

文章编号: 1006-9941(2025)02-0148-08

## 基于羧基化多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极的叠氮酸气体检测

林俊池<sup>1</sup>, 霸书红<sup>1</sup>, 韩纪旻<sup>2</sup>, 杨利<sup>2,3</sup>

(1. 沈阳理工大学装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 北京理工大学爆炸科学与安全防护全国重点实验室, 北京 100081; 3. 北京理工大学重庆创新中心, 重庆 401120)

**摘要:** 为快速简便地检测叠氮酸气体, 基于电化学分析原理, 以丝网印刷电极为基体, 用羧基化多壁碳纳米管修饰, 制备叠氮酸原位检测电传感器。通过优化修饰液溶剂、检测底液 pH 值、扫描速度, 构建了叠氮酸电化学检测方法, 并对其形貌和性能表征。结果表明, 用羧基化多壁碳纳米管/冰醋酸修饰液制备叠氮酸原位检测电传感器为微电极, 其响应电流较未修饰电极高约 121%, 在底液 pH 7.5 时检测灵敏度高, 扫描速度的平方根与氧化峰电流呈线性关系,  $N_3^-$  电化学氧化是扩散控制过程, 具有良好的选择性、稳定性及重现性。利用差分脉冲伏安法在  $N_3^-$  浓度为  $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内检测, 检测限为  $10.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 通过实际合成  $\text{HN}_3$  气体在线检测, 得出不同  $\text{NaN}_3$  原料含量在不同时间产生的  $\text{HN}_3$  气体浓度预测方程,  $\text{HN}_3$  的回收率为 96.8%~99.5%, 此外, 建立了合成  $\text{HN}_3$  气体的浓度与响应电流间的关系方程。

**关键词:** 叠氮酸气体( $\text{HN}_3$ ); 功能化丝网印刷电极; 电化学方法; 检测

中图分类号: TJ55; TQ560.7

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024257

### 0 引言

叠氮酸( $\text{HN}_3$ )是一种常见的火工药剂合成原料, 分子中含有叠氮离子( $N_3^-$ ), 常用于原位合成叠氮类起爆药<sup>[1-3]</sup>。一些叠氮类药剂在储存过程中, 因为周围酸碱度、温度或湿度变化, 易产生挥发性  $\text{HN}_3$  气体<sup>[4]</sup>。因  $\text{HN}_3$  具有毒性和易爆性, 取样检测过程危险, 检测仪器操作复杂且价格昂贵。因此, 创建一种快速、简便地  $\text{HN}_3$  在线检测方法, 对火工药剂的合成过程、储存环境安全的研究具有重大意义。

目前,  $N_3^-$  的检测方法较为成熟, 主要包括色谱法、分光光度法、荧光法、质谱法和电化学分析法<sup>[5-8]</sup>, 电化学分析法具有灵敏度高、快速检测和易在线检测等优

点<sup>[5-6]</sup>。A. Dalmia 等<sup>[7]</sup>利用铂电极和金电极检测  $N_3^-$ , Xu 等<sup>[8]</sup>利用  $N_3^-$  在高取向热解石墨上的电氧化实现灵敏检测  $N_3^-$ , Akane Suzuki 等<sup>[9]</sup>利用高掺硼金刚石电极直接检测叠氮化钠, 表现出高灵敏度。以上所述, 铂、金电极检测灵敏度偏低, 高掺硼金刚石和高取向热解石墨电极虽然具有高灵敏度, 但价格昂贵且不易制备, 此外, 传统三电极体系在使用前还需进行复杂预处理, 且不易携带。而丝网印刷电极(SPE)以轻小型电极片存在, 同时具备三电极, 常被修饰制备阴离子检测传感器, 具有成本低、稳定性好、携带方便、检测溶液所需量小和操作简单等优点<sup>[10-11]</sup>。Cui 等<sup>[12]</sup>将过氧化氢酶和酪氨酸酶固定在丝网印刷电极上, 利用叠氮化物对过氧化氢分解和邻苯二酚的酶消耗的抑制作用, 实现对叠氮化物含量的间接测定。为进一步提升传感器的检测灵敏度, 对 SPE 改性可实现直接检测叠氮化物。羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)因其比表面积大、活性位点丰富和导电性好, 被广泛用于 SPE 改性, 其多孔结构使电极更有利于吸附待测物质, 大量羧基基团更加有利于促进电子转移, 这为叠氮离子的快速氧化提供了条件。

为此, 研究采用 MWCNTs-COOH 修饰 SPE 工作

收稿日期: 2024-10-08; 修回日期: 2024-10-18

网络出版日期: 2024-11-15

作者简介: 林俊池(2001-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料检测技术研究。e-mail: 728785432@qq.com

通信联系人: 霸书红(1970-), 男, 教授, 主要从事新型含能材料设计与制备、特种效应弹药与智能化技术、数字火工系统及应用技术研究。e-mail: shuhongba@163.com

韩纪旻(1983-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料的合成、表征及检测技术研究。e-mail: hanjimin@bit.edu.cn

引用本文: 林俊池, 霸书红, 韩纪旻, 等. 基于羧基化多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极的叠氮酸气体检测[J]. 含能材料, 2025, 33(2):148-155.

LIN Jun-chi, BA Shu-hong, HAN Ji-min, et al. Detection of Hydrazoic Acid Gas by Carboxylated Multi-walled Carbon Nanotube Modified Screen Printed Electrode[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(2):148-155.

