



全固态离子选择性电极研究进展

安清波^{1,2}, 贾菲^{1,3}, 许佳楠^{1,4}, 李风华^{1*}, 牛利^{1,5*}

1. 电分析化学国家重点实验室, 现代分析技术工程实验室, 国家纳米科学中心, 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022

2. 中国科学技术大学, 合肥 230026

3. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012

4. 中国科学院大学, 北京 100039

5. 临沂大学化学与化学工程学院, 临沂 276005

*通讯作者, E-mail: lniu@ciac.ac.cn; fhli@ciac.ac.cn

收稿日期: 2016-11-30; 接受日期: 2017-02-09; 网络版发表日期: 2017-04-17

国家自然科学基金委杰出青年基金(编号: 21225524)、国家自然科学基金面上项目(编号: 21575136, 21375124)、吉林省青年科学基金(编号: 20150520012JH)和泰山学者建设工程专项经费(编号: ts201511058)资助项目

摘要 离子选择性电极是电化学传感器中重要的研究方向之一。随着科学的进步和发展, 传统液接式离子选择性电极显示出越来越多的弊端, 因此, 人们尝试研制全固态的离子选择性电极。经过了数10年的研究, 其已经初步应用到临床化验、环境监测以及工业分析等领域。本文根据固态转接层材料的离子-电子转移原理的不同, 将全固态离子选择性电极分为: 双电层电容型全固态离子选择性电极、赝电容型全固态离子选择性电极以及双电层电容和赝电容混合型的全固态离子选择性电极, 并综述了上述3种不同类型的全固态离子选择性电极的研究进展, 阐述了对应的响应机理, 并展望了其未来的发展趋势。

关键词 离子选择性电极, 全固态, 固态转接层, 电化学传感器

1 引言

离子选择性电极(ion-selective electrode, ISE)是一种电化学传感器, 测试原理是将目标离子的活度转换为可测量的电动势, 进而得到样品中的离子浓度。20世纪初, Cremer^[1]发现玻璃膜两侧电势的不同, 可反映出不同的H⁺活度, 开启了对离子选择性电极的研究。20世纪30年代, 第一支离子选择性电极——玻璃电极的出现, 使人们对它的研究开始逐渐广泛和深入。20世纪60~70年代, 离子选择性电极的研究取得了重大突破, 具有代表性的研究有: Pungor等^[2]发现卤化银薄膜的离子选择性电极, 氧化锌对可燃性气体的选择性

应答^[3], 以及现代载基离子选择性电极, 这为离子选择性电极的研究工作开启了新局面。这类电极通常被称为液接离子选择性电极, 由离子选择性膜、内参比溶液和内参比电极以及惰性腔体4部分组成^[4-8]。20世纪90年代, Pretsch等^[9]提出了液接离子选择性电极中的稳态离子通量理论, 实现了离子选择性电极机理研究的一大飞跃。时至今日, 液接离子选择性电极发展相对成熟且应用广泛。但是, 内参比液渗漏的问题干扰着痕量分析的准确性, 通常这类电极的检出限一般仅在微摩尔, 同时由于内参比液的存在, 电极微型化及贮存方面也遇到了很多困难。鉴于上述缺点, 将液接部分转变为固态即全固态离子选择性电极成为一大

引用格式: 安清波, 贾菲, 许佳楠, 李风华, 牛利. 全固态离子选择性电极研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 524-531

An Q, Jia F, Xu J, Li F, Niu L. Recent progress of all solid state ion selective electrode. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 524-531, doi: [10.1360/N032016-00213](https://doi.org/10.1360/N032016-00213)

研究趋势. 相对于传统的液接离子选择性电极, 全固态离子选择性电极有许多优势: 贮存方便、易维护、不受外界压强影响、低检测限、受温度影响小、可微型化制备等, 目前已成为离子选择性电极一个重要的研究方向.

全固态离子选择性电极是1971年由Cattrall等^[10]提出的, 最初被称为覆丝电极, 这种电极的结构非常简单, 仅用一根铂丝代替了传统液接离子选择性电极的内参比溶液和内参比电极. 但是由于覆丝电极的面积和电容较小, 离子电子转换效率低, 因此这类电极的电位稳定性较差. 除此之外, 在导电基底和离子选择性膜之间水层的产生也影响着电极电位的稳定性. 为了克服这些问题, 研究者尝试在导电基底和离子选择性膜中间加入一种具有大电容、能进行离子和电子之间的信号转换、且疏水的材料. 这类材料组成的固态转接层, 是稳定全固态离子选择性电极的重要组成部分, 其性能影响着固态离子选择性电极的稳定性、重现性、检测限等参数. 固态转接层材料需要满足以下条件: (1) 具有可逆的离子信号传导和电子信号传导的转化; (2) 具有良好的疏水性来消除水层的干扰; (3) 具有优良的化学稳定性, 不与溶液中的物质发生反应, 如有机分子、 O_2 、 CO_2 等; (4) 具有大的比电容, 能够提供一个理想的不可极化界面, 具有高自交换电流密度^[11]. 许多具有离子-电子传导性能的电化学材料被用作固态转接层, 如 $Ag/AgCl$ ^[12,13]、水凝胶^[14,15]、氧化还原聚合物^[16]、自组装单层膜^[17,18]以及多孔碳材料^[19]等. 其中, $Ag/AgCl$ /多孔碳材料作为固态转接层的离子选择性电极, 对 Pb^{2+} 检测限至 10 pM ^[20]. 根据分类依据的不同, 固态离子选择性电极的分类有所不同. 根据固态转接层材料的离子-电子转移原理的不同, 可以将全固态离子选择性电极分为: 双电层电容型全固态离子选择性电极、赝电容型全固态离子选择性电极、双电层电容和赝电容混合型的全固态离子选择性电极. 本文根据上述的分类方法, 综述了3种不同类型的全固态离子选择性电极的研究进展, 阐述了对应的响应机理, 并展望了其未来的发展趋势.

