

基于不同工作电极的亚硝酸盐电化学传感器

马闯¹, 高娟娟¹, 张树鹏^{1,*}, 王霜¹, 谢康俊¹, 宋海欧^{2,*}

¹南京理工大学化工学院, 南京 210094

²南京大学环境学院, 南京 210046

摘要: 亚硝酸盐是环境和生物循环中不可或缺的一部分, 但其浓度超标不仅会污染环境, 还会致癌。因此对亚硝酸盐实现高效、快速精密检测具有重要的科学和实际意义。基于电化学传感技术的污染物分析与检测已成为研究热点, 尤其工作电极的选用和设计对提升响应速度、灵敏度、检测限及降低成本、简化操作等至关重要而备受研究者广泛关注。本文将以玻碳电极、碳糊电极、金属薄膜、聚合物薄膜及碳布电极分类, 针对亚硝酸盐的检测, 详细综述基于不同电极的电化学传感器的研究进展。以期通过构建方法和电催化性能的对比为构建新型传感器提供理论与实际指导。

关键词: 亚硝酸盐; 电化学传感器; 工作电极; 综述

中图分类号: G64; O6

Electrochemical Sensors for Nitrite Based on Different Working Electrodes

MA Chuang¹, GAO Juanjuan¹, ZHANG Shupeng^{1,*}, WANG Shuang¹, XIE Kangjun¹, SONG Haiou^{2,*}

¹ School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China.

² School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, P. R. China.

Abstract: Nitrite is an indispensable part of the environment and the biological cycle, but excessive concentrations of nitrite not only pollute the environment, but also cause cancer. Therefore, it is of scientific and practical significance to realize efficient and rapid determination of nitrite. The analysis and determination of contaminants based on electrochemical sensing technology have become a research hotspot. In particular, the selection and design of working electrodes are very important for the researchers to improve the response speed, sensitivity, detection limit, reduce the cost and simplify the operation attention. For the detection of nitrite, this paper reviews the research progress of electrochemical sensors based on different electrodes including the glassy carbon electrode, carbon paste electrode, metal film, polymer film and carbon cloth electrode. Through the construction method and the comparison of electrocatalytic performance, the authors hope to provide a theoretical and practical guidance for the construction of new sensors.

Key Words: Nitrite; Electrochemical sensor; Working electrode; Review

分析化学是研究获得物质化学组成、结构信息、分析方法及相关理论的科学, 它所解决的问题是确定物质中含有哪些组分, 这些组分在物质中是如何存在的, 各个组分的相对含量是多少, 以及如何表征物质的化学结构等。经济的快速发展, 环境污染问题日益严重, 污染防治工作必须得到

收稿: 2017-12-27; 录用: 2018-03-06; 网络发表: 2018-03-15

*通讯作者, Email: shupeng_2006@126.com; songhaiou2011@126.com

基金资助: 国家自然科学基金(51402151, 51408297, 51778281); 江苏省自然科学基金(BK20161493, BK20171342); 江苏高校青蓝工程; 南京理工大学卓越计划“紫金之星”; 中央高校基本科研业务费专项资金资助(30917011309)

加强。近日,财政部、发改委、环保部、海洋局联合发文,要求停征排污费、固体废物及危险废物排污费、噪音超标排污费和挥发性有机污染物排污收费。据此,我国环境工作逐渐进入发展新常态。因此,利用分析化学中的方法对环境污染物实现高效、灵敏的检测就显得尤为重要。

亚硝酸盐是环境和生物循环中重要的一部分^[1],它是血液渗透二氧化氮的重要来源,同时也能够抑制细菌的滋生^[2],且常被作为食品添加剂^[3,4]、抑制剂^[5]、肥料^[6]等。但如果人体摄入亚硝酸盐过多,会造成严重危害,其表现主要有两方面:(1)亚硝酸盐在血液中能够与血红蛋白结合,产生高铁血红蛋白,使红细胞失去携氧的功能^[7],皮肤表面一般会出现青紫症状,严重的甚至可能会造成生命危险;(2)亚硝酸盐能够在胃里面形成强致癌的亚硝酸胺^[8]。2017年10月27日,世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考,在导致内源性亚硝化条件下摄入的硝酸盐或亚硝酸盐在2A类致癌物清单中。它的浓度亦被认为是重要的水质参数。到目前为止,针对亚硝酸盐检测,已经开发了多种检测方法,如色谱法^[9]、分光光度法^[10]、化学发光法^[11]、毛细管电泳法^[12]等。然而,这些方法具有操作繁琐、体积大、价格昂贵、检测速度慢、灵敏度低等缺点,因此在实际应用中,开发制备简单、成本低、灵敏度高、易于微型化的电化学传感方法显得尤为重要^[13,14]。

现代传感技术包括信息变换、信息处理及接口技术等三个部分。它们起到的作用就等同于人类的视、听、触、嗅和味等感官功能。在这三部分中,以信息变换为主要内容,也就是我们所说的“传感器”(sensor)^[15]。电化学传感器(electrochemical sensors, ECS)作为化学传感器的重要组成部分,是一种可以记录生物、化学改变以及能够将这种改变转换为可测量信号的器件^[16,17]。由于ECS具备高灵敏度、低检测限(LOD)、宽线性范围及生物识别等高特性能的优点而被广泛关注^[18],并已成功应用于食品及药物分析、环境监控、临床病理诊断等多个领域^[19]。

