



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202102033

中图分类号 X832

文献标识码 A

张浩, 曾瑜昕, 崔骏, 等. 运用 BDD 电极优化废水中氨氮的直接电化学检测方法[J]. 环境工程学报, 2021, 15(12): 4067-4076.

ZHANG Hao, ZENG Yuxin, CUI Jun, et al. Direct electrochemical detection of ammonia in wastewater using boron-doped diamond (BDD) electrode[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(12): 4067-4076.

## 运用 BDD 电极优化废水中氨氮的直接电化学检测方法

张浩<sup>1</sup>, 曾瑜昕<sup>1</sup>, 崔骏<sup>2</sup>, 裴元生<sup>1,✉</sup>

1. 北京师范大学环境学院, 北京 100875

2. 中国环境科学研究院, 北京 100012

第一作者: 张浩(1995—), 男, 博士研究生。研究方向: 环境监测与分析。E-mail: 202031180049@mail.bnu.edu.cn

✉通信作者: 裴元生(1967—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制。E-mail: yspei@bnu.edu.cn

**摘 要** 针对高氨氮条件下离子选择电极稳定性差的问题, 筛选了 3 种市售硼掺杂金刚石(BDD)电极, 以探究直接电化学检测氨氮的可行性。采用极化曲线法测试了 3 种 BDD 电极的析氧、析氢和析氯电位, 以获得最佳电势窗口。采用循环伏安法研究了氨氮在 3 种 BDD 电极上的氧化还原行为, 在 1.6 V 处发现了明显的氨氮氧化峰, 可为氨氮直接检测提供定性依据。通过控制变量法优化了方波伏安法(SWV)和差分脉冲伏安法两种扫描方式的测试参数。结果表明, SWV 响应电流更高。最佳测试参数为: 方波频率 10 Hz, 阶跃电位 2 mV, 脉冲幅度 50 mV。在最佳条件下, 当氨氮浓度为 1~18 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 发现两段线性范围, 最低检测限为 0.283 mmol·L<sup>-1</sup>。本研究建立的测试方法响应时间短、线性范围宽、稳定性强, 并成功应用于垃圾渗滤液中氨氮的测定。

**关键词** 硼掺杂金刚石电极; 氨氮; 方波伏安法; 差分脉冲伏安法

氨氮是城市生活污水和工业废水中常见的污染物, 主要以游离氨(NH<sub>3</sub>)或铵离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)的形式存在于水体中<sup>[1]</sup>。氨氮的过度排放是造成水体富营养化重要原因<sup>[2]</sup>。我国已将氨氮列入规划减排项目, 故监测水中的氨氮具有重要意义。目前, 氨氮的监测方法主要有纳氏试剂分光光度法、滴定法、离子色谱法、离子选择性电极等。但上述方法存在易受环境干扰、仪器价格昂贵和操作复杂等缺点<sup>[3]</sup>。而电化学方法因其仪器设备简单、耗费低、快速且灵敏度高等优点能有效克服这些缺陷<sup>[4]</sup>。

由于氨氮具有过高的氧化电位(1.6 V), 难以进行直接电化学检测<sup>[5]</sup>。故在实际应用中, 常用于水中氨氮检测的选择电极有氨气敏电极和铵离子选择电极。氨气敏电极利用强碱使水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 转化为 NH<sub>3</sub> 扩散至电极内充液中, 再利用 pH 电极间接指示 NH<sub>3</sub> 水解导致 OH<sup>-</sup> 的变化, 从而建立氨氮浓度与 pH 之间的函数关系。铵离子选择电极则利用选择性透过膜测定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 引起的电位变化, 采用能斯特方程建立 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] 与电位间的函数关系。然而, 离子选择性电极存在机械性能弱、内充液泄漏和易受环境干扰等问题<sup>[5]</sup>。氨气敏电极测定时易受到水中杂质的干扰, 铵离子选择电极容易受到水中

收稿日期: 2021-02-04; 录用日期: 2021-07-05

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07109)

钾离子和有机成分的干扰,在实际应用中误差较大<sup>[6]</sup>。ZHOU等<sup>[7]</sup>比较了电极法、纳氏试剂分光光度法和水杨酸法测定氨氮的精确度差异,发现电极法在含盐量高的水中测定误差明显增加。直接电化学法可实现氨氮的直接氧化,无需电子介体,可简化电极制备,极大地提高氨氮的检测精度。ZHANG等<sup>[1]</sup>制备了一种纳米修饰石墨空心球修饰电极,具有优异的吸附和催化氨的能力,实现了氨氮的灵敏快速检测。

BDD电极采用硼掺杂金刚石作为电极修饰材料,具有宽电化学窗口、极低背景电流、高化学稳定性和低吸附特性等优良性能,故其在毛细管电泳检测、生物传感器、痕量物质检测及COD检测应用方面相较于常规电极有明显优势<sup>[8]</sup>。AGNIESZKA等<sup>[9]</sup>采用BDD电极在浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaClO}_4$ 电解质中实现了氨氮的直接电化学氧化,在 $1.6\text{ V}$ 处发现了明显的氨氮氧化峰。基于此,本研究筛选了3种市售BDD电极进行性能测试,分析了氨氮在BDD电极上的电化学行为,探究扫描方式、线性范围、检测限、稳定性和抗干扰性等电极参数,以期建立一种直接电化学氨氮检测方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氯化铵、乙酸(36%)、硫酸( $\rho=18.4\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )购自北京化工厂。无水乙醇、乙酸钠、氯化钠、氯化钾、铁氰化钾、亚铁氰化钾和氢氧化钠均购自西陇科学股份有限公司。所有药品及化学试剂均为分析纯。实验用水为去离子水( $R>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , Milli-Q纯水仪制备)。

铂片电极( $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ )和 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 电极从上海永荣仪器仪表有限公司购得;电化学工作站(Autolab, PGSTAT204)由瑞士万通公司生产;pH计(PHSJ-4F)由上海雷磁有限公司生产;紫外分光光度计(Hach DR6000)由哈希公司生产;电子天平(AUW320)购自日本岛津公司;磁力搅拌器(85-2)购自上海司乐科技有限公司。3种BDD电极分别命名为BDD1、BDD2和BDD3,基本信息如表1。采用Raman光谱对沉积的金刚石薄膜进行表征。

