

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.05.023

基于石墨烯气凝胶的全固态硝酸根离子选择性电极研究

严玉婷 毛罕平 王 坤 左志强

(江苏大学农业装备工程学院, 镇江 212013)

摘要: 全固态离子选择性电极的结构在许多制备和应用方面具有明显优势。但由于固态界面上缺少有效的离子-电子转化导致其在电位稳定性上表现较差,无法保证各界面电势的稳定性而限制了全固态离子选择性电极的应用。因此,提出使用具有三维结构的石墨烯气凝胶(GAs)作为有效的固态转接层材料,用于调节离子载体基选择性聚合膜玻碳电极基底之间的离子-电子转化,基于这一原理制备了高性能全固态硝酸根离子选择性电极。通过透射电子显微镜表征其形貌特征;将其滴涂于玻碳电极表面形成GAs修饰电极,采用循环伏安法表征其电化学行为。在上述修饰电极表面覆上硝酸根离子选择性膜后制备新型的全固态离子选择性电极,通过电位水层测试、电位测量来表征其性能。GAs转接层的离子选择性电极对硝酸根离子展现出良好的能斯特响应和 $10^{-4.2}$ mol/L的检测下限,这为实现硝酸根离子现场即时检测提供了可能。

关键词: 全固态离子选择性电极; 石墨烯气凝胶; 电位传感; 硝酸根离子检测

中图分类号: S132; O652.9 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2017)05-0188-05

All-solid-state Nitrate-selective Electrodes Based on Graphene Aerogels

YAN Yuting MAO Hanping WANG Kun ZUO Zhiqiang

(School of Agricultural Equipment Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: It is of great advantage for advanced potentiometric detection systems to develop ion-selective electrodes (ISEs) by using solid-state transducer materials. Conducting polymers are the most used solid-state transducing materials. However, their reliability is strongly related to their chemical stability and the formation of internal water films. The ISEs with the implementation of graphene as ion-to-electron transducer were reported. And it was found that the electric current for the graphene modified electrode was decreased with the decrease of thickness of the graphene transducing layer. Thus, a novel all-solid-state nitrate-selective electrode with implementation of 3D multilayer graphene aerogels (GAs) as solid-contact layer was developed. And the as-prepared GAs was characterized by transmission electron microscopy (TEM). The GAs films as transducer materials in potentiometric all-solid-state ISEs showed better electrochemical performance in reducing graphene oxide (RGO) films due to its multilayer structure, which was demonstrated by the cyclic voltammetry (CV). As a proof of concept, the performance of the newly developed electrode was evaluated on the basis of nitrate ions. And the hydrophobic nature of the GAs film was characterized via the potentiometric water layer test. The obtained results showed that graphene can significantly facilitate the ion-to-electron transducer and prevent the formation of water layer between the ion-selective membrane and the graphene layer. And the new nitrate-selective electrode displayed a low detection limit of $10^{-4.2}$ mol/L. GAs offered great promise as a reliable high-performance transducer material for solid-state ISE sensors. Furthermore, the developed electrode exhibited fast response and excellent potential stability, which made it very promising for routine analysis and application.

Key words: all-solid-state ion-selective electrode; graphene aerogels; potentiometric sensor; nitrate detection

收稿日期: 2016-08-02 修回日期: 2016-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(31101082,61075036)、“十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD08B03)、江苏高校优势学科建设工程 PAPD 项目(苏政办发(2011)6号)和农业部农业信息技术重点实验室开放课题项目

作者简介: 严玉婷(1988—),女,博士生,主要从事纳米材料设计和生物传感器应用研究,E-mail: 459979365@qq.com

通信作者: 毛罕平(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事现代设施农业及环境自动控制技术研究,E-mail: maohp@ujs.edu.cn

引言

目前,我国设施园艺面积已突破 380 万 hm^2 ,居世界第一位,由于其出产量大、需肥量多、土壤肥力消耗高,且不少面积采用无土栽培,有些生产者为了避免缺水问题的发生,往往过量施用氮肥,部分氮肥以硝酸盐形式残留在土壤、地下水和地表水中,不仅造成肥料的浪费和环境的面源污染^[1],而且也会引起作物品质的降低,甚至减产。因此,迫切需要在作物生长过程中对硝酸盐进行精确监测和诊断,实现养分的精确管理,这对防治水环境硝酸盐污染起着非常重要的作用。