随着电化学传感器的快速发展,工作电极已经不仅仅局限于玻碳电极。虽然它具有导电性好、响应快等优点,但也存在检测限高、线性范围窄、前处理复杂、耗时及造价高等缺陷。于是,广大研究者们已经开始尝试使用了多种电极,如纸糊电极、无机透明导电玻璃电极、有机聚合物薄膜电极、碳布电极等,以克服玻碳电极存在的缺点,使电化学检测变得更加灵敏、高效、便捷、使用范围更广。本文将亚硝酸盐电化学检测为应用目标,以不同工作电极的构建方法为出发点,针对取得的催化行为、检测结果进行详细综述,以期对未来新型工作电极的精准研发提供思路。

1 玻碳电极

1.1 裸玻碳电极

Kozub等^[20]证明裸玻碳电极(glass carbon electrodes, GCE)可以用于水中亚硝酸盐的定量检测,检测限为 $4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$),并且提出了如下氧化机理:



其中 K 是亚硝酸(HNO_2)的缔合速率常数, K_0 是标准电化学速率常数。实验表明,在GCE下亚硝酸盐的氧化可能导致轻微的信号降低,这可能是由于亚硝酸盐吸附在电极表面或者减弱了电极的氧化动力学或部分阻断反应。化学修饰GCE可以防止这种情况发生。

郑志祥等^[21]在酸性介质中以GCE为工作电极研究了铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)电催化还原亚硝酸盐的电化学行为。结果表明, NO_2^- 在0.1–0.7 V电位窗不易直接发生反应,随电位向负方向移动,电流逐渐增大但无还原峰出现;而在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 介质中加入 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 后,在0.35 V处出现了一个不可逆的还原峰,由此可知 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 对 NO_2^- 的还原具有良好的催化活性。当 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度一定时,电催化还原峰与 NO_2^- 浓度在 $0.4\text{--}100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内有良好的线性关系,回收率在95%–101%之间。

1.2 功能化材料修饰的玻碳电极

由于裸 GCE 具有检测限高、线性范围窄、选择性差、灵敏度低等缺点, 往往通过制备高性能的传感材料来修饰 GCE, 从而达到对目标分析物高效检测的目的。

1.2.1 石墨烯基纳米复合材料

Malinda 等^[22]通过水热法制备了花状氧化锌修饰的还原石墨烯(rGO)基纳米复合材料, 将该材料沉积在 GCE 表面构建传感器。电化学研究显示, 亚硝酸盐的浓度在 $0.01\text{--}10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内氧化峰电流与浓度呈现较好的线性关系, 检出限为 $33\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其优良的电催化活性、较宽的线性范围、低的检测限以及高灵敏度的优点使得这种纳米复合材料在实际应用中具有巨大的潜力。我们小组^[17]采用一锅水热法制备了一种基于聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDDA)包覆的 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 修饰的氮掺杂石墨烯(NG)三元层状纳米复合材料。研究表明, 以 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 为催化中心, NG 为导电平台, PDDA 为亚硝酸盐吸附剂的三元协同纳米结构可以显著地提高电化学响应。当亚硝酸盐浓度在 $0.1\text{--}347\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $347\text{--}1275\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系, 检测限为 $0.027\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N=3$)。该传感器也表现出了良好的稳定性、重现性和优异的抗干扰能力, 并且成功用于检测饮用水中的亚硝酸盐浓度。

1.2.2 碳纳米管基纳米复合材料

由于亚硝酸盐常和其它环境污染物共存(如酚类污染物), 易被排放到环境中对生理和生态造成严重破坏。因此, 开发同时检测这些目标分子的方法对环境监测和病理学研究都具有重大意义。Rao 等^[23]开发了一种金纳米粒子(AuNPs)沉积在壳聚糖 N, S 共掺杂的多壁碳纳米管纳米复合材料(AuNPs/CS@N,S co-doped MWCNTS), 合成路线如图 1 所示。将其作为传感材料用于修饰裸 GCE 并实现对亚硝酸盐和邻苯二酚的同步检测。亚硝酸盐在 $0.001\text{--}7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内呈现良好的线性关系, 检测限为 $0.2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 邻苯二酚在 $0.001\text{--}5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内呈现良好的线性关系, 检测限为 $0.2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外, 该传感器显示出优良的选择性、重现性和稳定性, 实际样品检测表明, 这种新型的传感器在亚硝酸盐和邻苯二酚的检测方面有着广阔的应用前景。

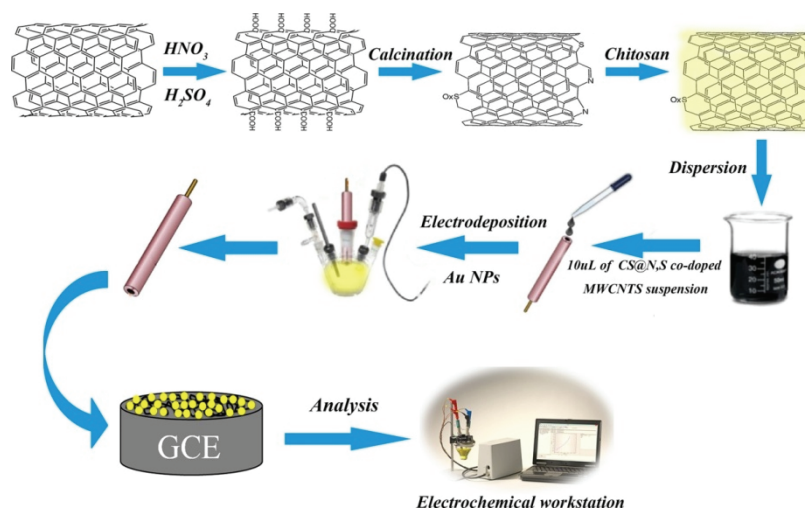


图1 CS@N,S co-doped MWCNTS纳米复合材料的合成示意图^[23]