电极,制备叠氮酸原位检测电传感器,进行 $N_3^-$ 与 $HN_3$ 气体的电化学测试。有望实现高效、快速检测 $N_3^-$ ,进而实现 $HN_3$ 气体的快速在线检测,为叠氮类火工药剂合成工艺优化和安全生产等提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

叠氮化钠:AR,中国医药集团有限公司;硬脂酸:98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;羧基化多壁碳纳米管:>98%,杭州创试生物科技有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺:>99.9%,上海迈瑞尔生化科技有限公司;冰醋酸:AR,上海易恩化学技术有限公司;磷酸二氢钠:98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;磷酸氢二钠:99.8%,上海易恩化学技术有限公司。所有其他化学试剂均为分析试剂级,溶液均用去离子水配制,磷酸盐缓冲溶液(PBS)由磷酸二氢钠与磷酸氢二钠调配。

TE100 丝网印刷电极(工作直径 3 mm,面积 0.071 cm<sup>2</sup>)和电极线,台湾禅谱科技股份有限公司;分析天平,德国赛多利斯 Sartorius;CHI 620E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;SX811-MS 微量 pH 计,上海三信沛瑞仪器科技有限公司;S-4800 扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 羧基化多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极的制备

以 TE100 丝网印刷电极作为基体,结构如图 1,其中参比电极 RE 为银电极、工作电极 WE 和对电极 CE 均为碳电极。碳电极工作区的碳糊常含有有机溶剂、黏合剂和添加剂等,在修饰或测试前,须进行活化预处理<sup>[13-15]</sup>。

向 SPE 上滴加 100  $\mu$ L PBS(pH=7.5),在扫描范围 -0.5~1.5 V、扫描速度 100  $mV \cdot s^{-1}$ 、扫描段数 40 段条件下,进行循环伏安扫描,自然风干,完成 SPE 活化。

在功能化 SPE 研究中,常见的 MWCNTs-COOH

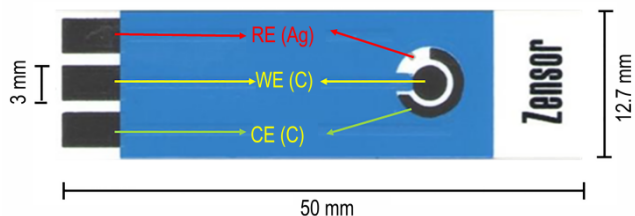


图 1 TE100 丝网印刷电极结构

Fig.1 TE100 screen printed electrode structure

分散剂为冰醋酸和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)<sup>[16-17]</sup>。因此,准确称取 2 mg 羧基化多壁碳纳米管,分别加入 1 mL 冰醋酸或 1 mL DMF,放入 100 W 超声波清洗器超声震荡 20 min,得到两组修饰液。利用移液枪将 2  $\mu$ L 修饰液分别滴涂到已活化 SPE 的工作电极上,自然干燥 2 h。2 种 MWCNTs-COOH/SPE 电传感器制备完成。

#### 1.2.2 MWCNTs-COOH/SPE 电传感器表征

形貌表征:采用扫描电子显微镜对 MWCNTs-COOH 修饰和未修饰的 SPE 进行表征,条件为:加速电压 5 kV,发射电流 6300 nA。

性能表征:采用循环伏安法(CV)<sup>[18]</sup>和差分脉冲伏安法(DPV)<sup>[19]</sup>对电传感器的性能进行表征,其中 CV 法条件为:电位扫描范围为 0~1.2 V,扫描速率 40  $mV \cdot s^{-1}$ ,扫描 4 段,结果取中间段数据;DPV 法条件为:电位扫描范围设置为 0~1.2 V。

#### 1.2.3 羧基化多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极的优化

为优化 MWCNTs-COOH/SPE 检测性能,首先,将 MWCNTs-COOH 分散于冰醋酸和 DMF 2 种溶剂中,用于制备电极,利用 CV 法检测相同浓度  $N_3^-$ ,通过比较响应电流选择最佳修饰液溶剂;其次,调整扫描速度为 20, 40, 60, 80  $mV \cdot s^{-1}$  和 100  $mV \cdot s^{-1}$ ,评估不同扫描速度对电极性能的影响;最后,将检测底液的 pH 值设置在 6 至 11 之间,比较不同 pH 条件下电极的响应情况,从而得出最优的电极修饰及检测条件。

#### 1.2.4 检测标准曲线的绘制

通过 DPV 法检测  $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  叠氮离子浓度范围内电流响应,绘制浓度与峰电流的线性关系;再平行测空白样品 10 次,计算十组空白的响应偏差  $\sigma$ ,根据检测限  $LOD=3\sigma/S$ ( $S$  为灵敏度)计算  $N_3^-$  检测限。

#### 1.2.5 MWCNTs-COOH/SPE 传感器性能测试

为评估 MWCNTs-COOH/SPE 传感器检测性能,测试该电传感器的重复性、稳定性、选择性和加标回收率 4 个部分。以下是对这 4 个性能测试实验过程的详细描述:

重复性:在相同检测条件下,测试同一批次购买并用相同材料修饰的 8 组丝网印刷电极对  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} N_3^-$  浓度的电流响应。计算这些电极响应电流的相对标准偏差,评估电极的重现性。