随着离子选择性膜的研究取得重大突破,产生了现代载基离子选择性电极。但是传统的离子选择性电极易受到跨膜离子流和环境的影响^[2],此外,电极必须浸没在溶液中来保持存放寿命,同时,这类电极无法实现真正的微型化,因此大大限制了离子选择性电极的使用范围^[3]。全固态离子选择性电极的出现吸引了广泛关注,由于去除了内接参比液体,增加了电极自身的机械强度,使电极加工具有可操作性,从而再次激发起人们对离子选择性电极的研究兴趣。然而其缺点也非常明显,由于在固态界面上缺少有效的离子-电子转化,电化学信号(离子信号)无法有效和稳定的转变为电信号(电子信号),有电活性的导电聚合物作为固态转接层虽可以减小电位漂移,显著改善电位的稳定性^[3-4],但溶解氧以及离子选择性膜与导电聚合物之间界面水层限制了基于导电聚合物的全固态离子选择性电极的应用^[5]。最近,以碳材料作为离子-电子转化开始得到人们的关注,例如富勒烯^[6]、三维有序大孔碳^[7-8]、碳纳米管^[9-10]以及石墨烯^[11-13]。

石墨烯气凝胶,作为石墨烯的一种衍生物,是一种自组装多孔碳材料。由于该材料中有石墨烯的成分并且空间上石墨烯相互连接,故其具有超高的表面积以及超强的导电性,而这 2 个特性是超级电容器电极材料所追求的关键性质,且由于该材料又具有多孔且孔径可调、表面化学结构稳定等优点,被认为是超级电容器的理想电极材料之一^[14]。石墨烯气凝胶作为一种热门的碳材料,其在全固态离子选择性电极领域尚未见报道。因此,本文提出使用具有三维结构的石墨烯气凝胶作为有效的离子-电子固态转接层,构建全固态硝酸根离子选择性电极。

1 材料与方法

1.1 实验药品

甲基-N,N,N-三十二烷基铵硝酸根离子、溴化

甲基-三苯基磷酸铵、2-硝酸苯基-辛烷基乙醚、聚氯乙烯(PVC)、极性增塑剂邻硝基苯辛醚(NOPE)、硝化纤维素、四氢呋喃皆购自 Sigma-Aldrich 公司,试剂为分析纯等级,液态溶液由去离子水配制。天然石墨(325 目)购于青岛天和石墨有限公司。

1.2 氧化石墨(GO)的制备

氧化石墨(GO)采用改进的 Hummers 法制备^[15],具体步骤如下:

在冰水浴和搅拌条件下,将天然鳞片石墨加入到 230 mL 浓 H_2SO_4 中,混合均匀后,加入 30 g KMnO_4 ,并控制反应温度不超过 10°C 。然后将烧杯置于 35°C 恒温水浴中搅拌。反应 2 h 后,加入 500 mL 二次蒸馏水,温度升至 50°C 继续搅拌 2 h,加入 1 500 mL 二次蒸馏水,同时加入 25 mL H_2O_2 (30%),至溶液变为亮黄色。趁热过滤,用 2 500 mL 稀 HCl(体积比 1:10)洗涤。用二次蒸馏水充分洗涤直至滤液中无 SO_4^{2-} 。为了去除残留的杂质,将所得固体物质在空气中干燥后重新配置成质量分数为 2% 的分散液透析 14 d,然后在 50°C 的干燥箱中干燥,制得的 GO 置于干燥器中保存备用。

1.3 石墨烯气凝胶(GAs)的制备

称取 20 mg 氧化石墨置于 10 mL 二次蒸馏水中,超声 30 min,制成氧化石墨烯水溶液,将该水溶液移入 15 mL 玻璃瓶中,再将该 15 mL 玻璃瓶转移至 20 mL 聚四氟水热釜中, 160°C 下反应保持 12 h,待反应釜降至室温,得到圆柱状的产物;将上述圆柱状的产物置于 -4°C 下预冷冻;将预冷冻的材料放入冷冻干燥机中,在 -40°C 下冷冻干燥过夜,即得到柱状石墨烯气凝胶(GAs)。

1.4 全固态离子选择性电极的制备

玻碳电极(GCE, $\Phi 3.0\text{ mm}$)使用前,首先在金相砂纸上打磨,再依次用 1.0、0.3、0.05 μm Al_2O_3 抛光粉在麂皮上打磨抛光成镜面,再用二次蒸馏水冲洗干净后依次在 0.1 mol/L HCl、0.1 mol/L NaOH 和无水乙醇中超声清洗 1 min,再用二次水超声清洗 1 min,室温下晾干备用。