1.2.3 金属纳米材料

Huang 等^[24]由一步湿化学方法采用二甲双胍作为生长导向试剂制备了双金属金、铜纳米线网络(AuCu NCNs), 纳米晶体沉积在 GCE 上形成了一个高灵敏度的亚硝酸盐传感器。相比于其他传感器具有高灵敏度($17.55\text{ }\mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$)、低检测限($0.2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $S/N=3$)、宽线性范围($0.01\text{--}4.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

的优点。Liu 等^[25]利用聚(苯胺-共-邻氨基苯酚)修饰 GCE 用来检测亚硝酸盐水溶液。实验研究了扫描速率、pH 值、温度对亚硝酸盐检测的影响。实验结果显示,该传感器对亚硝酸盐的检测显示出优良的重现性、稳定性和抗干扰性,使其成为一种用于检测饮用水和地下水中亚硝酸盐浓度的有前景的电极。

1.2.4 聚合物基纳米复合材料

Ning 等^[26]通过简单的化学还原方法将稳定的银纳米粒子负载于树状聚酰胺(Ag-PAMAM)表面。由于 PAMAM 拥有较多的终端基团可使银纳米粒子能够更均匀地分散在其表面。Ag-PAMAM 修饰的 GCE 传感器对亚硝酸盐显示出优良的催化性能。在 pH=6 磷酸盐缓冲液中,传感器表现出很宽的线性范围($4.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ – $1.44 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),较低检测限($0.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $S/N=3$)。此外,该传感器具有较高的灵敏度及较短的响应时间,可成功用于自来水和牛奶样品中亚硝酸盐的检测。

1.2.5 其他复合材料

Angnes 等^[27]采用了咯麦隆蒙脱石粘土制备了氯内消旋-四苯基卟啉铁(III)/粘土复合材料(Fe(III)TPyP-Ba)并用于修饰 GCE。可同时测定抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)、亚硝酸盐。刘扬等^[28]构建了包埋于壳聚糖(CS)膜中的血红蛋白和血红素的亚硝酸盐的传感器并研究了它们对亚硝酸盐的电催化活性。利用示差脉冲伏安法分别研究了两种材料修饰 GCE 对亚硝酸盐的电化学响应。结果表明,两种电极对亚硝酸盐的线性响应范围分别为 0.067 – $25.86 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.012 – $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 碳糊电极

1958年,来自堪萨斯大学的Ralph Norman Adams提出了一种新型电极,碳糊电极(Carbon Paste Electrode, CPE)^[29]。自此,碳糊即碳(石墨)粉末和粘合剂(粘黏液体)成为最受欢迎的电极材料之一,广泛应用于实验室制备各种电极、传感器和探测器。

Pradela等^[30]使用普鲁士蓝碳糊电极(PB-CPE)作为电流检测器,PB作为一个有效的氧化还原介体用于亚硝酸盐在酸性介质中的电还原,具有较高选择性,对硝酸盐、溶解氧、抗坏血酸和其他通常存在于水和食物样品中的物质都没有电活性。通过对定量水和香肠样品分析,回收率接近100%,这表明该方法的准确性和可靠性。Norouzi等^[31]利用循环伏安法(CV)制备了聚4-氨基苯甲酸修饰的CPE(聚4-AB/CPE)并用于对 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液(pH = 7)中亚硝酸盐的检测。由于带负电荷的亚硝酸根离子与带正电荷的聚4-AB之间的静电相互作用,使得修饰电极对亚硝酸盐的氧化电位与裸GCE相比向负方向偏移。聚4-AB/CPE的灵敏度和检测限分别约为 $187.4 \mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $3.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该传感器已成功用于对矿泉水中亚硝酸盐的检测。

Etesami等^[32]采用简便的两步电化学方法制备了金-聚苯胺/碳糊电极(Au-PAni/CPE),并对亚硝酸盐进行了检测。为了获得最佳的电极制备条件,对亚硝酸盐的电催化氧化反应优化了循环伏安合成聚苯胺的循环次数和金的恒电位沉积时间。峰电流与亚硝酸盐的浓度在 0.038 – $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系,检测限为 $0.025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该方法也用于雨水和湖水中的亚硝酸盐检测。Rezaei等^[33]提出了一种基于金-钯修饰碳纳米管功能化石墨烯的碳糊电极(Au-Pd@MWCNT-Gr/CPE)组成的新型纳米材料直接灵敏测定亚硝酸盐,合成示意图如图2所示。检出限为 $9.44 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外,该传感器成功应用于香肠、奶酪、植物性食品、土壤、矿泉水和自来水样品的实际检测。Menart等^[34]提出了一种简单的银亚微米颗粒(AgPs)修饰碳糊电极,用于测定低浓度水平的亚硝酸根离子。电极由亚微米银颗粒和作为粘合剂的疏水性离子液体三己基十四烷基氯化磷修饰的碳粉组成。实验结果表明,AgPs对亚硝酸盐的氧化表现出强烈的电催化作用。该电极检测亚硝酸盐在 0.05 – $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内呈线性关系,检测限为 $0.003 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;重现性好,相对标准偏差为0.3%。