稳定性:将 4 个已制备完成的电极放入密封袋内,

存放于 4 °C 的冷藏环境中。通过分别在 2, 4, 6 d 和 8 d 后取出电极, 测试其对  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{N}_3^-$  溶液的响应, 评估电极稳定性。

**选择性:** 为评估该电极对  $\text{N}_3^-$  的选择性, 在含有  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{N}_3^-$  的同时, 还加入了  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  以及 0.1 M PBS 作为干扰物质, 测试电极对  $\text{N}_3^-$  的电流响应。

**加标回收率:** 为了验证电传感器检测  $\text{N}_3^-$  的可行性, 选用自来水和去离子水作为基础溶液调配 PBS 缓冲液, 分别加入了  $80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $600 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  2 种不同浓度的  $\text{N}_3^-$  作为待测样品, 通过实际检测值与理论值计算  $\text{N}_3^-$  加标回收率。

### 1.3 叠氮酸的应用检测

#### 1.3.1 叠氮酸的合成与检测

$\text{HN}_3$  气体由 32.5, 65, 97.5, 130 mg  $\text{NaN}_3$  分别与 300, 580, 854, 1200 mg 硬脂酸在 120 °C 的油浴中反应合成的。反应前通过氮气排除空气, 反应停止后, 待油浴冷却至室温后, 持续通入氮气 30 min, 以除去残留的  $\text{HN}_3$ 。反应过程使用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液收集  $\text{HN}_3$ 。合成反应流程如图 2 所示。

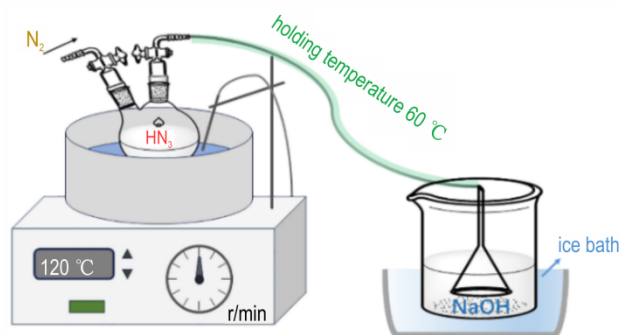


图 2  $\text{HN}_3$  合成反应流程

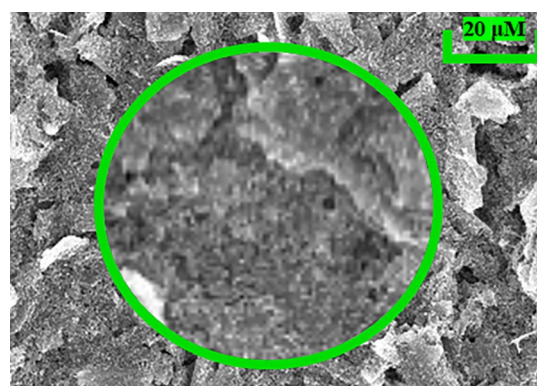
Fig.2  $\text{HN}_3$  synthesis reaction flow

在反应过程中, 每隔一段时间从吸收液中取样, 并将样品 pH 值调节到最佳检测值。使用功能化电极测定每个时间段收集到的  $\text{N}_3^-$  浓度。通过测定收集溶液中的  $\text{N}_3^-$  浓度, 计算出  $\text{HN}_3$  浓度。

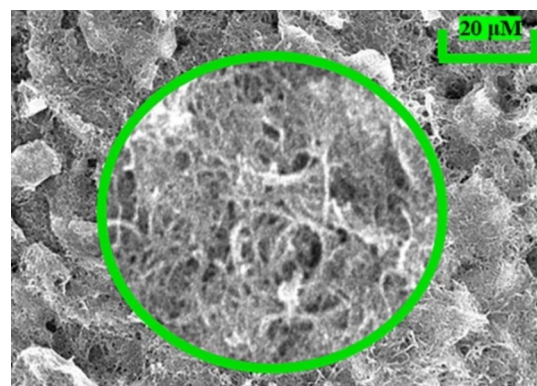
## 2 结果与分析

### 2.1 功能化丝网印刷电极形貌表征

通过扫描电子显微镜 (SEM) 可直观看到 SPE 上 MWCNTs-COOH 的结构特征。图 3 显示了扫描电子显微镜下未经改性的裸 SPE 与 MWCNTs-COOH 改性的 SPE 的形貌表征。可以看出, 图 3a 显示出未修饰



a. unmodified SPE



b. MWCNTs-COOH modified SPE

图 3 SPEs 的扫描电子显微镜图

Fig.3 Scanning electron micrographs of SPEs

SPE 表面具有无定形的粗糙结构, 图 3b 为 MWCNTs-COOH 修饰后的电极表面粗糙结构出现变化, 修饰后表面变得更加丰富, 出现了多孔纤维结构, 表明电极被修饰成功, 改性后的电极表面具有明显的裂纹和更大的比表面积。

### 2.2 羧基化多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极的优化

#### 2.2.1 修饰液溶剂

在未修饰电极与 2 种 MWCNTs-COOH/SPE 上分别滴加  $100 \mu\text{L}$  含与不含有  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{N}_3^-$  的 PBS ( $\text{pH}=7.5$ ) 缓冲溶液, 得到循环伏安曲线, 选出最佳溶剂, 各条件下的检测结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 电化学方法检测  $\text{N}_3^-$  的效果较好, 存在明显的氧化峰。当使用冰醋酸作为修饰液溶剂时, MWCNTs-COOH/SPE 在检测叠氮离子时的氧化峰电流最高, 达到了  $88 \mu\text{A}$ , 约为未修饰电极氧化峰电流的 121%, 约为 DMF 作为溶剂时氧化峰电流的 267%。原因可能是, DMF 作为修饰液溶剂时, 甲胺基的 N 与羧基的 O 之间存在较高的电负性, 影响电子转移速率, 极性相对较强, 使得  $\text{N}_3^-$  不易吸附到电极表