称取 1 mg 的 GAs 超声分散在 0.5 mL 二次蒸馏水中,形成 2.0 mg/mL 的悬浮液。取 6 μL 石墨烯气凝胶悬浮液滴涂在玻碳电极表面,作为工作电极,于室温下晾干,即得到 GAs 修饰玻碳电极(记为 GCE/GAs);将 20 μL 含有 6% MTDDA- NO_3^- 、65% NOPE 和 29% PVC 的四氢呋喃溶液滴涂于上述电极上,在空气中晾干,得到全固态硝酸根离子选择性电极(表示为 GCE/GAs/ NO_3^- -ISE),使用循环伏安法检测 GCE/GAs/ NO_3^- -ISE 的硝酸根离子。从图 1 中可以看出,所制备的全固态离子选择性电极主要由

3部分构成,分别是: NO_3^- 离子选择性膜;作为转接层的石墨烯气凝胶;作为基底的玻碳电极。

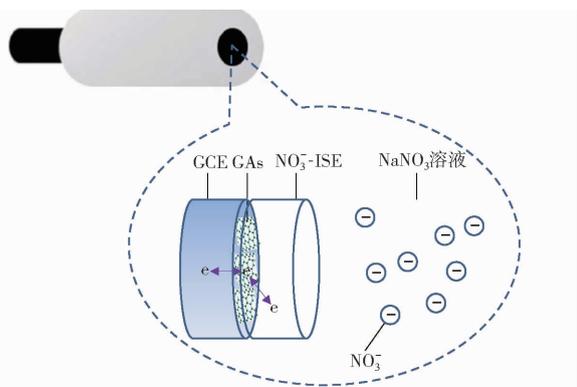


图1 GCE/GAs/ NO_3^- -ISE示意图

Fig.1 Schematic of GCE/GAs/ NO_3^- -ISE

1.5 测量方法

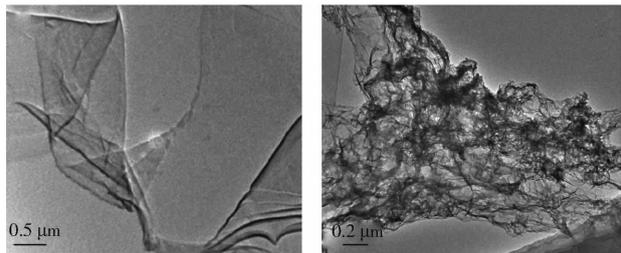
循环伏安法:CHI660D 电化学工作站(上海辰华)放置于常规三电极体系电化学池中进行信号采集,工作电极为 GCE/GAs、GCE/RGO 和未修饰的 GCE 电极,参比电极为 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3 M) 电极,对电极为铂丝电极。在室温下进行,电位扫描范围为 $-0.6 \sim 0.6$ V,扫描速度为 0.1 V/s。

电位测量:两电极体系,工作电极是 GCE/ NO_3^- -ISE 或者 GCE/GAs/ NO_3^- -ISE,参比电极是 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3M) 电极,双液接 LiAc (1M) 盐桥用于减小液接电势。

2 实验结果与分析

2.1 石墨烯气凝胶的表征

图2分别为还原氧化石墨烯和石墨烯气凝胶的透射电镜图,用于表征两者的形貌。如图2a所示,单独的片层是透明且非常薄的。从图2b中可以观察到,该材料是由石墨烯通过自组装的方式堆叠而成的,且空间上石墨烯相互连接,形成多层三维石墨烯结构,图2b是三维石墨烯的宏观形貌,呈现圆柱状,其表面粗糙,布满小孔。



(a) 还原氧化石墨烯

(b) 石墨烯气凝胶

图2 所制备材料的形貌表征

Fig.2 Morphology characterization of samples

2.2 不同转接层修饰电极的电化学性能研究

不同转接层修饰电极在 0.1 mol/L NaNO_3 溶液

中的循环伏安测试结果如图3所示。裸玻碳电极在 0.1 V/s 扫描速度下的充放电电流可以忽略不计,而 GCE/RGO 展现出独特的电容性电流。有2个区域在 $-0.6 \sim 0.6$ V 电位范围内可以被区分出来:一个是氧化还原过程 ($-0.6 \sim 0.1$ V),这个过程是由于氧气的参与;另一个是电容性过程 ($0.1 \sim 0.6$ V)。从图3可以看出,不同修饰材料的循环伏安曲线形状大致一样,但相对石墨烯的修饰电极,石墨烯气凝胶修饰电极的电流明显增大,说明该电极的电容增大。文献[12]报道证实随着石墨烯厚度的增加,其电流也增大。在以石墨烯作为转接层的离子选择性电极中往往都采取多次滴涂的石墨烯层作为传感单元来研究,增加了实验操作的繁琐性。本实验中使用的石墨烯气凝胶由于其自身的三维多层结构,决定了其具有较大的电容且不需要多次修饰,对于固态离子传感器,拥有大的氧化还原电容是至关重要的,因此实验中选择石墨烯气凝胶层作为传感单元来研究。