2 研究进展

2.1 双电层电容型全固态离子选择性电极

双电层电容型全固态离子选择性电极是将导电基底和离子选择性膜之间添加的双电层电容材料作为离

子电子转接层, 以稳定界面电势, 提高电子转移效率. 双电层电容材料就像是不对称的电子电容器, 一边是由离子选择性膜中透过的目标阳离子或阴离子携带的电荷, 另一边是在转接层中的电子或空穴形成的电子电荷, 电势的大小取决于双电层中的电荷总量^[21].

响应过程如图1所示, 样品溶液中的选择性目标离子与离子选择性膜中离子载体 L_n 络合通过离子选择性膜, 在离子选择性膜和固接转换层之间的离子电子转换类似一个静电过程, 离子选择性膜中的带电离子 KL_n^+ 接触到固接转换层, 部分电子与其发生电容耦合, 双电层的电势被电势补偿离子改变, 因此输出电势发生改变, 继而标定了离子浓度^[21].

双电层电容型的转接层材料的特点是具有较大的电容, 增加电容最直接的方法就是增大转接层与离子选择性膜之间的接触面积^[22]. 起初使用了石墨棒和压缩木炭增大接触面积, 但是并没有对其进行测定^[23]. 近些年来, 研究者尝试将既能控制结构又能确定表面积纳米结构碳材料作为固态转接层, 如三维结构多孔碳^[24,25]、碳纳米管^[26]、富勒烯^[27]、石墨烯^[28,29]和多孔碳微球^[30]等. 这些碳材料在电化学测试的条件下很稳定, 并且由于独特的纳米结构其表面积很大, 是一类很好的固态转接层材料. 除用于离子电势传感外, 这些材料还应用在生物传感、电容器的制备等领域.

石墨烯具有优良的导电性、大的比表面积、稳定的化学特性使其成为一类理想的固态转接层材料. 计时电位测试结果显示, 石墨烯滴涂或沉积在导电基底之后, 将通过离子选择性膜的离子转换成了电子. 光照和在溶液中加入氧化还原电对, 对其电位稳定性没有影响, 在长时间的水层测试过程中也没有出现电势漂移. 石墨烯的大电容性质有利于保持电极电位的稳定性, Niu等^[31]将石墨烯作为固态转接层制备了 K^+ 选择性电极, 对 K^+ 的检测限在 10^{-5} M , 如图2(A)所示. Ping等^[32]利用丝网印刷技术制备了一次性离子芯片电极, 将电化学还原的石墨烯作为固态转接层, 制备了

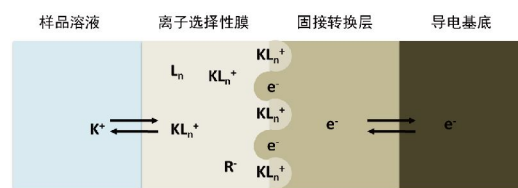


图1 双电层电容转接层转换机理(网络版彩图)

一次性 Ca^{2+} 选择性电极。

Rius等^[21,33-35]首先将碳纳米管(CNT)作为固态转接层, 利用其大电容性质来稳定电极电势, 在随后的研究中还用CNT代替了离子选择性膜, 将其用于对生物大分子、蛋白质等的检测中(图2(B)). 利用喷涂法将CNT喷涂在导电基底上, 在其上涂覆离子选择性膜, 制备了一种 Ca^{2+} 选择性电极, 经过电化学测试其检测限为 10^{-6} M ^[36]. 随后, 使用CNT作为固态转接层, 制备了全固态参比电极, 测试结果表明其有良好的性能^[26]. 之后, Bobacka等^[37]将CNT和离子选择性膜混合成为一相, 直接涂覆到电极基底制备了单片层的全固态 K^{+} 离子选择性电极, 检测限在 10^{-6} M , 这类电极减少了电极基底与固态转接层之间的界面, 同时能够很好地稳定电极电势. Andrade等^[38]在滤纸上涂敷CNT, 制备出了全固态 NH_4^{+} 、 K^{+} 选择性电极, 经过电化学测试其检测限为 10^{-5} M . 全固态离子选择性电极研究不仅停留在实验室中, 已有研究者将其植入服装并进行无缝连接或者制造便携的可穿戴设备, 实现了实时目标离子检测. 例如, 对运动员的汗液成分监控从而确定其身体状态, 以及能检测人体机能的智能T恤等^[39-42]. Andrade等^[43]就利用棉线作为柔性基底, 传统化学法制备的CNT作为固态转接层制备了 K^{+} 和 NH_4^{+} 选择性电极. 如图2(C)所示, 将棉线洗净烘干后浸泡在预先制备好的CNT溶液中, 预处理烘干后, 浸入 K^{+} 选择性膜中, 制备简单方便. 这类电极与实验室制备的离子选择性电极的检测限类似达到了 10^{-5} M , 导电效率良好, 为今后智能衣物

的设计提供了一种新方法.