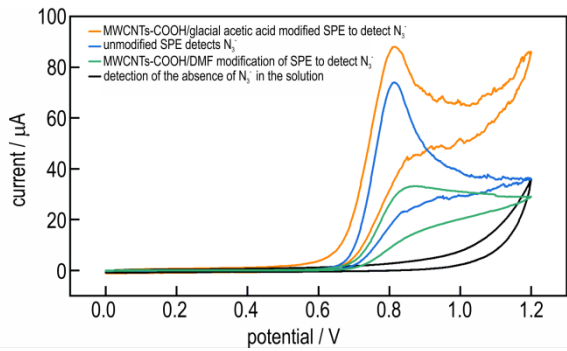


图4 不同丝网印刷电极性能表征  
Fig.4 Characterization of the performance of different screen-printed electrodes

面,从而影响电流信号。而冰醋酸作为修饰液溶剂时,其自带羧基的O对MWCNTs-COOH中羧基基团起到保护作用,有利于MWCNTs-COOH/SPE的电化学性能提升。

2.2.2 扫描速度

通过循环伏安法测试氧化峰电流与扫描速度的函数关系,研究电化学传感器的电化学行为。图5显示了MWCNTs-COOH/SPE在含1 mmol·L<sup>-1</sup> N<sub>3</sub><sup>-</sup>的pH 7.5溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线。氧化峰电流随着扫描速率的增加而增加,氧化峰电位正移。图6

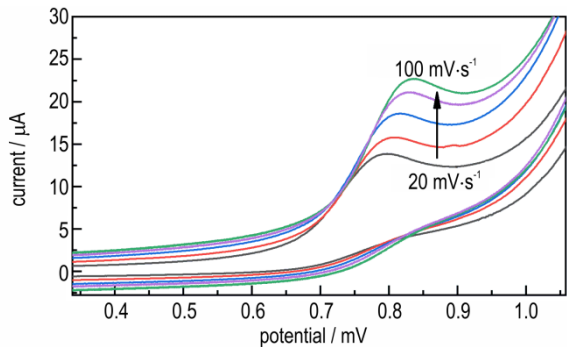


图5 不同扫描速率对氧化电流的影响  
Fig.5 Effect of different scan rates on the oxidation current

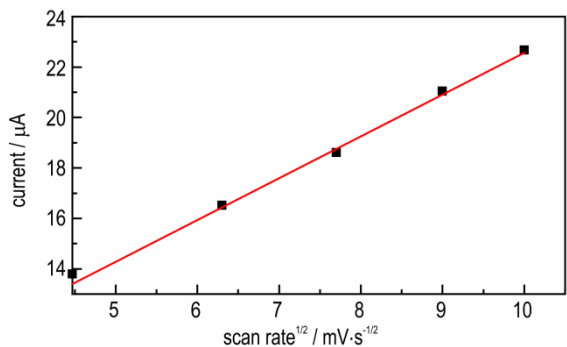


图6 扫描速率与氧化峰电流关系  
Fig.6 Scan rate versus oxidation peak current

对不同扫描速率下的响应电流值进行了拟合,在20~100 mV·s<sup>-1</sup>范围内,氧化峰电流与扫描速率的平方根呈线性相关,R<sup>2</sup>>0.99。扫描速率的平方根(ν<sup>1/2</sup>)与峰电流值具有良好的线性关系。表明叠氮离子在丝网印刷电极上的电化学氧化是一个扩散控制过程。

2.2.3 检测底液 pH 值

为研究合适的检测底液 pH 值,在 pH 值为 6 到 11 范围内测试了 MWCNTs-COOH/SPE 对 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 的电化学响应影响,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着 pH 值的升高,电化学传感器的电极活性呈先升高后降低的趋势。氧化峰的响应电流在 pH 值为 6 至 7.5 之间增加,而在 pH 值为 7.5 至 11 之间减少。表明 MWCNTs-COOH/SPE 在 pH 值为 7.5 环境下检测性能最佳。在酸性环境中氧化峰电流较低的原因可能是, N<sub>3</sub><sup>-</sup> 在低 pH 值条件下会迅速与质子结合,并以 HN<sub>3</sub> 的形式存在。在强碱性条件下, OH<sup>-</sup> 和 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 间的竞争会导致峰值电流下降,从而影响检测。