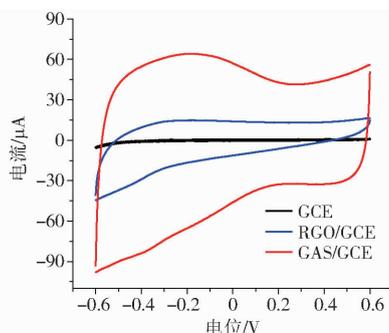


图3 所制备电极的电化学性能表征

Fig.3 Electrochemical properties of GCE/GAs electrode

2.3 修饰不同转接层电极的水层测试

研究表明^[16],电位水层测试可用于探究聚合物膜和固接或电极基底相间界面存在水层的影响。图4是将 GCE/ NO_3^- -ISE、GCE/GO/ NO_3^- -ISE 和 GCE/GAs/ NO_3^- -ISE 离子选择性电极分别放置于 0.1 mol/L NaNO_3 溶液、 0.1 mol/L NaCl 溶液以及 0.1 mol/L NaNO_3 溶液中,得到的电位响应变化曲线。从图4中可以看出,这三者之间的明显差异,GCE/ NO_3^- -ISE 和 GCE/GO/ NO_3^- -ISE 在干扰溶液 NaCl 中形成的界面水层存在明显电位漂移,相比之下,GCE/GAs/ NO_3^- -ISE 在刚放入 NaNO_3 溶液中表现出一个缓和的正向电位漂移,当溶液变为干扰离子 NaCl 时,电位漂移进一步减小,说明 Cl^- 没有进入到固接|膜界面。最后当溶液变为 NaNO_3 溶液后,电位更加平稳,说明这个过程不存在分析离子和干扰离子的交换,这是由石墨烯气凝胶的疏水性能导致的。

2.4 硝酸根离子的检测

图5a是全固态 GCE/GAs/ NO_3^- -ISE 电极在

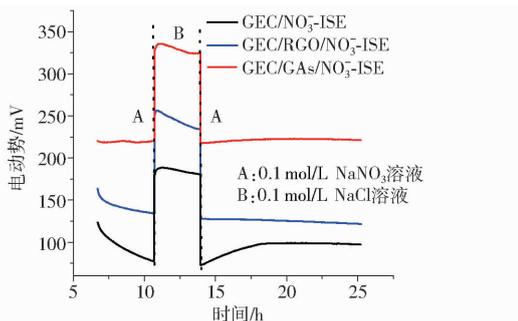


图 4 不同修饰电极的水层测试结果

Fig. 4 Water layer test result for GCE/NO₃⁻-ISE, GCE/RGO/NO₃⁻-ISE and GCE/GAs/NO₃⁻-ISE

NO₃⁻ 浓度范围为 10⁻⁶ ~ 10⁻¹ mol/L 的电极响应曲线。当 NO₃⁻ 浓度低于 10⁻⁵ mol/L 时, 出现一些噪声。NO₃⁻ 浓度由低到高至 10⁻⁵ mol/L 时电动势开始出现阶梯变化, 相比于液接离子选择性电极, 所构建的电极展现出很快速的电位响应。将用不同浓度的 NaNO₃ 溶液测量 GCE/GAs/NO₃⁻-ISE 离子响应 (图 5a), 检测结果同理论上预计硝酸根离子选择性聚合物膜的灵敏度一致, 其校正曲线的斜率为 48.2 mV/s; 检测限为 10^{-4.2} mol/L, 如图 5b 所示, 与报道的基于石墨烯全固态离子选择性电极相近^[17], 通过将电极放置于低浓度溶液中调节, 可进一步降低检测限。