3 透明导电玻璃金属薄膜电极

透明导电玻璃薄膜(transparent conductive glass films, TCGFs)在非晶硅太阳能电池^[35]、节能玻

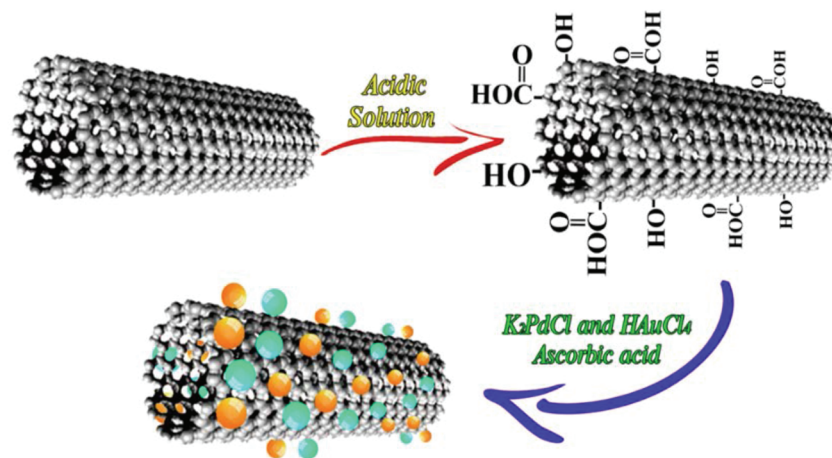


图2 Au-Pd@MWCNT纳米复合材料的合成^[33]

璃、二维平面显示器^[36]和半导体气敏传感器^[37]等领域有着广泛的应用。根据化学组成不同,透明导电玻璃薄膜可分为锡掺杂氧化铟(ITO)、铝掺杂氧化锌(AZO)、氧化锡中掺杂氟(FTO)等几种,其中以ITO和FTO导电玻璃薄膜应用较广,也是当前的研究热点。由于透明导电玻璃薄膜具有制备工艺复杂,且耗时、成本高、机械性能差等缺点,严重限制了它在工业化电化学传感器中的应用。

3.1 ITO 薄膜电极

1907年, Badeker 利用反应热蒸发金属镉的方法成功制备了一种半透明的导电氧化镉薄膜,首次将自然界中互相矛盾的两种物理性质即透光性和导电性结合在一起,由此就诞生了透明导电氧化物薄膜(transparent conducting oxide, TCO)。

在各类 TCO 薄膜材料中,研究和实际应用最为广泛的当属 ITO 薄膜。经历数十年的研究和应用,ITO 逐渐成为透明导电薄膜材料中实际综合性能最佳、应用范围最广的材料。利用常规沉积方式生长的 ITO 薄膜是一种重掺杂、高简并的 n 型半导体透明导电氧化物薄膜材料^[38],具有很好的导电性和透明性,因而被大量应用于平板显示器^[39]、发光二极管^[40]、薄膜晶体管^[41]等众多光电子产品,并在构建传感器件、储能材料等领域拥有巨大的应用潜力^[42]。

Meral 等^[43]分三步制备了聚(派洛宁 Y)/石墨烯纳米复合材料薄膜并用于改性 ITO 基底(合成示意图如图 3)。第一步,通过旋涂法在 ITO 导电玻璃表面旋涂一层氧化石墨烯(GO)薄膜;第二步,聚(派洛宁 Y)从水溶液中自组装到 GO 上;第三步,被吸附的聚(派洛宁 Y)分子的表面受限电聚合在 GO 表面。获得的纳米复合材料用于修饰 ITO,并通过对亚硝酸盐的电化学检测来研究其催化性能。实验结果表明获得的纳米复合薄膜可用作各种体系中亚硝酸盐检测。

Tran 等^[44]利用活性银/ITO 作为衬底建立了便携式简单的拉曼散射和光致发光光谱系统,并用其对水样中的低浓度硝酸盐和亚硝酸盐进行灵敏而快速的测定。实验结果表明,当硝酸盐和亚硝酸盐浓度分别低至 1 和 0.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,可实现检测。从而证实了设计的光谱系统对实际环境的测量和分析是有用的。Liang 等^[45]利用一种容易实现的离子注入方法制备新型载铂纳米粒子 ITO 电极(PtNPs/ITO)。电化学结果表明, PtNPs/ITO 电极表现出优异的电催化活性。亚硝酸盐的氧化电流与其浓度在 5–800 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系,检测限($S/N=3$)为 0.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。除此之外,通过固定 PtNPs/ITO 电极与细胞色素 c (Cyt c-PtNPs/ITO)后还实现了对 H_2O_2 的超灵敏检测,并表现出好的稳定性和重现性。

Yang 等^[46]将 ZnO 纳米纤维通过简单的电沉积方法沉积在 ITO 基底上,采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对 ZnO 纳米纤维的形貌进行了表征。通过电化学表征发现 ZnO 纳米纤维改

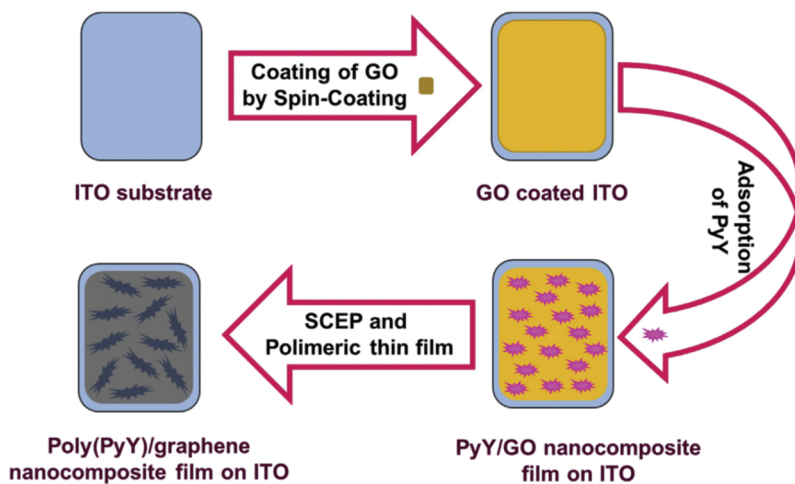


图3 聚(派洛宁 Y)/石墨烯修饰/ITO 的制备^[43]