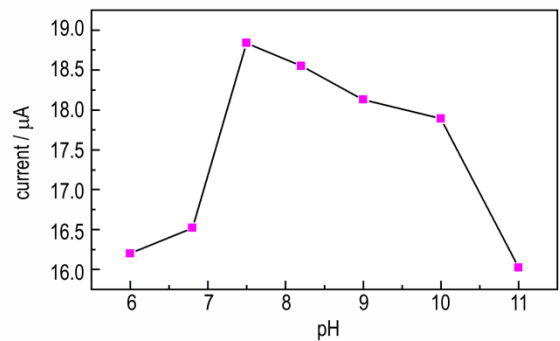


图7 pH对氧化电流的影响  
Fig.7 Effect of pH on oxidation current

2.3 检测 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 标准曲线绘制

使用修饰液溶剂为冰醋酸制备的电传感器,采用差分脉冲伏安法(DPV)在pH 7.5条件下检测,不同浓度N<sub>3</sub><sup>-</sup>的氧化电流响应,绘制标准曲线。如图8所示,MWCNTs-COOH/SPE的氧化峰电流随着N<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度的增加而增加。在5×10<sup>-5</sup>~1×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>叠氮离子浓度范围内,该传感器的响应电流I<sub>max</sub>与叠氮离子浓度C<sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>呈良好的线性关系,如图9所示,线性方程为公式(1):

$$I_{\max} = 0.01283C_{N_3^-} + 4.8119 \quad (1)$$

相关系数R<sup>2</sup>=0.9927,灵敏度为12.83 µAL·mmol<sup>-1</sup>。由于空白样品响应的响应偏差0.0446,计算出该MWCNTs-COOH/SPE电化学传感器对N<sub>3</sub><sup>-</sup>的检测限(LOD)为10.4 µmol·L<sup>-1</sup>。

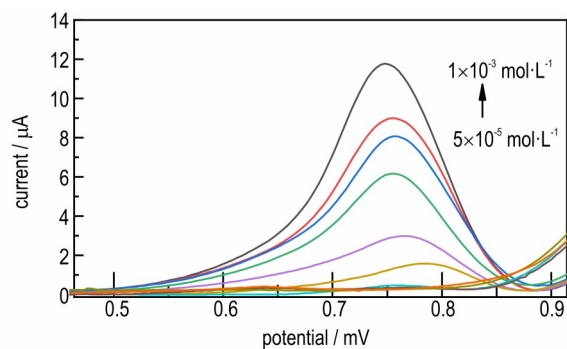


图8 MWCNTs-COOH/SPE在含有 $N_3^-$ ( $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的溶液中的DPV响应曲线(pH=7.5)

Fig.8 DPV response curve of MWCNTs-COOH/SPE in a solution containing  $N_3^-$  ( $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (pH=7.5)

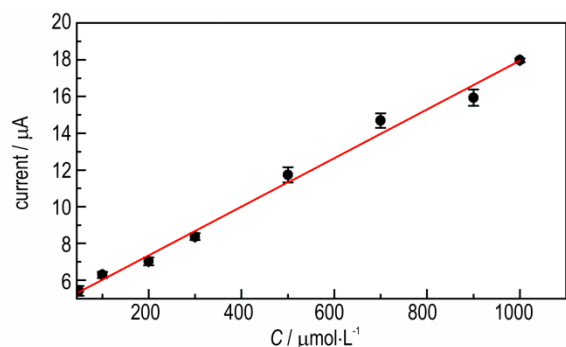


图9 氧化峰电流与浓度拟合关系

Fig.9 Oxidation peak current versus concentration fit

## 2.4 MWCNTs-COOH/SPE 传感器性能测试

### 2.4.1 重现性

为评估MWCNTs-COOH/SPE的检测重现性,在pH 7.5的环境中同一批次购买并用相同材料修饰的8组丝网印刷电极的电流响应进行了测试。测试结果相差不大,如图10所示。经计算,8组响应电流的相对标准偏差为3.3%,表明制备的MWCNTs-COOH/SPE电化学传感器具有良好的重现性。

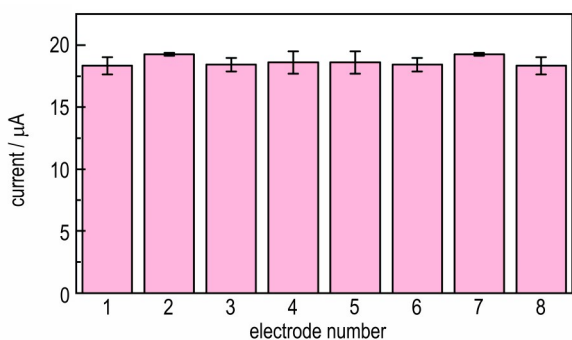


图10 MWCNTs-COOH/SPE氧化峰电流重现性

Fig.10 Reproducibility of MWCNTs-COOH/SPE oxidation peak currents

### 2.4.2 稳定性

为评估MWCNTs-COOH/SPE的检测稳定性,通过检测分别存放2,4,6 d和8 d的电极的氧化峰响应电流来评估其稳定性,测试响应电流没有明显变化,如图11所示。 $N_3^-$ 电化学传感器在4℃的冰箱中存放8 d,相对标准偏差为5.8%,表明MWCNTs-COOH/SPE电化学传感器具有良好的长期储存能力。