由于石墨烯与碳纳米管的制备相对复杂, 而且化学法制备的石墨烯疏水性不够, Niu等^[44]利用 sp^2 杂化的碳纳米微球作为固态转接层制备了一种 K^{+} 选择性电极. 制备原料为工业多巴胺、氨水等, 经过高温煅烧得到粒径均一且多孔的碳纳米微球. 碳微球薄膜对水的静态接触角达 137° , 比电容比石墨烯、CNT等同类碳材料高一个数量级, 同时由于布满了微纳米孔因而具有很大的比表面积, 是一种非常理想的固态转接层材料, 基于碳纳米微球的全固态 K^{+} 选择性电极的检测限为 10^{-6} M , 具有很好的长期稳定性. Bühlmann等^[24]制备了三维有序多孔碳材料, 表面的密集多孔不仅增大了其电容, 同时增强了其疏水性, 该材料有很好的化学稳定性, 长期电势漂移仅为 $11.7 \mu\text{V/h}$, 在水层测试中没有检测出水层的形成, 但是长时间储存和使用过程中, 由于大孔径碳材料孔径较大, 会出现检测离子流失, 导致其Nernst响应斜率随时间的变化逐渐下降, 同时由于孔径大受气体影响也较大.

除碳材料外, 纳米结构的贵金属材料也被用作固态转接层. Michalska等^[45]将脂肪族硫醇还原的金纳米粒子作为固态转接层制备了 K^{+} 选择性电极, 其Nernst响应线性范围为 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ M}$, 由于金纳米粒子良好的导电性以及表面修饰的脂肪族硫醇的疏水性, 消除了水层的干扰, 稳定了电极电势. 此外, 铂纳米粒子^[46,47]、纳米多孔金膜^[48]等也作为固态转接层在离子选择性电极的制备中得到了应用并展现了很好的化学特性.

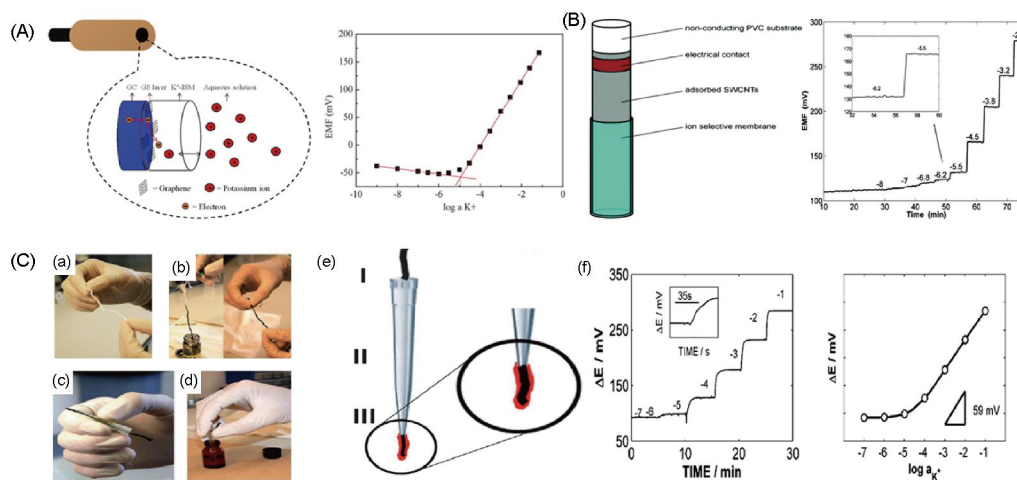


图2 石墨烯作为固态转接层(A)^[31], CNT作为固态转接层(B)^[33], 棉线上修饰CNT作为固态转接层(C)的全固态离子选择性电极及其测试结果^[43] (网络版彩图)

2.2 赝电容型全固态离子选择性电极

在离子选择性膜和导电基底之间添加具备较大的氧化还原电容的导电材料作为固态转接层, 所制备的离子选择性电极叫做赝电容型全固态离子选择性电极. 这类材料既有电子导电性, 又因掺杂离子而具有很好的离子传导性. 它的响应机理是通过发生氧化还原反应(或掺杂反应)将电荷从离子传递到电子, 继而通过导电基底, 最后通过显示电压得到离子的浓度^[49]. 离子-电子的转换过程如下:



其中CP代表的是导电聚合物, A^- 是掺杂离子, K^+ 和 R^- 是选择性目标离子和疏水的对离子. 它们在离子选择性膜和固态转换层之间转移传递如图3所示. 目标离子与离子选择性膜中的离子载体 L_n 络合, 通过离子选择性膜, 随后目标离子与掺杂着疏水性交换阴离子的导电聚合物 CP^+A^- 发生氧化还原反应, 将离子信号转换为电子信号传输到导电基底.