性的 ITO (ZnO/ITO)对氧化肼和亚硝酸盐具有较强的催化氧化能力,对肼和亚硝酸盐的检测限分别为 0.1 和 $0.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Zhao 等^[47]用电沉积方法研究了金纳米粒子(GNP)改性 ITO 电极。ITO 表面的金纳米粒子呈现近似对称分布、球形,平均粒径为 30 nm 。当亚硝酸盐的浓度在 $0.005\text{--}0.55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内时,峰电流与浓度呈线性关系,检测限为 $0.001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,该电极还可用于废水中亚硝酸盐的检测。冯珍鸽等^[48]利用层接层法将磷钨杂多酸盐($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)和 PAH 交替沉积于 ITO 电极上,制得多层亚硝酸盐传感器,该传感器在亚硝酸盐浓度为 $1.6\text{--}323 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好的线性关系,响应电流达到 95%时所需时间小于 3 s ,并成功应用于腌制食品中亚硝酸盐的检测。

3.2 FTO 薄膜

FTO 是掺 F 的 SnO_2 薄膜,具有电阻率较低、可见光透过率较高、化学和热稳定性好、抗化学腐蚀能力强和生产成本较低等优点,在汽车工业、玻璃建筑、显示器等领域都有广泛的应用,也被大量应用于非晶硅薄膜太阳能电池电极材料,并越来越受到国内外研究者的普遍关注^[49]。

Rahman 等^[50]将亚微米级别的金颗粒沉积在透明的 FTO 上面,然后在含有 AuCl_4 的四氟硼酸四甲基铵(TMATFB)的乙腈溶液中对亚硝酸盐进行检测。 Au/FTO 对亚硝酸盐具有高催化活性,检测限为 $2.95 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,并显示出强抗干扰能力以及极高的回收率。Ehsan 等^[51]利用电沉积的方法将铜-钛氧化复合物(CuO-2TiO_2)沉积在 FTO 上形成一层复合氧化物薄膜。该薄膜电极对亚硝酸盐有较好的电催化活性,检测限为 $0.0166 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围为 $10\text{--}200 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,且该传感器对亚硝酸盐具有优异的选择性、抗干扰能力强,可应用于天然水源中 NO_2^- 的监测。Mazhar 等^[52]使用气溶胶辅助化学气相沉积技术分别在甲醇、四氢呋喃、乙腈这三种溶液中 550°C 下于 FTO 衬底上生长 $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ 复合薄膜。实验结果表明,在甲醇溶液中生长出来的薄膜电极可用于 NO_2^- 离子的检测。

4 有机聚合物薄膜基电极

导电聚合物起源于1974年,日本化学家白川英树偶然合成银色薄膜状聚乙炔。之后,科学家们先后开发了一系列的导电聚合物如聚对苯撑乙烯(PPV)、聚乙炔(PA)、聚噻吩(PTh)、聚氟代苯基噻吩(PFPT)、聚苯胺(Pan)、聚双炔(PDA)、聚吡咯(PPy)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)等。目前研究最为广泛的主要为聚苯胺、聚噻吩与聚吡咯这三大导电聚合物,其中聚噻吩显示出了透明性高、导电率高、机械性能好、耐高温等诸多优异的性能,因而具备更广阔的应用前景并逐渐在电化学传感器的构建中得到应用^[53,54]。

PTh是噻吩聚合生成的高分子化合物,通过掺杂向其共轭的 π 轨道引入或去除电子时它可转变为导体。最初PTh中不含任何取代基,耐热性能好,掺杂后电导率提升。但是因其主链的柔性低、产量

低且溶解性能差,因此实际应用并不广泛。一般PTh的衍生物是在其3位或4位上进行取代,从而优化其溶液可加工性能。常用的侧链取代基团有十二烷基、甲氧基、羧酸酯、苯基、磺酸基团等。PEDOT是当前PTh最为典型的高导电衍生物,与烷氧基取代噻吩类似,PEDOT的禁带宽度得到了降低。同时,PEDOT的空间结构得到了很好的保留,其导电性能更加优异,最高能达到 $1000\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Groenendaal研究组^[55]首先利用聚苯乙烯磺酸盐得到了聚3,4-亚乙基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)溶液。突破性地改善了PEDOT分子的溶解性,推动了导电混合溶液工业化和商品化的实现。PEDOT:PSS导电涂料作为活性物质有助于传感器对多种物质的高效检测。我们小组^[56]用 β -环糊精和酸处理的PEDOT薄膜(CD-f-PEDOT:PSS)制备出了高性能的电化学传感器用于检测盐酸多巴胺(DA)和儿茶酚(CT)而不使用昂贵的金属或ITO,节约了很多用来抛光传统电极表面的时间。令人惊喜的结果以及简便的制备方法表明CD-f-PEDOT:PSS传感器是一种有前景的替代电极。