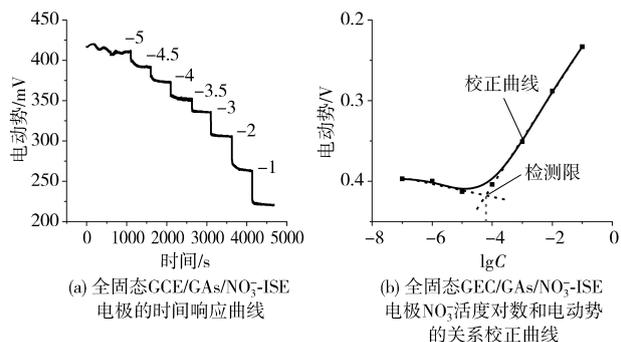


图 5 选择性电极用于 NO₃⁻ 的检测

Fig. 5 Detection of NO₃⁻ based on GCE/GAs/NO₃⁻-ISE

离子选择性电极通常需要在一定范围的干扰离子浓度下使用, 超过这个范围, 干扰离子就会对电位值产生影响。因此在实际操作中很有必要知道一个传感器的选择性系数。计算式为

$$K_{ij}^{pot} = \frac{a_i(I)}{a_j(J)^{n_i/n_j}} \quad (1)$$

式中 K_{ij}^{pot} ——分析离子和干扰离子产生一样电位值时的活度比, 即离子分配系数

n_i ——分析离子标准电动势

n_j ——干扰离子电荷数

$a_i(I)$ ——分析离子活度

$a_j(J)$ ——干扰离子活度

式(1)只有在两种物质的活度已知时才可以计

算, 更实用的计算方法为

$$K_{ij}^{pot} = e^{\frac{n_i F}{RT}(E_j^0 - E_i^0)} \quad (2)$$

式中 E_j^0 ——干扰离子标准电动势

E_i^0 ——分析离子标准电动势

F ——法拉第常数

T ——温度 R ——气体常数

使用式(2)只需要分别测量传感器对分析离子和干扰离子的标准电位差值, 就可以进行活度系数的计算, 前提是这两种离子都具有能斯特响应。

在实际样品检测中往往有多种离子共存, 电极会在不同程度上受到干扰离子的影响。电极的响应, 主要是由膜相界面上交换反应所产生的相界电位或者膜内电荷的迁移来实现。如果干扰离子参与了这两种过程, 则会显示出干扰作用。因此采用分离溶液法 (SSM)^[18-20] 对全固态 GCE/GAs/NO₃⁻-ISE 电极离子选择性进行考察, 具体结果如表 1 所示, 可以看出, 电极对干扰离子的选择性系数均在 10⁻² 以下。说明这些离子基本上不干扰 NO₃⁻ 的测定, 电极具有良好的选择性。因此, 该电极的研制为水质中硝酸根离子的在线监测提供了一种重要方法。

表 1 全固态硝酸根离子选择性电极的选择性
Tab. 1 Selectivity for GCE/GAs/NO₃⁻-ISE

干扰离子		选择性系数	
种类 j	浓度 / (mol · L ⁻¹)	$K_{NO_3^- j}^{pot}$	$\lg K_{NO_3^- j}^{pot}$
Cl ⁻	0.1	7.76×10^{-3}	-2.11 ± 0.1
SO ₄ ²⁻	0.1	2.51×10^{-3}	-2.60 ± 0.1
CO ₃ ²⁻	0.1	3.89×10^{-4}	-3.41 ± 0.1

2.5 全固态离子选择性电极的稳定性研究

全固态 GCE/GAs/NO₃⁻-ISE 电极表现出不错的长期稳定性。在长期使用中, 离子载体从膜中的渗漏会严重影响电极的检测下限。如图 6 所示, 电极放置于 0.01 mol/L NaNO₃ 溶液中, 在 21 d 使用时间内标准电位、选择性和灵敏度都几乎没有变化, 说明

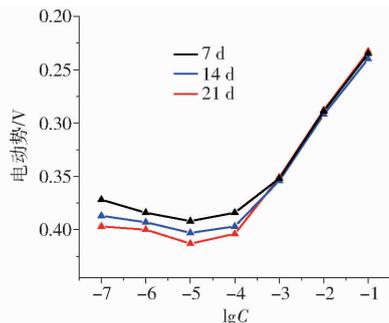


图 6 GCE/GAs/NO₃⁻-ISE 电极的 NO₃⁻ 离子活度电位响应

Fig. 6 Potentiometric response to different NO₃⁻ activities over three weeks for GCE/GAs/NO₃⁻-ISE