本领域研究最广泛的是导电聚合物材料, 如聚吡咯^[50,51]、聚3-辛基噻吩(POT)^[52]、聚苯胺^[53-57]、聚3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)^[58]等. 聚吡咯、聚苯胺、PEDOT虽然具有稳定的P掺杂氧化态, 较大的氧化还原电容和良好的电子导电性, 但是, 其在较宽的电势窗内具有电活性导致标准电势不稳定. 这主要是因为其摩尔质量大所展现出不断变化的氧化还原电势, 从而使界面电势随着导电聚合物膜的结晶度、氧化还原过程中的构象变化, 相邻两个链间化合键的形成和断裂而改变^[59]. Lindfors等^[60]用聚苯胺作为固态转接层制备了全固态离子选择性电极如图4(A)所示, 但是这类电极对pH非常敏感, 由于其氧化还原过程中会形成翠绿亚胺盐, 其中部分翠绿亚胺盐会传输到低浓度区域, 这一过程会影响其作为固态转接层的离子选择性电极的长期稳定性. 此外样品溶液中的 H^+ 、 OH^- 会通过离子选择性膜, 这也影响了聚苯胺作为固态转接层的离子选择性电极的长期稳定性. 为了解决稳定性差的问题, 他们还将聚苯胺纳米粒子与硅酮橡胶混合作为固态转接层, 该电极在一个月的测试时间里的电势偏移非常小^[61]. POT的电容相对较小, 电子传导性也较差, Pretsch等^[62]通过电聚合掺杂 ClO_4^- 到POT膜, 并用作固态转接层制备了全固态 K^+ 选择性电极. 掺杂的

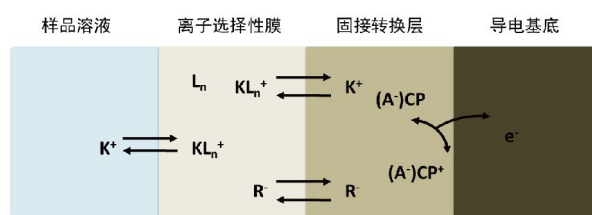


图3 赝电容转接层的转移机理(网络版彩图)

阴离子与POT反应使其被氧化, 从而保证界面间的离子电子交换与电子的传导, 稳定电极电势. 但是, 导电聚合物对外界的干扰因素(如气体、光照、pH等)的敏感限制了其应用范围.

鉴于此, Niu等^[63]以四(4-氯苯基)硼酸根掺杂的金纳米簇薄膜作为固态转接层制备了 K^+ 选择性电极, 如图4(B)所示, 电势在一个月保持稳定, 对 K^+ 的检测限在 10^{-6} M. 该材料在具有很高的氧化还原活性的同时又有很大的电容, 具有可逆的转换离子电子信号的能力; 良好的化学稳定性和导电性, 既适合长期使用又有利于电极信号的稳定; 优秀的疏水性能消除水层的存在. 但是, 这种材料的合成、分离方法复杂且产率较低, 难以进行批量化的生产, 因此该课题组发展了一种简单高效的方法来合成硫醇单层保护的金纳米簇. 通过加入四辛基溴化铵, 改变氯金酸的浓度以及正十二硫醇与氯金酸的比例, 可以满足在室温且搅拌速率不受控制的条件下, 反应数小时得到 Au_{25}^- 纳米簇^[65]. 利用这种混合价态的金纳米簇作为固态转接层制备了一种全固态 K^+ 选择性电极, 实验证实, 这种 K^+ 选择性电极有良好的抗气体、光照、氧化还原物质干扰的能力, 能够有效阻止水层的生成, 分析检测下限为 10^{-7} M. 另外, 为了简化金纳米簇全固态离子选择性电极的制备过程, 他们采用单相法一步合成了正己基硫醇保护的金纳米簇, 并制备了一种全固态 K^+ 选择性电极^[66]. 将正己基硫醇保护的金纳米簇溶解在对聚氯乙烯为基质的离子选择性膜中, 使用一步滴涂法制备了有良好电化学稳定性的单片层 K^+ 选择性电极, 其对 K^+ 检测限和长期使用寿命与上述两种方法制备的传感器相当, 其制备工艺简单, 有利于全固态离子传感器的大规模标准化制作. Qin等^[64]采用水热合成方法制备的三维结构 MoS_2 纳米花作为固态转接层亦取得不错的结果如图4(C)所示, 与玻碳电极比较, 该电极具有更大的氧化还原电容用于稳定界面电势, 同时化

