pb}^{2+}$ -selective electrode with bimodal pore C60 as solid contact [J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 876(1): 49-54.
- [33] Yin T J, Pan D W, Qin W. All-solid-state polymeric membrane ion-selective miniaturized electrodes based on a nanoporous gold film as solid contact [J]. *Anal Chem*, 2014, 86(22): 11038-11044.
- [34] Bobacka J, Ivaska A, Lewenstam A. Potentiometric ion sensors based on conducting polymers [J]. *Electroanalysis*, 2003, 15(5-6): 366-374.
- [35] Yin T J, Pan D W, Qin W. A solid-contact  $\text{Pb}^{2+}$ -selective polymeric membrane electrode with Nafion-doped poly(pyrrole) as ion-to-electron transducer [J]. *J Solid State Electrochem*, 2012, 16(2): 499-504.
- [36] Khripoun G A, Volkova E A, Liseenkov A V, et al. Nitrate-selective solid contact electrodes with poly(3-octylthiophene) and poly(aniline) as ion-to-electron transducers buffered with electron-ion-exchanging resin [J]. *Electroanalysis*, 2006, 18(13-14): 1322-1328.
- [37] 杨金凤, 杨慧中. 全固态硝酸根离子选择电极的性能分析 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 329-335.
- [38] Ali M A, Wang X, Chen Y, et al. Continuous monitoring of soil nitrate using a miniature sensor with poly(3-octylthiophene) and molybdenum disulfide nanocomposite [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, 11(32): 29195-29206.
- [39] Lindfors T. Light sensitivity and potential stability of electrically conducting polymers commonly used in solid contact ion-selective electrodes [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 13(1): 77-89.
- [40] Tang W, Ping J, Fan K, et al. All-solid-state nitrate-selective electrode and its application in drinking water [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 81(1): 186-190.
- [41] Garland N T, McLamore E S, Cavallaro N D, et al. Flexible laser-induced graphene for nitrogen sensing in soil

- [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10(45):39124-39133.
- [42] Piek M, Piech R, Paczosa-Bator B. All-solid-state nitrate selective electrode with graphene/tetrathiafulvalene nanocomposite as high redox and double layer capacitance solid contact[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 210(1):407-414.
- [43] 严玉婷, 毛罕平, 王坤, 等. 基于石墨烯气凝胶的全固态硝酸根离子选择性电极研究[J]. *农业机械学报*, 2017, 48(5):188-192.
- [44] Paczosa-Bator B, Cabaj L, Piech R, et al. Potentiometric sensors with carbon black supporting platinum nanoparticles[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(21):10255-10261.
- [45] Paczosa-Bator B. Effects of type of nanosized carbon black on the performance of an all-solid-state potentiometric electrode for nitrate[J]. *Microchim Acta*, 2014, 181(9-10):1093-1099.
- [46] Gonzalez-Bellavista A, Macanas J, Munoz M, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone), an ion conducting polymer, as alternative polymeric membrane for the construction of anion-selective electrodes[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2007, 125(1):100-105.
- [47] Wardak C. Solid contact nitrate ion-selective electrode based on ionic liquid with stable and reproducible potential[J]. *Electroanalysis*, 2014, 26(4):864-872.
- [48] Choosang J, Numnuam A, Thavarungkul P, et al. Simultaneous detection of ammonium and nitrate in environmental samples using on ion-selective electrode and comparison with portable colorimetric assays[J]. *Sensor*, 2018, 18(10):3555-3567.
- [49] Bendikov T A, Kim J, Harmon T C. Development and environmental application of a nitrate selective microsensor based on doped polypyrrole films[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2005, 106(2):512-517.
- [50] Bendikov T A, Miserendino S, Tai Y-C, et al. A parylene-protected nitrate selective microsensor on a carbon fiber cross section[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2007, 123(1):127-134.
- [51] Rudd S, Dalton M, Buss P, et al. Selective uptake and sensing of nitrate in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1):16581.
- [52] Bobacka J, Ivaska A, Lewenstam A. Potentiometric ion sensors[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(2):329-351.
- [53] Le Goff T, Braven J, Ebdon L, et al. An accurate and stable nitrate-selective electrode for the in situ determination of nitrate in agricultural drainage waters[J]. *Analyst*, 2002, 127(4):507-511.
- [54] Fukao Y, Kitazumi Y, Kano K, et al. Construction of nitrate-selective electrodes and monitoring of nitrates in hydroponic solutions[J]. *Anal Sci*, 2018, 34(12):1373-1377.
- [55] Capella J V, Bonastre A, Ors R, et al. An interference-tolerant nitrate smart sensor for wireless sensor network applications[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 213(1):534-540.
- [56] Cuartero M, Crespo G A, Bakker E. Tandem electrochemical desalination-potentiometric nitrate sensing for seawater analysis[J]. *Anal Chem*, 2015, 87(16):8084-8089.

(责任编辑 曾红梅)