表1 3种市售BDD电极的基本信息

Table 1 Basic information of three commercially available BDD electrodes

| 电极编号  | 厂家        | 基体材料 | 规格/mm                     | 表面积/ $\text{cm}^2$ | 硼掺杂水平/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 单价/元  |
|-------|-----------|------|---------------------------|--------------------|----------------------------------------|-------|
| BDD 1 | 湖南新峰      | 单晶硅  | $30\times 20\times 0.625$ | 12.00              | 750                                    | 1 500 |
| BDD 2 | 湖南新峰      | 多晶硅  | $45\times 35\times 3$     | 31.50              | 750                                    | 1 000 |
| BDD 3 | 瑞士Neocoat | 多晶硅  | $50\times 25\times 3$     | 25.00              | 700                                    | 8 000 |

### 1.2 电极性能测试曲线

1) 循环伏安(CV)曲线。CV测试在浓度为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (含 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$ )中进行,以铂片(Pt)电极为对电极, $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 为参比电极(提供固定的参照电压),BDD电极为工作电极。测试过程在 $250\text{ mL}$ 电解池中进行,电位扫描区间为 $-0.8\sim 0.8\text{ V}$ ,扫描速率( $\nu$ )分别为 $10$ 、 $20$ 、 $50$ 、 $80$ 、 $120$ 、 $150$ 、 $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2) 极化曲线。采用线性伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)测试BDD电极的电势窗口大小。析氢极化曲线在浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液中进行测试,扫描范围为 $-1.6\sim -0.8\text{ V}$ , $\nu$ 为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中测试析氧极化曲线,扫描范围为 $0.2\sim 2.0\text{ V}$ , $\nu$ 为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。析氯极化曲线的测定在饱和 $\text{NaCl}$ 中测定,扫描范围为 $1.0\sim 2.0\text{ V}$ , $\nu$ 为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

### 1.3 BDD电极对氨氮的测定

1) 利用方波伏安法(square wave voltammetry, SWV)检测氨氮。将预处理好的BDD电极置于

$[\text{NH}_4^+]$  为  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的高氯酸钠溶液 (高氯酸钠浓度为  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中, 以 Pt 电极为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 进行 SWV 扫描。仪器条件: 起始电位  $0 \text{ V}$ , 终止电位  $2.5 \text{ V}$ , 频率 ( $f$ )  $50 \text{ Hz}$ ; 振幅 ( $a$ )  $50 \text{ mV}$ ; 电位增量 ( $\Delta E_s$ )  $3 \text{ mV}$ 。

2) 利用差分脉冲伏安法 (differential pulse voltammetry, DPV) 检测氨氮。将预处理好的 BDD 电极置于  $[\text{NH}_4^+]$  为  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的高氯酸钠溶液 (高氯酸钠浓度为  $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中, 以 Pt 电极为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 将仪器扫描方式调节为 DPV 扫描。仪器条件: 起始电位为  $0 \text{ V}$ , 终止电位为  $2.5 \text{ V}$ ,  $a$  为  $50 \text{ mV}$ ,  $v$  为  $7.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 调制时间 ( $t$ ) 为  $5 \text{ ms}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极性能的评价

#### 2.1.1 电活性面积的测定

不同扫描速率下, 3 种 BDD 电极的 CV 曲线中均出现 1 对明显的  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  氧化还原峰 (如图 1 (a)~(c) 所示)。结合 CV 测试结果, 采用 Randles-Sevcik 方程 (式 (1)) 对 3 种 BDD 电极有效表面积进行计算<sup>[10]</sup>。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 An \sqrt{D\nu} C \quad (1)$$

式中:  $n$  为氧化还原对的半反应中存在的电子数,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  的  $n$  为 1;  $\nu$  为电压扫描速率,  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $A$  是工作电极的有效面积,  $\text{cm}^2$ ;  $D$  为  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  的扩散系数,  $D$  通常为  $6.057 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ );  $C$  为  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  的浓度,  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $I_p$  为  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  的氧化还原峰电流值,  $\text{A}$ 。

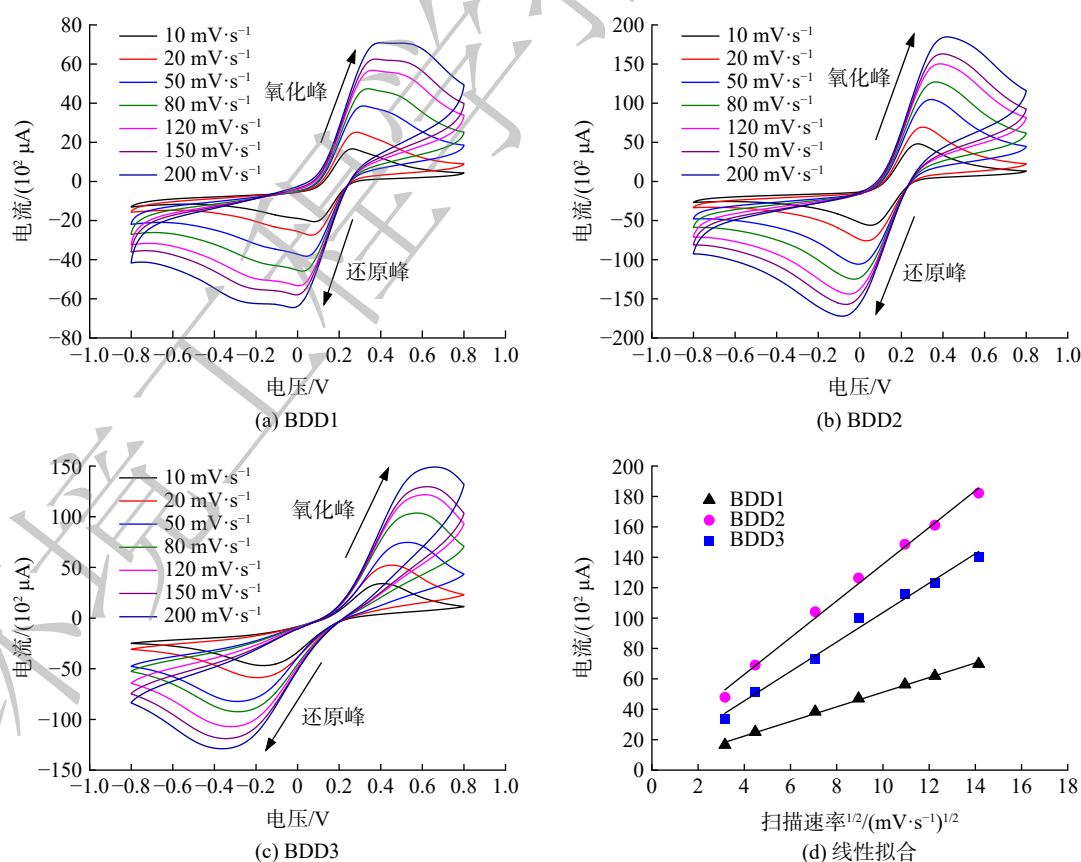


图 1 3 种 BDD 电极的 CV 曲线及其线性拟合

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves of the three BDD electrodes