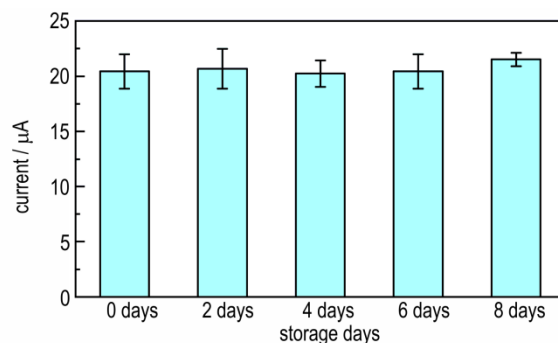


图11 MWCNTs-COOH/SPE氧化峰电流稳定性

Fig.11 Stability of MWCNTs-COOH/SPE oxidation peak currents

### 2.4.3 选择性

鉴于一些火工药剂在合成过程中存在除 $N_3^-$ 以外的干扰,如叠氮化铅(LA)微流控合成过程中存在大量硝酸根离子<sup>[20]</sup>,不同的电解质成分等,需评估电化学传感器对 $N_3^-$ 的选择性,减少其他离子对传感器检测的干扰。在pH=7.5的环境中,测试了 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} N_3^-$ 在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} F^-$ 、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} Cl^-$ 、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} NO_3^-$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PBS}$ 存在下的电流响应。测试结果如图12所示,加入过量的干扰离子后,响应电流无明显变化。经计算,4组的相对标准偏差为3.9%,故 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 和 $\text{PBS}$ 的存在不会干扰叠氮离子的检测,可以忽略不计。

### 2.4.4 含有 $N_3^-$ 的实际水样回收率测试

为进一步验证MWCNTs-COOH/SPE电化学传感

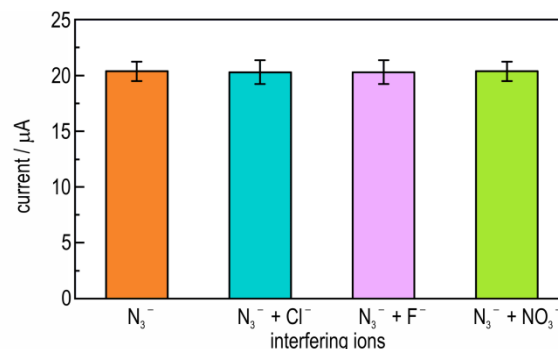


图12 MWCNTs-COOH/SPE的选择性

Fig.12 Selectivity of MWCNTs-COOH/SPE

器检测  $N_3^-$  的可行性,选择自来水和去离子水,加入  $Na_2HPO_4$  和  $NaH_2PO_4$  调节底液 pH,分别添加了  $80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $600 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  2 种浓度  $N_3^-$  作为样检测品,计算  $N_3^-$  回收率,如表 1 所示。传感器的回收率在 98.3% 到 101% 之间,由于电极本身的重现性,同一组的相对标准偏差计算结果在 10% 以内,表明该传感器可直接用于检测溶液中的叠氮离子,且准确度较高。

表 1 MWCNTs-COOH/SPE 传感器回收率测试

Table 1 MWCNTs-COOH/SPE Sensor Recovery Testing

| sample          | add / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | found / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | recovery / % |
|-----------------|---|---|--------------|
| piped water     | 80                                      | 78.65                                     | 98.3         |
|                 | 600                                     | 610                                       | 101          |
| deionized water | 80                                      | 79.82                                     | 99.7         |
|                 | 600                                     | 604.29                                    | 100.7        |

### 2.5 在线检测 $HN_3$ 气体

4 种不同质量的  $NaN_3$  合成  $HN_3$  气体,每 30 min 从吸收液中取 1 mL 样品,用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  磷酸溶液调节 pH 至 7.5,定量检测  $HN_3$  气体浓度。将 3 组不同时间的检测结果代入已知的  $N_3^-$  标准曲线方程,计算出  $HN_3$  气体产量如图 13 所示。

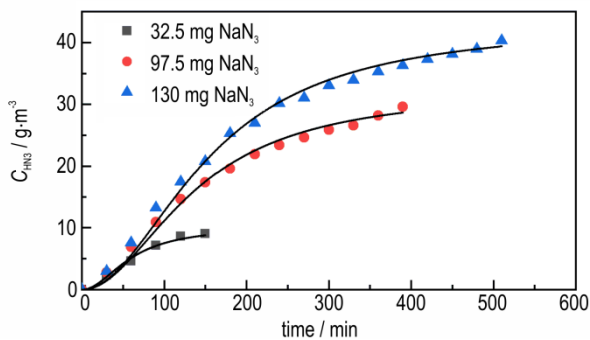


图 13 检测不同质量  $NaN_3$  在不同时间产生  $HN_3$  的浓度及各检出时间拟合曲线

Fig. 13 Detection of the concentration of  $HN_3$  produced by different masses of  $NaN_3$  at different times and fitting curves for each detection time

图 13 中数据显示,反应结束时间随  $NaN_3$  含量增加而增长,由下至上原料  $NaN_3$  质量逐渐增加,拟合函数方程统一为公式(2),相关系数  $R^2$  均大于 0.99,实验拟合数据参数如表 2 所示。

$$C'_{HN_3} = A - \frac{A}{1 + \left(\frac{t}{t_0}\right)^2} \quad (2)$$

式中,  $C'_{HN_3}$  为实际检测值,  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{min}$ ;  $A$

表 2 不同质量  $NaN_3$  反应过程检测  $HN_3$  浓度与反应时间的拟合曲线参数

Table 2 Parameters of the fitted curves of  $HN_3$  concentration versus reaction time for the detection of the reaction process with different contents of  $NaN_3$

| mass of $NaN_3$ / mg | A     | $t_0$  |
|----------------------|-------|--------|
| 32.5                 | 10.75 | 63.25  |
| 97.5                 | 32.25 | 137.86 |
| 130                  | 43    | 154.8  |

Note: A is 1/10th of the ideal concentration of  $HN_3$  gas produced by  $NaN_3$ ,  $t_0$  is a parameter that varies with raw material content.