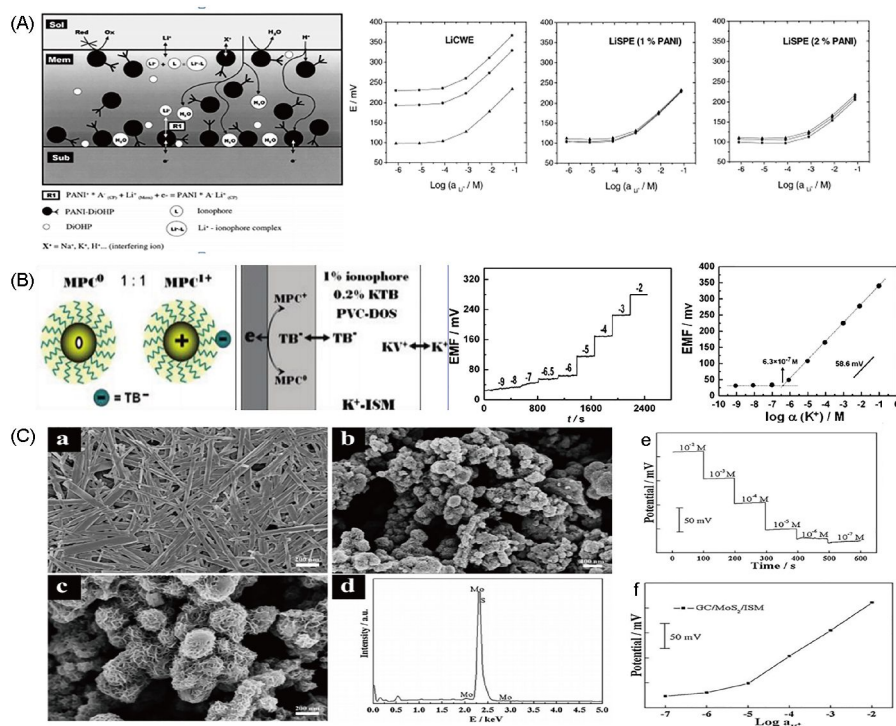


图4 聚苯胺作为固态转接层(A)^[60], 四(4-氯苯基)硼酸根掺杂的金纳米簇薄膜作为固态转接层(B)^[63], 三维结构MoS₂纳米花作为固态转接层(C)的全固态离子选择性电极及测试结果^[64] (网络版彩图)

学性质稳定不受干扰气体的影响。其他具有氧化还原活性的大电容材料,如二茂铁^[67-69]、普鲁士蓝^[70]、以富勒烯和四硫富瓦稀为基底的氧化还原活性的自组装单层膜^[17,71]、亲脂性的贵金属复合物^[72]、亲脂性的Co³⁺/Co²⁺盐^[73]、7,7,8,8-四氰基对酞二甲烷^[74,75]和四硫富瓦烯自由基盐^[76]等,都已用于全固态离子选择性电极的设备,属于赝电容型全固态离子选择性电极。

2.3 双电层电容与赝电容混合型全固态离子选择性电极

双电层电容与赝电容型全固态离子选择性电极各自的优缺点可归纳总结如下:双电层电容型离子选择性电极电容大、电极电势稳定、化学性质稳定、抗干扰能力强,但是其疏水能力较差,易形成水层影响电极使用寿命。目前,双电层型固态转换层材料以碳材料为主,在新材料的应用方面有局限性。赝电容型固态转换层疏水性好、导电性好、电阻小、部分赝电容型固态转换层的化学性质稳定但是合成方法复杂(如金纳米簇),虽然导电聚合物赝电容型固态转换层的合成方法简单但是易受外部环境的影响,抗干扰能

力差。

鉴于此,利用双电层电容材料大电容的优势和赝电容材料优异的离子电子传导性,将双电层电容材料与赝电容材料混合在一起作为离子电子转接层,可实现混合型全固态离子选择性电极的制备。这样可以在保持离子电子转移效率的同时又具有足够大的电容来稳定相间电势。这类材料以CNT和导电聚合物进行掺杂作为固态转接层的研究为代表^[77-80]。

Ivaska等^[81]以PEDOT与CNT掺杂作为固态转接层制备了K⁺选择性电极,其检测限为10⁻⁶ M。CNT具有大比表面积,其大电容性质有助于电势的稳定, PEDOT为具有离子电子导电性的电话性材料将离子信号高效地转化为电子信号,但是在气体干扰测试中其对CO₂敏感,显示出了聚合物材料作为固态转接层的弊端。Shamsipur等^[80]采用CNT和Hg²⁺印迹纳米聚合物粒子相掺杂作为固态转接层,该传感器对Hg²⁺的检测限为10⁻⁶ M,而且在其他离子存在下Hg²⁺测定不受干扰,如图5(A)所示。但是,该传感器对高浓度的Hg²⁺无能为力, pH的变化还会引起不同程度的电流漂移。Scholz等^[82]将石墨进行恒电位阳极氧化预处理,随后在其表