将公式(1)简化可得到 $I_p = 3.310 \times 10^{-3} A v^{1/2}$ ,  $I_p$ 与 $v^{1/2}$ 成正比。对不同 $v$ 下峰电流作图拟合得到线性回归方程(图1(d)), 根据回归方程的斜率得出3种BDD电极的有效表面积分别为 $14.52 \text{ cm}^2$ (BDD1)、 $36.55 \text{ cm}^2$ (BDD2)和 $29.24 \text{ cm}^2$ (BDD3)。电极的有效表面积要比实际的表面积大, 主要归因于BDD电极表面沉积了大量的金刚石颗粒<sup>[11]</sup>。

### 2.1.2 电极的电势窗口

电极的电势窗口对其电分析应用具有重要影响, 电极材料析氢或者析氧都会对被分析物质产生不利影响。BDD电极较宽的电势窗口主要与金刚石表面惰性有关, 其表面主要由 $\text{sp}^3$ 结构的碳原子组成, 在水中反应中间体的吸附能力较弱<sup>[12]</sup>。同时, BDD电极生产过程中硼掺杂水平和工艺条件也会对电极表面金刚石的纯度产生影响, 进而影响BDD电极的电势窗口<sup>[13]</sup>。如图2(a)~(c)可知, 3种BDD电极的析氧、析氢和析氯电位的大小排序均为:  $\text{BDD3} > \text{BDD2} > \text{BDD1}$ 。这表明BDD3的电势窗口最宽。析氧电位越高, 电极的氧化效率越高, 且有助于氨氮的直接氧化。析氯电位可较好地反映电极的催化性能, 但在电分析过程中析氯电位过低对氧化电位较高物质的检测存在干扰。 $\text{Cl}^-$ 在水中析出过程主要为 $\text{Cl}^-$ 氧化生成氯气从电极表面溢出, 当电极表面存在大量氯气时会干扰检测物在电极表面的吸附过程, 从而降低灵敏度<sup>[5]</sup>。垃圾渗滤液、制碱废水和炼化废水等高盐废水的 $\text{Cl}^-$ 含量通常较高。因此, 在选择高盐废水检测电极时, 较高的析氯电位可有效地降低背景电流, 提升检测限。同时, 3种BDD电极的背景电流值为 $-6 \times 10^{-6} \sim -6 \times 10^{-5} \text{ A}$ , 且没有检测到其他氧化还原峰, 其较低的背景电流可提高检测的灵敏度。

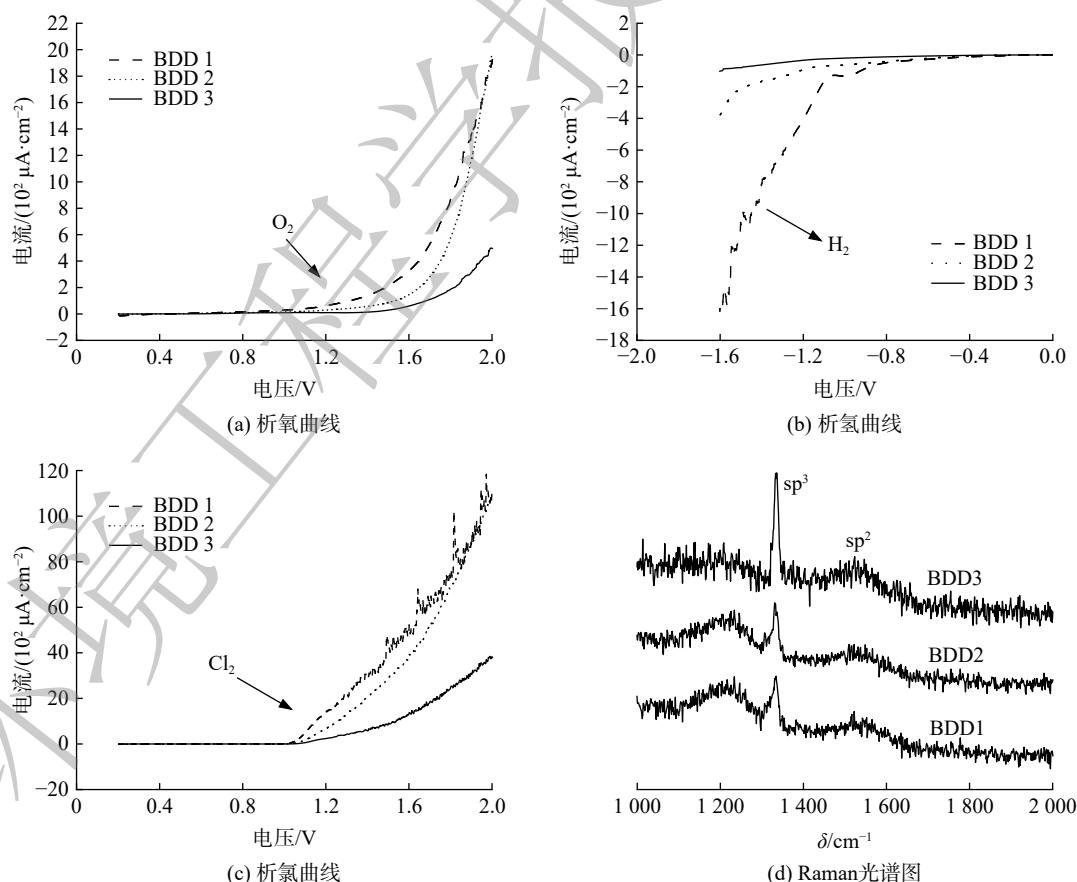


图2 3种不同BDD电极的极化曲线和Raman光谱图

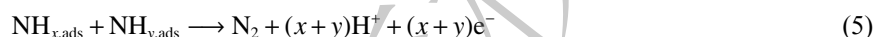
Fig. 2 Polarization curve curves and Raman spectra of the three BDD electrodes