为  $NaN_3$  生成的  $HN_3$  气体理想浓度的 1/10;  $t_0$  为随原料含量变化的参数。

因此,不同含量  $NaN_3$  在不同时间生成的  $HN_3$  气体浓度方程为公式(3):

$$C_{HN_3} = \frac{43N_{NaN_3}}{V} \left[ 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{132.57\sqrt{N_{NaN_3}} - 29.23}\right)^2} \right] \quad (3)$$

式中,  $C_{HN_3}$  为叠氮化钠在某一时刻生成的  $HN_3$  气体浓度,  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $N_{NaN_3}$  为  $NaN_3$  原料摩尔数,  $\text{mmol}$ ;  $V$  为吸收液体积,  $\text{L}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{min}$ 。

参考叠氮酸的亨利定律相关研究<sup>[21]</sup>,假定碱吸收液吸收了 10%  $HN_3$  气体,利用在线检测 65 mg  $NaN_3$  在不同时间合成  $HN_3$  浓度数据验证方程(3)的可行性,如表 3 所示。

表 3 吸收系数验证

Table 3 Verification of absorption coefficient

| time / min | detection value / $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ | predicted value / $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ | recovery / % |
|------------|--|--|--------------|
| 60         | 56.0   | 54.2   | 96.8         |
| 120        | 124.5  | 123.5  | 99.2         |
| 180        | 163.7  | 161.7  | 98.8         |
| 240        | 182.4  | 181.4  | 99.5         |

通过计算实际检测回收率为 96.8%~99.5%,确定公式(3)的适用性,在此实验条件下,碱吸收液吸收生成气体量的 10%。因此,有关计算此条件下检测合成  $HN_3$  的标准曲线如公式(4)。

$$C_{HN_3} = 33.56I_{\max} - 161.47 \quad (4)$$

上述结论表明利用MWCNTs-COOH/SPE电化学传感器检测 $\text{HN}_3$ 是成功的。可以实现对特定 $\text{NaN}_3$ 反应随时间变化产生的不同浓度 $\text{HN}_3$ 气体的检测,为后续相关研究奠定基础。

### 3 结论

(1)以羧基化多壁碳纳米管与冰醋酸组成修饰液,制备叠氮酸原位检测电传感器,在pH 7.5条件下高效检测 $\text{N}_3^-$ ,其在电极上的氧化反应为扩散控制过程。该电化学传感器具有良好的重现性、稳定性、选择性及回收率。通过电化学分析法中差分脉冲伏安技术在 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{N}_3^-$ 浓度范围内检测,建立氧化峰电流与浓度的关系方程: $I_{\max} = 0.01283 C_{\text{N}_3^-} + 4.8119$ ,检测限为 $10.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2)通过在线检测叠氮酸气体浓度,发现在相同的实验条件下,叠氮化钠与硬脂酸反应生成叠氮酸气体的时间随着原料叠氮化钠反应量的增加而增长,碱吸收液吸收产气的10%,得到不同 $\text{NaN}_3$ 原料含量在不同时间产生的 $\text{HN}_3$ 气体浓度预测方程为 $C_{\text{HN}_3} = (43N_{\text{NaN}_3}/V) \{1 - 1/[1 + (T/(132.57N_{\text{NaN}_3}^{1/2} - 29.23))^2]\}$ ,该方程的回收率为96.8%~99.5%。

(3)在此实验条件下,建立了合成 $\text{HN}_3$ 气体的标准曲线为 $C_{\text{HN}_3} = 33.56I_{\max} - 161.47$ 。