在电化学检测亚硝酸盐中,特别是较高的超电势和还原过程中产生的副产物一直还无法解决。因此,Winther等^[57]开发了一种电化学方法以促进在室温条件和低超电位下还原亚硝酸盐使其生成氨。使用气相聚合方法制备聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)-5,5'-(二噻吩-2-基)-2,2'-联吡啶-铁(PEDOT-BIPY-Fe)电极,紫外表征证实电极中存在铁络合物。制备的电极在PEDOT和Fe之间显示出良好的电荷转移,并成功用于将亚硝酸盐还原转化成氨。当施加的电位仅为 $-0.4\text{ V}(\text{vs Ag/AgCl})$ 时检测到氨,当施加 $-0.5\text{ V}(\text{vs Ag/AgCl})$ 或更多的负电位时可以获得更高的产率。

然而要实现PEDOT:PSS在电化学方面更广泛的应用,必须进一步提高其导电性和电催化活性。目前主要有除去不导电的聚苯乙烯磺酸盐及加入极性溶剂这两种方法可应用于进一步提高PEDOT:PSS的导电性^[58]。绝缘聚苯乙烯磺酸盐成分的分离可提升聚合物内部导电网络的电子传输效率,而PEG、DMSO或甘油等物质的加入,有助于导电的PEDOT高分子链的延伸进而促进内部的电子传输网络优化。

此外,PEDOT:PSS展现出良好的成膜性能、光学性好、化学稳定性强且制备成本不高。PEDOT:PSS的稳定、导电性能好、透明、柔性等出色性能为其在电化学领域的应用提供了良好的应用前景^[59]。

Zhang等^[60]通过将无毒、环保、易得的生物高分子材料羧甲基纤维素(CMC)引入导电PEDOT:PSS分散液中制备出了柔性、稳定、导电的PEDOT:PSS复合薄膜(如图4所示)。CMC提高了薄膜与衬底电极界面之间的附着力和结合力,有效改善薄膜在溶液中溶胀、分解和开裂的情况。使薄膜具备长期的稳定性,解决了PEDOT:PSS复合材料电极在水中剥离的问题。由于材料间优异的协同作用,PEDOT:PSS-CMC薄膜复合电极的催化活性与稳定性明显增强。薄膜电极可成功应用于马来酰肼、水杨酸、亚硝酸盐、日落黄和色氨酸等一系列物质的电化学测定。虽然薄膜电极的灵敏度与选择性需要进一步加强,但PEDOT:PSS-CMC薄膜电极为其在电化学方面的应用提供了良好的平台。

5 碳布电极

由碳纤维组成的碳布(carbon cloth, CC)作为一种碳基质材料具有特殊的多孔结构、良好的耐腐蚀性能和理想的导电性等优点,已经越来越多地被应用于各种设备,如锂离子电池^[61]、染料敏化太阳能电池^[62]、超级电容器^[63]、传感器^[64]等方面。特别是在超级电容器方面,CC因其丰富的网络结构能够提供化学过程中的活性位点而常被用作集电基材用来负载金属氧化物和导电聚合物^[65]。目前已有相关文献报导CC用作传感器工作电极成功地用于电化学检测,但用于亚硝酸盐的检测相对较少。

Afkhami等^[66]研究了CC在水样品中对亚硝酸盐和硝酸盐吸附效率的影响。首先将CC用硫酸处理,再于中性水样品中吸附硝酸盐和亚硝酸盐,然后使用原位紫外光谱法监测溶液中的离子浓度。实验结果表明,酸处理使离子的吸附效率显著地增强。Matatov-Meytal等^[67]在半间歇反应器中研究了负载在活性碳布(ACC)上的Pd对亚硝酸盐的氢化。研究发现反应随着pH值的增大得到抑制。将

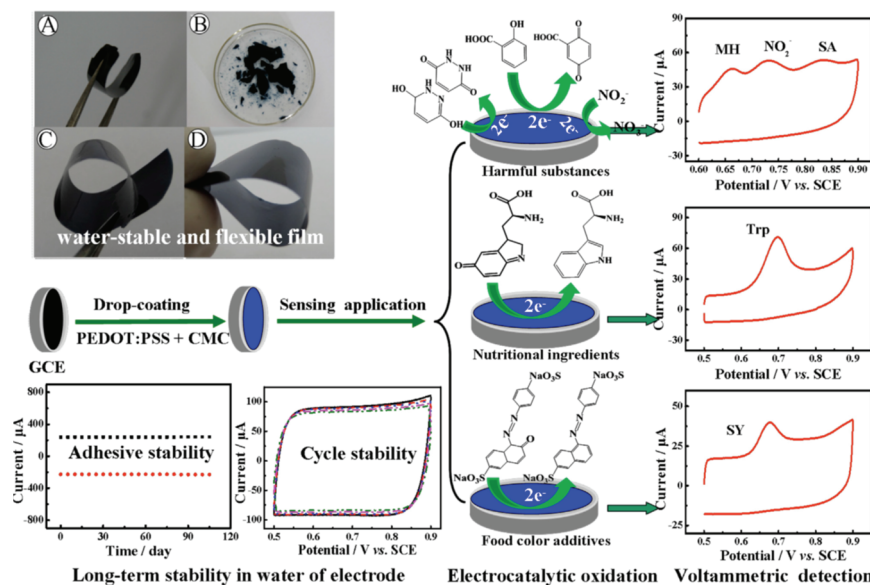


图4 高度稳定、柔韧、粘合和导电的 PEDOT:PSS 复合材料薄膜亚硝酸盐等一系列物质的电化学测^[60]

pH 值的变化进行速率校正,发现反应对于亚硝酸盐的浓度是一级的,对于氢气压力是零级的。虽然 Pd/ACC 催化剂的产率比玻璃纤维布(GFC)上负载的 Pd 催化活性要好,但由于 ACC 表面富集氢,它们表现出非常差的选择性(在无缓冲的反应条件下)。