### 2.1.3 Raman 光谱分析

Raman 光谱可鉴别 BDD 电极中的金刚石相 (图 2(d))。所有 BDD 电极在  $1\,332\text{ cm}^{-1}$  处均出现尖锐的  $\text{sp}^3$  金刚石相, 与标准值相同<sup>[14]</sup>。同时, 在  $1\,556\text{ cm}^{-1}$  处出现微弱的  $\text{sp}^2$  石墨峰, 表明 BDD 电极中非金刚石含量非常少。BDD3 电极的  $\text{sp}^3$  杂化碳 (金刚石相) 与  $\text{sp}^2$  杂化碳 (石墨相) 比值明显高于 BDD1 和 BDD2, 表明 BDD3 的金刚石薄膜品质最高。

### 2.2 定性定量检测的依据

氨氮在高氯酸钠溶液中的氧化产物主要是气态的氮气, 而硝态氮极少<sup>[9]</sup>。在碱性溶液中, 氨氮的氧化反应式为式 (2)~(6)<sup>[1]</sup>。



当溶液中只存在高氯酸钠时, 3 种 BDD 电极的 CV 曲线均为平滑曲线, 并无明显的氧化还原峰 (图 3(a))。当扫描电位超出  $1.5\text{ V}$  时, 3 种 BDD 电极的 CV 曲线电流强度都升高。这与电极表面发生析氧或析氯极化反应有关。当加入氨氮后, 3 种电极的 CV 曲线的充电电流明显增加, 表明电极表面发生了氨氮氧化 (图 3(b))。同时, BDD3 电极的 CV 曲线在  $1.6\text{ V}$  处出现了明显的氨氮氧化峰, 可作为氨氮测定的定性依据。BDD3 具有高的电活性面积、最佳的电势窗口和金刚石薄膜质量, 使其具有最佳氨氮氧化性能。

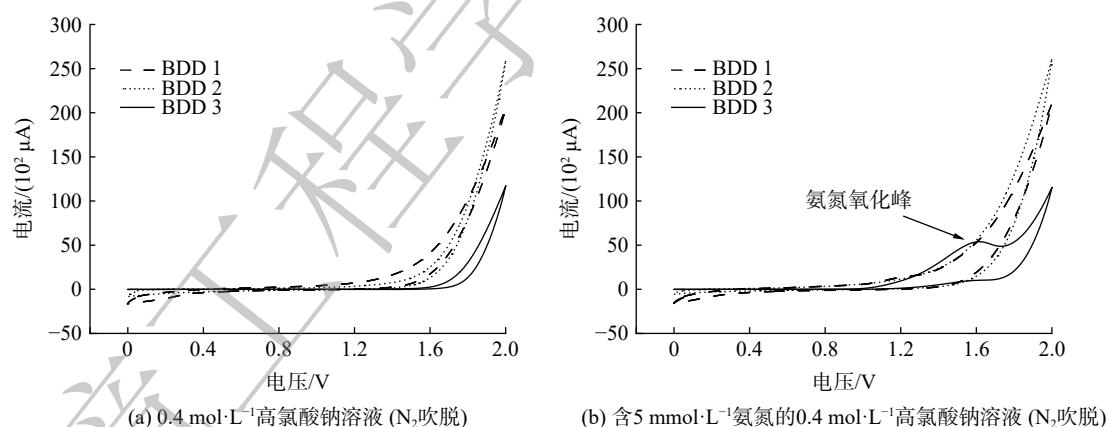


图 3 不同高氯酸钠溶液中 3 种 BDD 电极的 CV 曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of the three BDD electrodes in different  $\text{HClO}_4$  solutions

随着氨氮浓度的增大, 氨氮氧化峰电流逐渐增加 (图 4(a))。氨氮浓度与氧化峰电流强度具有良好的线性关系 ( $R^2=0.998$ ), 表明 BDD3 具有检测氨氮浓度的潜力 (图 4(c))。控制氨氮浓度为  $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  不变, 随着  $\nu$  的增加 ( $25\sim 200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), 氨氮氧化峰电流值逐渐升高 (图 4(b))。氧化峰电流与  $\sqrt{\nu}$  具有良好的线性响应关系 ( $R^2=0.992$ ), 表明氨氮在 BDD3 电极表面反应主要受扩散控制 (图 4(d))。