#### 参考文献:

- [1] 刘瞻. 叠氮化合物的结构和性质[J]. 怀化师专学报, 2000 (2): 47-54.  
LIU Zhan. Structure and properties of azide compounds [J]. *Journal of Huaihua University*, 2000 (2): 47-54.
- [2] ROBERT M, JIRI P. Primary Explosives [M]. 1-ed. Germany, IV. :Azides, 2013.
- [3] FREDERICK K A, BABISH J G. Evaluation of mutagenicity and other adverse effects of occupational exposure to sodium azide [J]. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 1982, 2(4): 308-322.
- [4] BETTERTON E A. Environmental fate of sodium azide derived from automobile airbags [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2003, 33(4): 423-458.
- [5] LIM J Y C, BEER P D. A halogen bonding 1,3-disubstituted ferrocene receptor for recognition and redox sensing of azide [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 2017 (2): 220-224.
- [6] KAMEL H A. New potentiometric transducer based on a Mn (II) [2-formylquinoline thiosemicarbazone] complex for static and hydrodynamic assessment of azides [J]. *Talanta*, 2015, 144: 1085-1090.
- [7] DALMIA A, SAVINELL F R, LIU C C. The anodic behavior of azide ions on gold and platinum electrodes in neutral electrolyte [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 143 (6): 1827-1833.
- [8] XU J S, SWAIN G M. Voltammetric and amperometric investigations of azide oxidation at the basal plane of highly oriented pyrolytic graphite [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71 (20): 4603-4608.
- [9] SUZUKI A, IVANDINI T A, KAMIY A, et al. Direct electrochemical detection of sodium azide in physiological saline buffers using highly boron-doped diamond electrodes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 120(2): 500-507.
- [10] THIRUPATHI M, NATARAJAN T, ZEN J. Electrochemical detection of fluoride ions using 4-aminophenyl boronic acid dimer modified electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 944(15): 117685-117685.
- [11] LU Y Y, LAN Q W, ZHANG C X, et al. Trace-level sensing of phosphate for natural soils by a nano-screen-printed electrode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (19): 12741-13412.
- [12] CUI Y, BARFORD J P, REINHARD R. A disposable, screen-printed electrode for the amperometric determination of azide based on the immobilization with catalase or tyrosinase [J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22(10): 1279-1281.
- [13] 卢致铨, 马岚. 一种基于石墨烯基丝网印刷电极的免标记DNA生物传感器 [J]. 云南大学学报(自然科学版), 2019, 41(S1): 112-118.  
LU Zhi-quan, MA Lan. A label-free DNA biosensor based on graphene-based screen-printed electrode [J]. *Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition)*, 2019, 41 (S1): 112-118.
- [14] RAZAVI R, NEJAD F G, AHMADI S A, et al. Synthesis of ZnO@TiO nanoparticles and its application to construct an electrochemical sensor for determination of hydrazine 2 [J]. *Electrochemistry Communications*, 2024, 159: 107639-107639.
- [15] 郭佩佩, 欧阳文鹏, 黄家怿. 丝网印刷碳电极预处理方法研究及其检测应用 [J]. 广州化工, 2019, 47(15): 34-37.  
GUO Pei-pei, OU YANG Wen-peng, HUANG Jia-yi. Research on screen-printed carbon electrode pretreatment method and its detection application [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(15): 34-37.
- [16] 李原婷, 李大伟, 宋伟, 等. 多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极同时检测水中苯二酚异构体的研究 [J]. 环境科学, 2011, 32(2): 488-493.  
LI Yuan-ting, LI Da-wei, SONG Wei, et al. Investigation on simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers in water samples using multi-walled carbon nanotube modified screen-printed electrode [J]. *Environmental Science*, 2011, 32 (2): 488-493.
- [17] PABLO F, PAULA Q, PEDRO J, et al. Manufacture and evaluation of carbon nanotube modified screen-printed electrodes as electrochemical tools [J]. *Talanta*, 2007, 74(3): 427-433.
- [18] 郭慧林, 程永亮, 李延, 等. 循环伏安法原理的分析与讨论 [J]. 大学化学, 2023, 38(9): 293-300.  
GUO Hui-lin, CHENG Yong-liang, LI Yan, et al. Discussion on the principles of cyclic voltammetry [J]. *University Chemistry*, 2023, 38(9): 293-300.
- [19] 李栋. 电化学基础理论与测试方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.

- LI Dong. Basic Electrochemical Theory and Test Methods[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [20] 韩瑞山,张方,卢飞朋,等. 微流控技术制备叠氮化铅起爆药及其改性[J]. 含能材料, 2022, 30(5): 451-458.
- HAN Rui-shan, ZHANG Fang, LU Fei-peng, et al. Preparation of lead azide initiator and its modification by microfluidic technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5): 451-458.
- [21] BETTERTON E, ROBINSON J L. Henry's law coefficient of hydrazoic acid[J]. *The Air and Waste Management Association*, 1997, 47(11): 1216-1219.

## Detection of Hydrazoic Acid Gas by Carboxylated Multi-walled Carbon Nanotube Modified Screen Printed Electrode

LIN Jun-chi<sup>1</sup>, BA Shu-hong<sup>1</sup>, HAN Ji-min<sup>2</sup>, YANG Li<sup>2,3</sup>

(1. Equipment Engineering College of Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. State Key Laboratory of Explosion Science and Safety Protection, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation Center, Chongqing 401120, China)

**Abstract:** For the fast and easy detection of hydrazoic acid gas, an electrosensor for in-situ detection of hydrazoic acid was prepared based on the principle of electrochemical analysis using a screen-printed electrode as a substrate and modified with carboxylated multi-walled carbon nanotubes. The electrochemical detection of hydrazoic acid was constructed by optimizing the solvent of the modification solution, the pH value of the detection solution, and the scan rate. The morphology and performance were characterized. The results show that the in-situ detection electrosensor for hydrazoic acid was prepared as a microelectrode with carboxylated multi-walled carbon nanotubes/glacial acetic acid modification solution, and its response current is about 121% higher than that of the unmodified electrode. The detection sensitivity is high at the solution pH 7.5. The square root of the scan rate is linearly related to the oxidation peak current, and the electrochemical oxidation of  $N_3^-$  is a diffusion-controlled process with good selectivity, stability, and reproducibility. The detection limit of  $N_3^-$  was  $10.4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in the concentration range of  $5\times 10^{-5}$ – $1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $N_3^-$  using the differential pulse voltammetry method. The prediction equations for the concentration of  $\text{HN}_3$  gas produced by different  $\text{NaN}_3$  feedstock contents at different times were derived from the online detection of the actual synthesis of  $\text{HN}_3$  gas, and the recoveries of  $\text{HN}_3$  are 96.8%–99.5%. In addition, the relationship between the concentration of synthesis  $\text{HN}_3$  gas and the response current has been established.

**Key words:** hydrazoic gas ( $\text{HN}_3$ ); functionalized screen-printed electrodes; electrochemical methods; detection

**CLC number:** TJ55;TQ560.7

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024257

(责编:王馨逸)