了体系的可靠性和良好的重现性。

全固态离子选择性电极的性能主要是由敏感膜所决定的,敏感膜各组分的比例将影响电极电势的响应性能。目前有关全固态硝酸根离子选择性电极检测限一般为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mol/L, 本文的检测限为 $10^{-4.2}$ mol/L, 属于正常的检测限指标。后期将进一步对敏感膜的配方比例进行优化, 以便得到最优性能的全固态离子选择性电极。

3 结束语

提出使用具有三维结构的石墨烯气凝胶作为固

体转接材料来构建全固态离子选择性电极。实验结果表明, 对比氧化石墨烯, 修饰后的石墨烯气凝胶电极表面展现出更优异的电化学性质, 说明三维结构的石墨烯气凝胶更加有利于固接和离子选择性膜之间离子-电子电荷转移。石墨烯气凝胶转接层的离子选择性电极对于硝酸根离子展现出良好的能斯特响应和 $10^{-4.2}$ mol/L 的检测下限。在固接|膜界面没有检测到明显的水层, 有利于阻抗气体干扰。总的来说, 优秀的电位稳定和低成本使得全固态 GCE/GAs/ NO_3^- -ISE 电极易于微型化和大批量制备。

参 考 文 献

- 1 张维理, 田哲旭, 张宁, 等. 我国北方农用氮肥造成地下水硝酸盐污染的调查 [J]. 植物营养与肥料学报, 1995, 1(2): 80-87.
- 2 BAKKER E, BUHLMANN P, PRETSCH E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes: 1. general characteristics [J]. Chemical Reviews, 1997, 97(8): 3083-3132.
- 3 LINDNER E, GYURCSANYI 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.
- 4 BOBACKA J. Conducting polymer-based solid-state ion-selective electrodes [J]. Electroanalysis, 2006, 18(1): 7-18.
- 5 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.
- 6 FOUSKAKI M, CHANIOTAKIS N. Fullerene-based electrochemical buffer layer for ion-selective electrodes [J]. Analyst, 2008, 133(8): 1072-1075.
- 7 FIERKE M A, LAI C Z, BUHLMANN P, et al. Effects of architecture and surface chemistry of three-dimensionally ordered macroporous carbon solid contacts on performance of ion-selective electrodes [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(2): 680-688.
- 8 LAI C Z, FIERKE M A, STEIN A, et al. Ion-selective electrodes with three-dimensionally ordered macroporous carbon as the solid contact [J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(12): 4621-4626.
- 9 DUEZGUEN A, MAROTO A, MAIRAL T, et al. Solid-contact potentiometric aptasensor based on aptamer functionalized carbon nanotubes for the direct determination of proteins [J]. Analyst, 2010, 135(5): 1037-1041.
- 10 HEMANDEZ R, RIU J, XAVIER RIUS F. Determination of calcium ion in sap using carbon nanotube-based ion-selective electrodes [J]. Analyst, 2010, 135(8): 1979-1985.
- 11 HEMANDEZ R, RIU J, BOBACKA J, et al. Reduced graphene oxide films as solid transducers in potentiometric all-solid-state ion-selective electrodes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(42): 22570-22578.
- 12 PING J F, WANG Y X, WU J, et al. Development of an all-solid-state potassium ion-selective electrode using graphene as the solid-contact transducer [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(12): 1529-1532.
- 13 PING J F, WANG Y X, YING Y B, et al. Application of electrochemically reduced graphene oxide on screen-printed ion-selective electrode [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(7): 3473-3479.
- 14 XU Y X, LIN Z Y, HUANG X Q, et al. Functionalized graphene hydrogel-based high-performance supercapacitors [J]. Advanced Materials, 2013, 25(40): 5779-5784.
- 15 KOVTYUKHOVA N I, OLLIVIER P J, MARTIN B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations [J]. Chemistry Materials, 1999, 11(3): 771-778.
- 16 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.
- 17 TANG W Z, PING J F, FAN K, et al. All-solid-state nitrate-selective electrode and its application in drinking water [J]. Electrochimica Acta, 2012, 81: 186-190.
- 18 BEATA P B. Effects of type of nanosized carbon black on the performance of an all-solid-state potentiometric electrode for nitrate [J]. Microchimica Acta, 2014, 181(9-10): 1093-1099.
- 19 PU P, ZHANG M, LI Y H, et al. Preparation and evaluation of a stable solid state ion selective electrode of polypyrrole/electrochemically reduced graphene/glassy carbon substrate for soil nitrate sensing [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11: 4779-4793.
- 20 LI F H, YE J J, ZHOU M, et al. All-solid-state potassium-selective electrode using graphene as the solid contact [J]. Analyst, 2012, 137: 618-623.