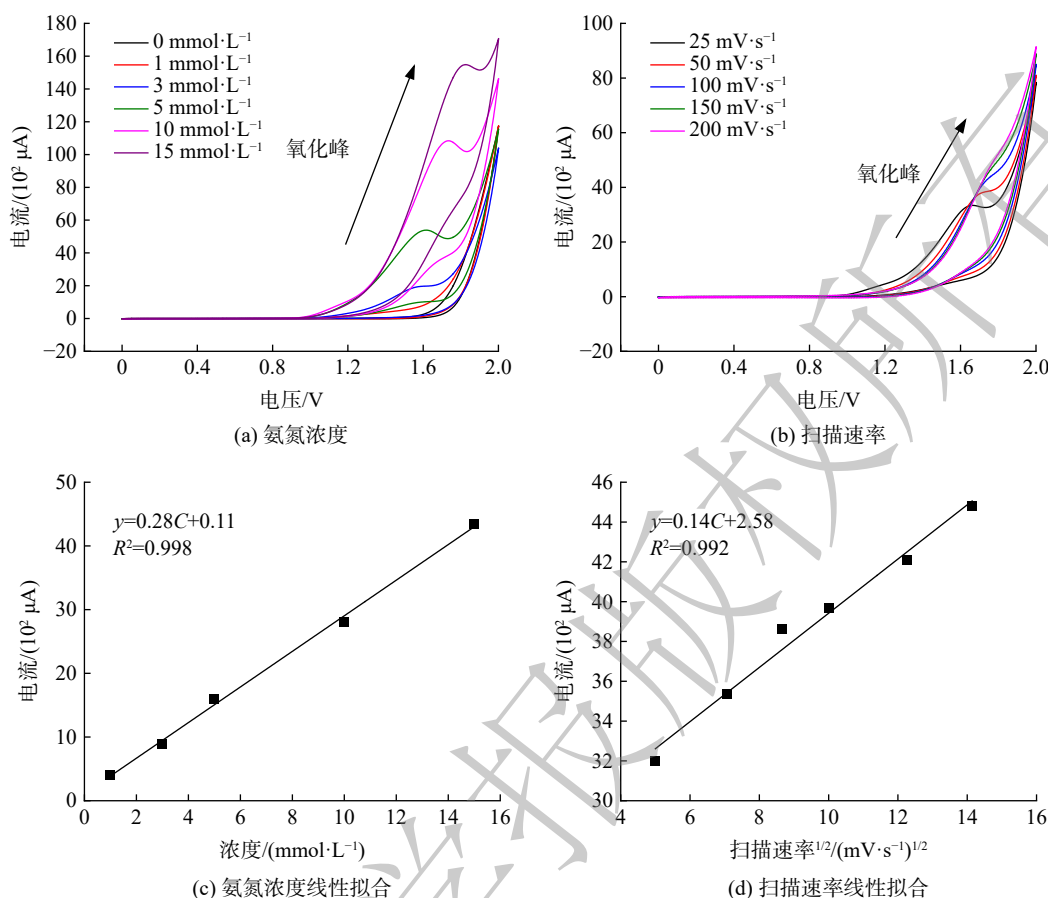


图4 不同氨氮浓度和扫描速率下BDD3的CV曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of the BDD3 at different ammonia-nitrogen concentrations and scanning rates

## 2.3 测试条件的优化

### 2.3.1 SWV 测试条件的优化

控制氨氮浓度不变 ( $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 改变 SWV 的参数, 从而确定最佳测试条件。结果表明, 当阶跃电位 ( $\Delta E_s$ ) 为  $2 \text{ mV}$ , 脉冲幅度 ( $a$ ) 为  $50 \text{ mV}$ , 峰电流在方波频率 ( $f$ ) 为  $10 \text{ Hz}$  达到最大 (图 5(a))。随着方波频率的增加, 扫描时间减小, 扫描速率变快, 从而使得峰电流减弱<sup>[15]</sup>。当  $\Delta E_s$  小于  $2 \text{ mV}$  时, 峰电流随  $\Delta E_s$  增加而增大; 当  $\Delta E_s$  大于  $2 \text{ mV}$  时, 峰电流随  $\Delta E_s$  增加而减小 (图 5(b))。当  $a$  小于  $50 \text{ mV}$  时, 随着  $a$  增大, 峰电流增大; 当大于  $50 \text{ mV}$  时, 随着  $a$  增大, 峰电流减小 (图 5(c))。

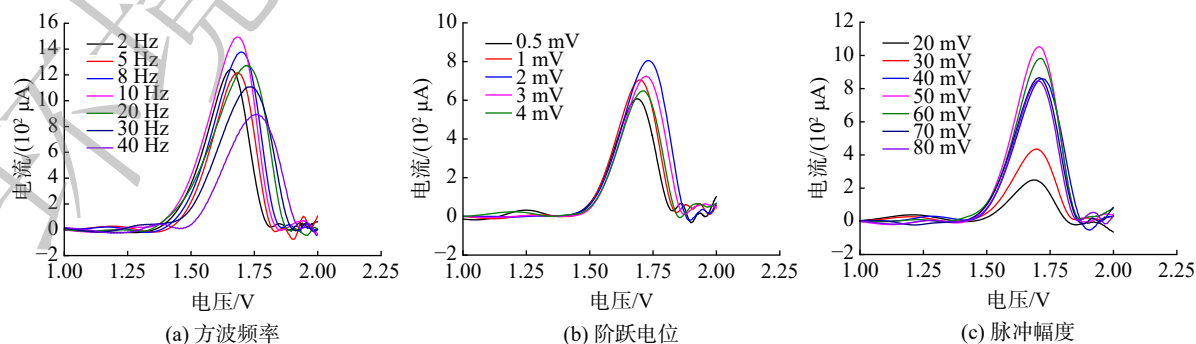


图5 SWV 测试参数对氨氮氧化峰电流的影响

Fig. 5 Effects of SWV test parameters on the peak currents of ammonia-nitrogen oxidation

因此, 优化后的 SWV 测试参数为:  $f=10\text{ Hz}$ ,  $\Delta E_s=2\text{ mV}$ ,  $a=50\text{ mV}$ 。

### 2.3.2 DPV 测试条件的优化

在氨氮浓度为  $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 对 DPV 参数进行优化。控制阶跃电位 ( $\Delta E_s$ ) 为  $3\text{ mV}$ , 调制时间 ( $t$ ) 保持  $30\text{ ms}$  不变, 当脉冲幅度 ( $a$ ) 为  $120\text{ mV}$ , 峰电流最大 (图 6(a))。当  $\Delta E_s$  小于  $3\text{ mV}$  时, 随着  $\Delta E_s$  增加, 峰电流增加; 当  $\Delta E_s$  大于  $3\text{ mV}$  时, 随着  $\Delta E_s$  增加, 峰电流减小 (图 6(b))。设置  $a=120\text{ mV}$ ,  $\Delta E_s=3\text{ mV}$ , 调制时间为  $30\text{ ms}$ , 此时氨氮的氧化峰电流取得最大值 (图 6(c))。随着调制时间的增加、扫描时间减少, 扫描速度增大、峰电流减弱。同时, 当调制时间减少时, 扫描曲线在  $1.2\text{ V}$  处出现明显的氧化峰, 表明氨氮在 BDD 电极表面发生不完全去质子的副反应。因此, 优化后的 DPV 测试参数为:  $a=120\text{ mV}$ ,  $\Delta E_s=3\text{ mV}$ ,  $t=30\text{ ms}$ 。