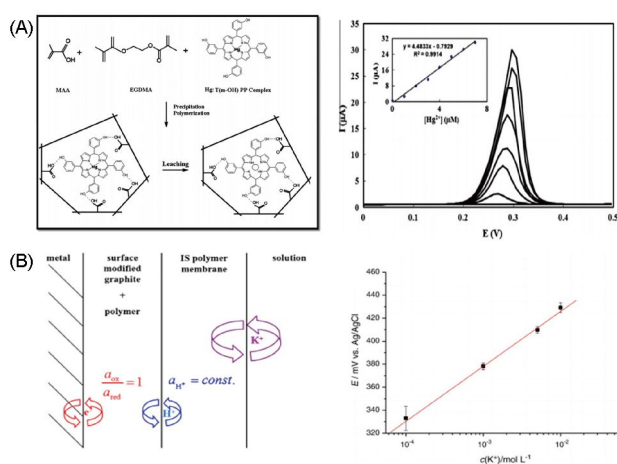


图5 (A) CNT和 Hg^{2+} 印迹纳米聚合物粒子相掺杂作为固态转接层的全固态离子选择性电极及测试结果^[80]; (B) 石墨表面修饰上 n -(2,5-二甲氧基苯基)乙基-1-胺作为固态转接层的全固态离子选择性电极及测试结果^[82] (网络版彩图)

面修饰上 n -(2,5-二甲氧基苯基)乙基-1-胺, 作为固态转接层制备了 K^+ 和 F^- 选择性电极, 如图5(B)所示. 这种混合材料对电势能起到很大的稳定作用, 对 K^+ 检测范围为 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ M}$. 还有一些其他材料, 如石墨烯-金属纳米粒子材料^[83,84]、石墨烯-聚苯胺材料^[85]、嵌段共聚物聚氧化乙烯-聚苯醚-聚氧化乙烯(PEO-PPO-PEO)-CNT

杂化材料^[79]等, 大部分双电层和赝电容混合材料都有不同优缺点, 人们对其混合相应机理也未进行深层的探讨.

3 结论

相较于传统的液接离子选择性电极, 全固态离子选择性电极具有受外界环境(如压强、温度)影响小、易贮存及维护、较长的使用寿命、更低的检测限等优点. 固态转接层不仅增大了电极的物理强度, 消除了固液界面, 而且更有利于克服电极微型化制备的难题. 全固态离子选择性电极的出现为离子选择性电极的研究和发展提供了新的发展契机. (1) 虽然固态转接层材料在原理上已经可以实现可逆的固接转换方式, 研究者也已经尝试将多种材料用作固态转接层, 但是迄今为止寻找理想的固态转接层材料仍是主要的研究方向之一. (2) 由于消除了内参比电极和电解液, 全固态离子选择性电极更易微型化, 使其适用于生物活体以及单细胞等微纳米体系. (3) 发展全固态离子选择性电极标准化及工业化制备技术, 制备高稳定性、免校正的可抛弃式离子传感芯片. (4) 发展高通量微型化离子传感阵列, 实现多种离子的同时检测和实时分析也是重要的研究趋势.

参考文献

- Cremer M. Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten. *Z Biol*, 1906, 47: 562–569
- Pungor E, Hollós-Rokosinyi E. Über die Anwendung von Membranelektroden bei der Untersuchung von Ionenkonzentrationen. *Acta Chim Acad Sci Hun*, 1961, 27: 63
- Seiyama T, Kato A, Fujiishi K, Nagatani M. *Anal Chem*, 1962, 34: 1502–1503
- Potyrailo RA, Mirsky VM. *Chem Rev*, 2008, 108: 770–813
- Korotcenkov G, Han SD, Stetter JR. *Chem Rev*, 2009, 109: 1402–1433
- Michalska A. *Electroanalysis*, 2012, 24: 1253–1265
- Durst RA. *Electroanalysis*, 2012, 24: 15–22
- Wongkaew N, Kirschbaum SEK, Surareungchai W, Durst RA, Baumner AJ. *Electroanalysis*, 2012, 24: 1903–1908
- Sokalski T, Ceresa A, Zwickl T, Pretsch E. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 11347–11348
- Cattrall RW, Freiser H. *Anal Chem*, 1971, 43: 1905–1906
- Sundfors F, Höfler L, Gyurcsányi RE, Lindfors T. *Electroanalysis*, 2011, 23: 1769–1772
- Heng LY, Hall EAH. *Anal Chem*, 2000, 72: 42–51
- Walsh S, Diamond D, McLaughlin J, McAdams E, Woolfson D, Jones D, Bonner M. *Electroanalysis*, 1997, 9: 1318–1324
- Michalska A, Wojciechowski M, Bulska E, Maksymiuk K. *Talanta*, 2010, 82: 151–157
- Gyurcsányi RE, Rangisetty N, Clifton S, Pendley BD, Lindner E. *Talanta*, 2004, 63: 89–99
- Michalska A. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 384: 391–406