6 结论与展望

针对亚硝酸盐,尤其是复杂环境下对其进行的高灵敏、高精度检测是临床、食品分析以及环境监测等多领域应用的重要基础,具有特殊的实际意义。开发简单、高效、绿色及低成本的电化学传感器工作电极已成为实现该目标的关键基础。虽然传统 GCE 存在耗时长、线性范围窄等缺点,ITO、FTO 存在成本较高、柔韧性差的缺陷,柔性聚合物膜存在化学稳定性低、脆弱等缺点,但是利用包括原位生长、电聚合、电还原、化学还原、自组装、共价与非共价修饰、微波促进、静电吸附等各种合成技术,科学构建新型复合型电极亦是提升电化学传感器性能的一条重要解决途径。随着科学技术的进步,结合各种工作电极的优缺点,在秉承宽线性、低检测限、高灵敏度等优点的基础上,进一步扩大现有电极的应用范围。开发新型工作电极是未来进一步提高电催化检测性能的热点,这也将是未来为适应复杂环境制备出柔性可弯曲的传感器奠定重要的基础。

参 考 文 献

- [1] Chen, J.; Pang, S.; He, L.; Nugen, S. R. *Biosens. Bioelectron* **2016**, 85, 726.
- [2] Honikel, K. O. *Meat Sci.* **2008**, 78 (1–2), 68.
- [3] Leonardo, M.; Ola, D. P.; Fidel, T.; Nils-Gunnar, I. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess* **2016**, 33 (2), 186.
- [4] 蔡灵利. 科技与创新, **2017**, No. 3, 114.
- [5] Montenegro, M. F.; Sundqvist, M. L.; Larsen, F. J.; Zhuge, Z.; Carlström, M.; Weitzberg, E. *J. Hypertens.* **2017**, 69 (1), 23.
- [6] Staden, J. F. V.; Merwe, T. A. V. D. *Microchim. Acta* **1998**, 129 (1–2), 33.
- [7] 刘茂祥, 张树鹏, 高娟娟, 钱悦月, 宋海欧. 化学通报, **2016**, 79, 798.
- [8] 汪菊, 付大友, 徐晨曦. 现代化工, **2014**, 34, 168.
- [9] Khan, M. R.; Wabaidur, S. M.; Alothman, Z. A.; Busquets, R.; Naushad, M. *Talanta* **2016**, 152, 513.