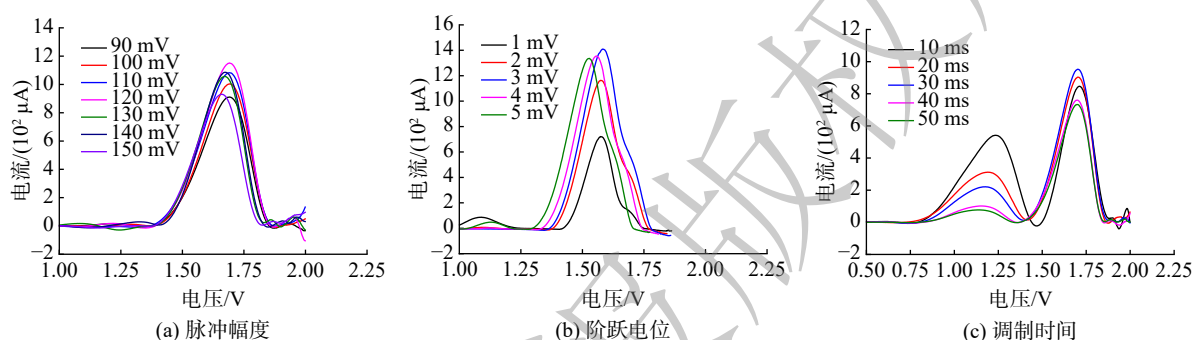


图 6 DPV 测试参数对氨氮氧化峰电流的影响

Fig. 6 Effects of DPV test parameters on the peak currents of ammonia-nitrogen oxidation

### 2.3.3 SWV 和 DPV 测试比较

通过对 2 种不同的伏安扫描方法 (SWV 和 DPV) 进行优化, 得到 2 种扫描方法的最佳参数, 并进行了比较研究, 结果如图 7。当氨氮浓度为  $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, SWV 方法下获得的氨氮氧化峰电流强度更大, 因此, 在后期的检测实验中, 选择 SWV 作为最佳的伏安扫描方式。

### 2.4 线性范围及检测限

通过探究不同氨氮浓度下 SWV 曲线氧化峰电流强度的变化, 可探讨 BDD 电极直接测定氨氮的可能性。随着氨氮浓度的增加, 氨氮的氧化峰电流随之逐渐增加 (图 8(a) 和 (b))。在氨氮浓度为  $1\sim 20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 共发现 2 个线性区间:  $1\sim 6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $6\sim 18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。且在不同的线性区间内, 线性曲线的斜率, 也就是检测方法的灵敏度也不同。在高浓度线性区间里, 斜率明显减小, 表明电极灵敏度下降。这是由于在较高浓度条件下, 氨氮在电极表面的氧化速率明显下降。氨氮氧化峰电位也随着氨氮浓度的增加出现朝正电位方向的轻微移动, 表明电极的极化程度增加 (图 8(a))。

对上述线性区间进行拟合 (图 8(c) 和 (d))。在氨氮浓度为  $1\sim 6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 拟合的线性方程为:  $I_p = 2.61C + 0.22$ ,  $R^2=0.990$ , 检测限为  $0.283\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在氨氮浓度为  $6\sim 18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 线性拟合方程为:  $I_p = 0.94C + 9.24$ ,  $R^2=0.978$ , 检测限为  $0.711\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在不同的线性区间内, 氨氮的氧化峰电流与氨氮浓度均具有良好的线性关系, 表明电极具有用于实际水样检测的潜力。

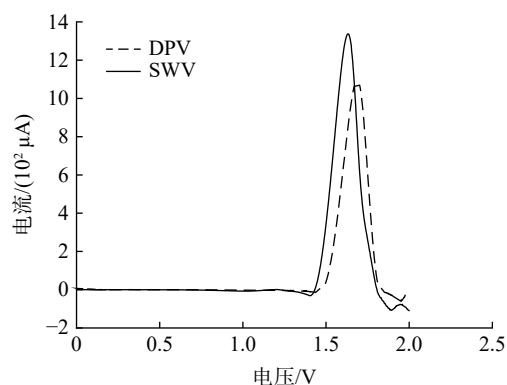


图 7 不同扫描方式对氨氮氧化峰电流的影响

Fig. 7 Effects of different scanning modes on the peak currents of ammonia-nitrogen oxidation

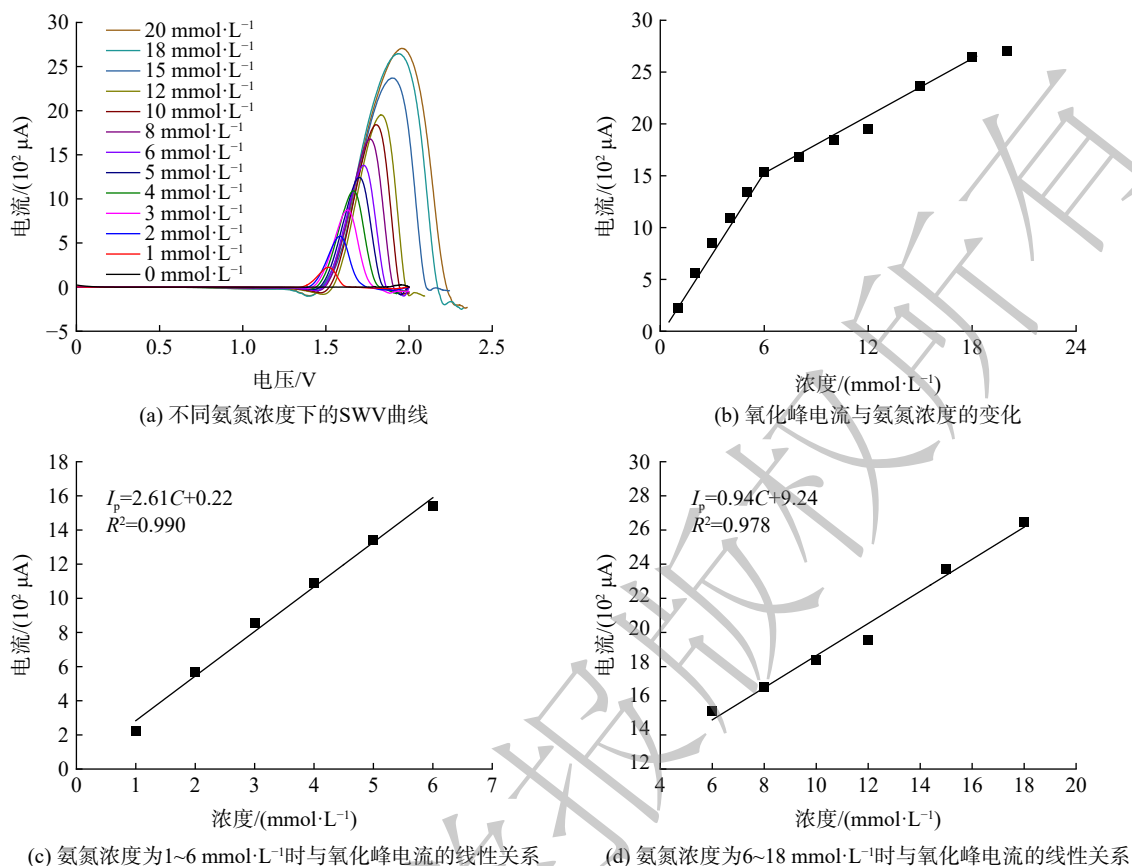


图8 不同氨氮浓度下氧化峰电流的变化

Fig. 8 Changes of oxidation peak currents at different ammonia-nitrogen concentrations