- 17 Grygolowicz-Pawlak E, Plachecka K, Brzozka Z, Malinowska E. *Sensor Actuat B Chem*, 2007, 123: 480–487
- 18 Fibbioli M, Bandyopadhyay K, Liu SG, Echegoyen L, Enger O, Diederich F, Gingery D, Bühlmann P, Persson H, Suter UW, Pretsch E. *Chem Mater*, 2002, 14: 1721–1729
- 19 Hu J, Zou XU, Stein A, Bühlmann P. *Anal Chem*, 2014, 86: 7111–7118
- 20 Fouskaki M, Chaniotakis NA. *Anal Chem*, 2005, 77: 1780–1784
- 21 Crespo GA, Macho S, Bobacka J, Rius FX. *Anal Chem*, 2009, 81: 676–681
- 22 Bakker E. *Anal Chem*, 2004, 76: 3285–3298
- 23 Walcarius A. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 4098–4140
- 24 Lai CZ, Fierke MA, Stein A, Bühlmann P. *Anal Chem*, 2007, 79: 4621–4626
- 25 Fierke MA, Lai CZ, Bühlmann P, Stein A. *Anal Chem*, 2010, 82: 680–688
- 26 Rius-Ruiz FX, Bejarano-Nosas D, Blondeau P, Riu J, Rius FX. *Anal Chem*, 2011, 83: 5783–5788
- 27 Fouskaki M, Chaniotakis N. *Analyst*, 2008, 133: 1072–1075
- 28 Ping J, Wang Y, Wu J, Ying Y. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 1529–1532
- 29 Miller PR, Xiao X, Brenner I, Burckel DB, Narayan R, Polsky R. *Adv Healthc Mater*, 2014, 3: 876–881
- 30 Hu J, Ho KT, Zou XU, Smyrl WH, Stein A, Bühlmann P. *Anal Chem*, 2015, 87: 2981–2987
- 31 Li F, Ye J, Zhou M, Gan S, Zhang Q, Han D, Niu L. *Analyst*, 2012, 137: 618–623
- 32 Ping J, Wang Y, Ying Y, Wu J. *Anal Chem*, 2012, 84: 3473–3479
- 33 Crespo GA, Macho S, Rius FX. *Anal Chem*, 2008, 80: 1316–1322
- 34 Parra EJ, Crespo GA, Riu J, Ruiz A, Rius FX. *Analyst*, 2009, 134: 1905–1910
- 35 Yáñez-Sedeño P, Pingarrón JM, Riu J, Rius FX. *Trend Anal Chem*, 2010, 29: 939–953
- 36 Hernández R, Riu J, Rius FX. *Analyst*, 2010, 135: 1979–1985
- 37 Mousavi Z, Teter A, Lewenstam A, Maj-Zurawska M, Ivaska A, Bobacka J. *Electroanalysis*, 2011, 23: 1352–1358
- 38 Novell M, Parrilla M, Crespo GA, Rius FX, Andrade FJ. *Anal Chem*, 2012, 84: 4695–4702
- 39 Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, Yomogida Y, Izadi-Najafabadi A, Futaba DN, Hata K. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 296–301
- 40 Schazmann B, Morris D, Slater C, Beirne S, Fay C, Reuveny R, Moyna N, Diamond D. *Anal Method*, 2010, 2: 342–348
- 41 Coyle S, Wu Y, Lau KT, De Rossi D, Wallace G, Diamond D. *MRS Bull*, 2007, 32: 434–442
- 42 Cuartero M, del Río JS, Blondeau P, Ortuño JA, Rius FX, Andrade FJ. *Anal Chim Acta*, 2014, 827: 95–102
- 43 Guinovart T, Parrilla M, Crespo GA, Rius FX, Andrade FJ. *Analyst*, 2013, 138: 5208–5215
- 44 Ye J, Li F, Gan S, Jiang Y, An Q, Zhang Q, Niu L. *Electrochem Commun*, 2015, 50: 60–63
- 45 Jaworska E, Wójcik M, Kisiel A, Mieczkowski J, Michalska A. *Talanta*, 2011, 85: 1986–1989
- 46 Paczosa-Bator B, Cabaj L, Piech R, Skupień K. *Anal Chem*, 2013, 85: 10255–10261
- 47 Paczosa-Bator B, Cabaj L, Piech R, Skupień K. *Analyst*, 2012, 137: 5272–5277
- 48 Yin T, Pan D, Qin W. *Anal Chem*, 2014, 86: 11038–11044
- 49 Bakker E, Bühlmann P, Pretsch E. *Talanta*, 2004, 63: 3–20
- 50 Migdalski J, Błaż T, Lewenstam A. *Electrochim Acta*, 2014, 133: 316–324
- 51 Vanamo U, Bobacka J. *Electrochim Acta*, 2014, 122: 316–321
- 52 Jarvis JM, Guzinski M, Pendley BD, Lindner E. *J Solid State Electrochem*, 2016, 20: 3033–3041
- 53 Lindfors T, Ivaska A. *Anal Chem*, 2004, 76: 4387–4394
- 54 Michalska A, Maksymiuk K. *Anal Chim Acta*, 2004, 523: 97–105
- 55 Stoikova EE, Sorvin MI, Shurpik DN, Budnikov HC, Stoikov II, Evtugyn GA. *Electroanalysis*, 2015, 27: 440–449
- 56 Abramova N, Moral-Vico J, Soley J, Ocaña C, Bratov A. *Anal Chim Acta*, 2016, 943: 50–57
- 57 Shishkanova TV, Sapurina I, Stejskal J, Král V, Volf R. *Anal Chim Acta*, 2005, 553: 160–168
- 58 Zuliani C, Matzeu G, Diamond D. *Talanta*, 2014, 125: 58–64
- 59 Guo J, Amemiya S. *Anal Chem*, 2006, 78: 6893–6902
- 60 Lindfors T, Sjöberg P, Bobacka J, Lewenstam A, Ivaska A. *Anal Chim Acta*, 1999, 385: 163–173
- 61 Lindfors T, Szűcs J, Sundfors F, Gyurcsányi RE. *Anal Chem*, 2010, 82: 9425–9432
- 62 Veder JP, De Marco R, Patel K, Si P, Grygolowicz-Pawlak E, James M, Alam MT, Sohail M, Lee J, Pretsch E, Bakker E. *Anal Chem*, 2013, 85: 10495–10502
- 63 Zhou M, Gan S, Cai B, Li F, Ma W, Han D, Niu L. *Anal Chem*, 2012, 84: 3480–3483
- 64 Zeng X, Yu S, Yuan Q, Qin W. *Sensor Actuat B Chem*, 2016, 234: 80–83