- [10] Norman, R. J.; Stucki, J. W. *Sens. Actuators B* **1981**, *45* (2), 347.
- [11] Lin, Z.; Dou, X.; Li, H.; Ma, Y.; Lin, J. M. *Talanta* **2015**, *132*, 457.
- [12] Leone, A. M.; Francis, P. L.; Rhodes, P.; Moncada, S. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1994**, *200* (2), 951.
- [13] Özge Ö, B. S.; Erdo, B. Y.; Atiye, N. O. *Indian J. Forensic Sci.* **2017**, *62* (2), 423.
- [14] Wang, P.; Wang, M.; Zhou, F.; Yang, G.; Qu, L.; Miao, X. *Electrochem. Commun.* **2017**, *81*, 74.
- [15] 官国清, 余华瑞, 石炎福. 化工进展, **1995**, No. 3, 28.
- [16] 赵达慧. 大学化学, **2007**, *22* (3), 1.
- [17] 王霜, 张树鹏, 刘茂祥, 王志刚, 宋海欧. 化学通报, **2017**, *80*, 428.
- [18] Liu, M.; Zhang, S.; Gao, J.; Qian, Y.; Song, H.; Wang, S. *Sens. Actuators B* **2017**, *243*, 184.
- [19] 詹天荣, 陈慧, 侯万国. 化学通报, **2011**, *74*, 1033.
- [20] Kozub, B. R.; Rees, N. V.; Compton, R. G. *Sens. Actuators B* **2010**, *143* (2), 539.
- [21] 郑志祥, 犹卫, 高作宁. 化学传感器, **2007**, *27*, 55.
- [22] Marlinda, A. R.; Pandikumar, A.; Yusoff, N.; Huang, N. M.; Hong, N. L. *Microchim. Acta* **2015**, *182* (5–6), 1113.
- [23] Rao, H.; Liu, Y.; Zhong, J.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Liu, X. *ACS Symp. Ser.* **2017**, *5* (11), 10926.
- [24] Huang, S. S.; Liu, L.; Mei, L. P.; Zhou, J. Y.; Guo, F. Y.; Wang, A. J. *Microchim. Acta* **2016**, *183* (2), 791.
- [25] Liu, L.; Cui, H.; An, H.; Zhai, J.; Pan, Y. *Ionics* **2017**, *23* (6), 1517.
- [26] Ning, D.; Zhang, H.; Zheng, J. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *717–718* (9), 29.
- [27] Kemmegne-Mbougouen, J. C.; Angnes, L. *Sens. Actuators B* **2015**, *212*, 464.
- [28] 刘扬, 彭本遵, 弓瑾, 顾海鹰. 化学通报, **2014**, *77*, 255.
- [29] Svancara, I.; Vytras, K.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Wang, J. *Electroanalysis* **2009**, *21* (1), 7.
- [30] Pradela-Filho, L. A.; Oliveira, B. C.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L. *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 939.
- [31] Norouzi, B.; Rajabi, M. *Chin. J. Anal. Chem.* **2017**, *72* (8), 897.
- [32] Etesami, M.; Chandran, N.; Hussin, M. H.; Ripin, A.; Adnan, R.; Sujari, A. N. A. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11* (10), 8332.
- [33] Rezaei, M. *Anal. Bioanal. Electrochem.* **2016**, *8* (3), 287.
- [34] Menart, E.; Jovanovski, V.; Hočevar, S. B. *Electrochem. Commun.* **2015**, *52*, 45.
- [35] Cheng, L.; Ding, H.; Chen, C.; Wang, N. *J. Mater. Sci. - Mater. El.* **2016**, *27* (4), 3234.
- [36] Kim, S. I.; Sang, H. C.; Choi, S. R.; Min, C. O.; Ji, H. J.; Song, P. K. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (14), 4061.
- [37] Lee, S. M.; Lee, Y. S.; Shim, C. H.; Choi, N. J.; Joo, B. S.; Song, K. D. *Sens. Actuators B* **2003**, *93* (1–3), 31.
- [38] Meng, L. J.; Gao, J.; Silva, R. A.; Song, S. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (16), 5454.
- [39] Wang, X. X.; Zhou, J. Y.; Lei, L.; Lin, Q. H.; Shi, Y.; Mei, L. H. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *314–316*, 1910.
- [40] Chang, H. W.; Meng, H. F.; Horng, S. F.; Zan, H. W. *Synth. Met.* **2016**, *212*, 19.
- [41] Deng, S.; Chen, R.; Li, G.; Xia, Z.; Zhang, M.; Zhou, W. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109* (18), 917.
- [42] 邱阳, 陈玉峰, 祖成奎, 金扬利. 现代技术陶瓷, **2016**, *37*, 303.
- [43] Şinforoğlu, M.; Dağcı, K.; Alanyalıoğlu, M.; Meral, K. *Superlattices Microstruct* **2016**, *94*, 231.
- [44] Chi, T. K. T.; Tran, H. T. T.; Bui, H. T. T.; Dang, T. Q.; Nguyen, L. Q. *J. Mater. Sci. - Mater. El.* **2017**, *26* (3), 172.
- [45] Liang, F.; Jia, M.; Hu, J. *Electrochim. Acta* **2012**, *75* (15), 414.
- [46] Yang, Y. J. *Sens. Lett.* **2016**, *14* (12), 1187.
- [47] Zhao, M. L.; Ni, D. D.; Wang, J. W.; Di, J. W.; Tu, Y. F. *Chin. J. Anal. Chem.* **2008**, *36* (12), 1729.
- [48] 冯珍鸽, 蔡慧农, 王力, 胡溪育. 中国食品学报, **2011**, *11* (2), 192.
- [49] Young, A. I.; Wauthier, F.; Donnelly, P. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12724.
- [50] Rahman, M. M.; Li, X. B.; Lopa, N. S.; Lee, J. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35* (7), 3763.
- [51] Ehsan, M. A.; Naeem, R.; Mckee, V.; Saeed, A. H.; Pandikumar, A.; Huang, N. M. *RSC Adv.* **2016**, *6* (33), 27852.
- [52] Mazhar, M.; Ehsan, M. A.; Khaledi, H.; Pandikumar, A.; Rameshkumar, P.; Ming, H. N. *New J. Chem.* **2015**, *39* (9), 7442.

-
- [53] Li, B.; Santhanam, S.; Schultz, L.; Jeffries-El, M.; Iovu, M. C.; Sauvé, G. *Sens. Actuators B* **2007**, *123* (2), 651.
- [54] Wang, F.; Gu, H.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (16), 5392.
- [55] Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (12), 481.
- [56] Qian, Y.; Ma, C.; Zhang, S.; Gao, J.; Liu, M.; Xie, K. *Sens. Actuators B* **2017**, 1655.
- [57] Winther-Jensen, O.; Winther-Jensen, B. *Electrochem. Commun.* **2014**, *43*, 98.
- [58] Shi, H.; Liu, C.; Jiang, Q.; Xu, J. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, *1* (4), 282.
- [59] Leaf, M.; Muthukumar, M. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *49* (11), 4286.
- [60] Zhang, H.; Xu, J.; Wen, Y.; Wang, Z.; Zhang, J.; Ding, W. *Synth. Met.* **2015**, *204*, 39.
- [61] Qiu, W.; Balogun, M. S.; Luo, Y.; Chen, K.; Zhu, Y.; Xiao, X. *Electrochim. Acta* **2016**, *193*, 32.
- [62] Chen, T. Y.; Huang, Y. J.; Li, C. T.; Kung, C. W.; Vittal, R.; Ho, K. C. *Nano Energy* **2017**, *32*, 19.
- [63] Huang, Z.; Zhang, Z.; Qi, X.; Ren, X.; Xu, G.; Wan, P. *Nanoscale* **2016**, *8* (27), 13273.
- [64] Xu, M.; Song, Y.; Ye, Y.; Gong, C.; Shen, Y.; Wang, L. *Sens. Actuators B* **2017**, *252*, 1187.
- [65] Zhang, Y.; Hu, Z.; Liang, Y.; Yang, Y.; An, N.; Li, Z. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (29), 15057.
- [66] Afkhami, A.; Madrakian, T.; Karimi, Z. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *144* (1–2), 427.
- [67] Matatov-Meytal, Y. *Appl. Catal. B* **2003**, *45* (2), 127.