## 2.5 电极的吸附性、稳定性和抗干扰性

BDD电极表面具有致密的金刚石薄膜，其结构紧密，可有效避免电极表面因吸附而发生“中毒”现象<sup>[8]</sup>。将BDD3置于氨氮浓度为10 mmol·L<sup>-1</sup>的NaClO<sub>4</sub>溶液(浓度为0.4 mol·L<sup>-1</sup>)中进行氨氮检测，控制电极的吸附时间分别为30、60、90、120、150、180和210 s。如图9(a)所示，氧化峰电流的变化非常小，说明BDD3对氨氮的吸附性极低。BDD电极的这一特点可减少电极的预处理和清洁成本，有利于其应用于电化学分析。

将BDD3置于氨氮浓度为10 mmol·L<sup>-1</sup>的NaClO<sub>4</sub>溶液(浓度为0.4 mol·L<sup>-1</sup>)中重复测量6次，以考察电极的稳定性。每次测量完成后仅用去离子水对BDD电极表面进行简单冲洗。图9(b)记录了

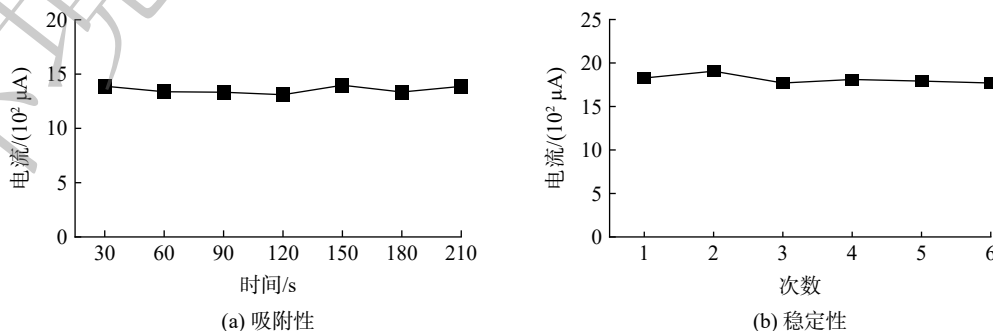


图9 BDD电极的吸附性和稳定性

Fig. 9 Adsorption characteristics and stability of the BDD electrode

6 次测定的氧化峰电流，其相对标准偏差为 2.1%。这说明电极的稳定性好，检测结果重复性强。

干扰实验考察了实际水样中常见离子对氨氮的测定影响。将浓度为 10 mmol·L<sup>-1</sup> 的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 及浓度为 5 mmol·L<sup>-1</sup> 的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 分别加入到含有 10 mmol·L<sup>-1</sup> 氨氮的 NaClO<sub>4</sub> 溶液 (浓度为 0.4 mol·L<sup>-1</sup>) 中。结果表明：SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的影响最小，电流峰值分别只下降了 1.4% 和 1.7%；K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的影响次之，电流峰值均下降了 9.7%；NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 具有对氨氮氧化峰电流有较强的抑制作用，电流峰值下降了 16%；与此同时，CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对氨氮氧化峰电流有一定的促进作用，氨氮的氧化峰电流值增加 56%，且氧化峰电位从 1.66 V 增加至 1.82 V，表明 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 会导致电极极化现象加强。另外，CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对测试体系的 pH 影响明显，加入 5 mmol·L<sup>-1</sup> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 后，测试体系的 pH 由 7.75 增至 10.80。KAPALKKA 等<sup>[9]</sup> 发现，pH 的升高加速了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 向 NH<sub>3</sub> 的转化，进而增加了氧化峰电流。因此，在实际测定时要优先考虑 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的影响。

2.6 对实际样品的检测

在最佳实验条件下，采用该电极测定了实际垃圾渗滤液样品。实际样品取自天津某垃圾填埋场地，具有较高的盐度 (TDS=89.3 g·L<sup>-1</sup>)，氯离子质量浓度达到 4 849 mg·L<sup>-1</sup>。沈丽丽等<sup>[16]</sup> 发现，当 Cl<sup>-</sup> 的质量浓度达到 4 000 mg·L<sup>-1</sup> 时，纳氏试剂分光光度法的相对误差达到 80.2%。另外，污水中含氮有机物容易与自由氯反应生成有机氯胺，并进一步与纳氏试剂的显色剂 K<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> 反应生成乳白色悬浊液，从而干扰正常显色<sup>[17]</sup>。因此，在测定前，先将样品过 0.44 μm 滤膜，取 50 mL 过滤后水样加入 2.819 g 高氯酸钠配制成待测液进行测定，再分别加入不同量的氨氮标准溶液测定回收率，结果如表 2 所示。加标回收率为 95.5%~105.73%，相对标准偏差 (RSD) 小于 5%。这表明本测试方法具有一定的准确性。用标准加入法测定的垃圾渗滤液样品中氨氮浓度为 8.38 mmol·L<sup>-1</sup>，用分光光度法测定值为 8.29 mmol·L<sup>-1</sup>，说明 2 种方法的测定结果基本一致。考虑到 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的潜在干扰作用，测定了加入 5 mmol·L<sup>-1</sup> CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 前后实际样品体系的 pH 分别为 8.26 和 8.51。垃圾渗滤液中含有大量腐殖质，具有 pH 缓冲作用，有效地抵消了 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的影响<sup>[18]</sup>。

3 结论

- 1) 采用 CV 和极化曲线表征 3 种市售 BDD 电极性能后发现，BDD3 具有最大析氧电位、析氯电位和析氢电位，具有最宽的电势窗口，在 1.6 V 处有明显的氨氮氧化峰，适用于氨氮的直接检测。
- 2) 通过扫描方式优选，确定了运用方波伏安法检测水样中氨氮的最佳测试参数：方波频率 10 Hz，阶跃电位 2 mV，脉冲幅度 50 mV。当氨氮浓度为 1~18 mmol·L<sup>-1</sup> 时，共发现 2 段线性范围，最低检测限为 0.283 mmol·L<sup>-1</sup>。
- 3) BDD 电极可有效抵御水中常见离子的干扰。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对氨氮氧化峰电流有较强的抑制作用，而 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 通过对水样 pH 的调节作用，对氨氮氧化峰电流有一定的促进作用。
- 4) 将 BDD3 应用于实际垃圾渗滤液的直接电化学检测，加标回收率为 95.5%~105.73%，RSD 小于 5%，表明该方法具备实检能力，可为氨氮的长期在线监测提供参考。

表 2 对氨氮实际样品（垃圾渗滤液）检测结果  
Table 2 Determination of ammonia- nitrogen concentrations in real samples (landfill leachate)

| 加标量/<br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) | 检测值/<br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) | 回收率/%     | RSD/% |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------|-------|
| 0                               | 8.38                            | —         | —     |
| 10                              | 18.17±0.24                      | 97.90±2.4 | 1.3   |
| 15                              | 23.37±0.87                      | 99.93±5.8 | 3.7   |

## 参考文献

- [1] ZHANG H, WANG Y, ZHANG B, et al. Construction of ultrasensitive ammonia sensor using ultrafine Ir decorated hollow graphene nanospheres[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 304: 109-117.
- [2] 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 等. 磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮[J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1913-1922.
- [3] 王晨, 姜姗, 海燕, 等. 氨氮监测分析方法研究进展[J]. *资源节约与环保*, 2015, 11(10): 50-55.
- [4] DILIMON V S, NARAYANAN N S V, SAMPATH S. Electrochemical reduction of oxygen on gold and boron-doped diamond electrodes in ambient temperature, molten acetamide-urea-ammonium nitrate eutectic melt[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(20): 5930-5937.
- [5] MICHELS N L, KAPA A, ABD-EL-LATIF A A, et al. Enhanced ammonia oxidation on BDD induced by inhibition of oxygen evolution reaction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(9): 1199-1202.
- [6] LI D, XU X, LI Z, et al. Detection methods of ammonia nitrogen in water: A review[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 127: 115890.
- [7] 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.
- [8] 高成耀, 常明, 李晓伟, 等. 硼掺杂金刚石电极及其电分析应用[J]. *化学进展*, 2011, 23(5): 951-962.
- [9] AGNIESZKA K K, LISA J, ÁNGELA A, et al. Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(12): 1714-1717.
- [10] GABRIELE P, ALESSANDRA A, EUGENIO G, et al. Electrodeposition of cobalt thin films and nanowires from ethylene glycol-based solution[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 103: 31-36.
- [11] ZHAO Y, YUAN F, QUAN X, et al. An electrochemical sensor for selective determination of sulfamethoxazole in surface water using a molecularly imprinted polymer modified BDD electrode[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(6): 2693-2698.
- [12] EISELE A P P, VALEZI C F, SARTORI E R O. Exploiting the high oxidation potential of carisoprodol on a boron-doped diamond electrode: an improved method for its simultaneous determination with acetaminophen and caffeine[J]. *The Analyst*, 2017, 142(18): 45-51.
- [13] MATSUSHIMA J T, SILVA W M, AZEVEDO A F, et al. The influence of boron content on electroanalytical detection of nitrate using BDD electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(3): 757-762.
- [14] 高成耀, 佟建华, 边超, 等. 掺硼金刚石薄膜电极分析检测痕量镉、铅、铜、汞[J]. *新型炭材料*, 2017, 32(3): 277-283.
- [15] 张克东, 豆俊峰, 丁爱中, 等. 基于方波溶出伏安法的电化学传感器检测水体中痕量铅[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(8): 2973-2978.
- [16] 沈丽丽, 青华. 水中氯离子对氨氮测定的影响及消除[J]. *干旱环境监测*, 2009, 23(1): 59-60.
- [17] DEMUTHKAYA L N, KALINICHENKO I E. Interaction of aliphatic polyamines with Nessler reagent[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 61(11): 1063-1066.
- [18] KEYIKOGLU R, KARATAS O, REZANIA H, et al. A review on treatment of membrane concentrates generated from landfill leachate treatment processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118182.

(责任编辑: 靳炜)

## Direct electrochemical detection of ammonia in wastewater using boron-doped diamond (BDD) electrode

ZHANG Hao<sup>1</sup>, ZENG Yuxin<sup>1</sup>, CUI Jun<sup>2</sup>, PEI Yuansheng<sup>1,\*</sup>

1. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

\*Corresponding author, E-mail: yspei@bnu.edu.cn

**Abstract** To address the challenges of poor stability of ion-selective electrode under high ammonium condition, three commercial boron-doped diamond (BDD) electrodes were used for the direct electrochemical detection of ammonia-nitrogen to evaluate the feasibility. The best potential window among three BDD electrodes was obtained through measuring the oxygen, hydrogen, and chlorine evolution potentials by the polarization curve method. A clear ammonia-nitrogen oxidation peak was detected at 1.6 V, which could be used as the qualitative basis for direct measurement of ammonia-nitrogen. The parameters of square wave voltammetry (SWV) and differential pulse voltammetry were optimized by the variable control method. The results showed that SWV had a larger response current than DPV and that the optimal parameters of SWV are square wave frequency at 10 Hz, step potential of 2 mV, and pulse amplitude of 50 mV. Two linear ranges were found with the ammonia-nitrogen in the range of 1~18 mmol·L<sup>-1</sup> under the optimized conditions, and the minimum detection limit was 0.283 mmol·L<sup>-1</sup>. The advantages of this method included short response time, wide linear range and strong stability. Also, this method has been successfully applied to determine the ammonia-nitrogen in landfill leachate.

**Keywords** boron-doped diamond electrode; ammonia-nitrogen; square wave voltammetry; differential pulse voltammetry