- 65 Xu J, Jia F, Li F, An Q, Gan S, Zhang Q, Ivaska A, Niu L. *Electrochim Acta*, 2016, 222: 1007–1012
- 66 An Q, Jiao L, Jia F, Ye J, Li F, Gan S, Zhang Q, Ivaska A, Niu L. *J Electroanal Chem*, 2016, 781: 272–277
- 67 Dai XH, Zhang J, Pang XJ, Zhou JP, Liu GZ, Zhang SY. *J Electroanal Chem*, 2016, 760: 158–164
- 68 Pawlak M, Grygolowicz-Pawlak E, Bakker E. *Anal Chem*, 2010, 82: 6887–6894
- 69 Grygolowicz-Pawlak E, Wyglądacz K, Sęk S, Bilewicz R, Brzózka Z, Malinowska E. *Sensor Actuat B Chem*, 2005, 111–112: 310–316
- 70 Gabrielli C, Hémery P, Liatsi P, Masure M, Perrot H. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: H219
- 71 Fibbioli M, Enger O, Diederich F, Pretsch E, Bandyopadhyay K, Liu SG, Echegoyen L, Bühlmann P. *Chem Commun*, 2000, 339–340
- 72 Liu D, Meruva RK, Brown RB, Meyerhoff ME. *Anal Chim Acta*, 1996, 321: 173–183
- 73 Zou XU, Cheong JH, Taitt BJ, Bühlmann P. *Anal Chem*, 2013, 85: 9350–9355
- 74 Paczosa-Bator B, Pięk M, Piech R. *Anal Chem*, 2015, 87: 1718–1725
- 75 Sharp M, Johansson G. *Anal Chim Acta*, 1971, 54: 13–21
- 76 Pięk M, Piech R, Paczosa-Bator B. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: B257–B263
- 77 Zhu J, Li X, Qin Y, Zhang Y. *Sensor Actuat B Chem*, 2010, 148: 166–172
- 78 Abbaspour A, Izadyar A. *Talanta*, 2007, 71: 887–892
- 79 Zhu J, Qin Y, Zhang Y. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1684–1687
- 80 Rajabi HR, Roushani M, Shamsipur M. *J Electroanal Chem*, 2013, 693: 16–22
- 81 Mousavi Z, Bobacka J, Lewenstam A, Ivaska A. *J Electroanal Chem*, 2009, 633: 246–252
- 82 Scholz F, Kahlert H, Hasse U, Albrecht A, Tagne Kuate AC, Jurkschat K. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 955–957
- 83 Yang C, Chai Y, Yuan R, Xu W, Zhang T, Jia F. *Talanta*, 2012, 97: 406–413
- 84 Sun Q, Li W, Su B. *J Electroanal Chem*, 2015, 740: 21–27
- 85 Boeva ZA, Lindfors T. *Sensor Actuat B Chem*, 2016, 224: 624–631

Recent progress of all solid state ion selective electrode

Qingbo An^{1,2}, Fei Jia^{1,3}, Jianan Xu^{1,4}, Fenghua Li^{1*}, Li Niu^{1,5*}

¹ State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Engineering Laboratory for Modern Analytical Techniques, CAS Center for Excellence in Nanoscience, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

³ School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

⁴ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

⁵ School of Chemistry & Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276005, China

*Corresponding authors (email: lniu@ciac.ac.cn; fjli@ciac.ac.cn)

Abstract: All solid state ion selective electrodes (ISE) is a significant research orientation in the study of potentiometric sensors. With the development of science, traditional liquid junction ISEs exhibit many disadvantages. The study of all solid state ISE has been attracted more and more attention in recent decade. They have been applied in so many fields, such as clinical test, environment monitoring and industry analysis. According to the different ion electron transfer principle of all solid state transducer, all solid state ISEs are classified into three types: double layer capacitance all solid state ISE, redox capacitance all solid state ISE, and double layer and redox mixed capacitance all solid state ISE. In this mini-review, the progress of the above three types of all solid state ISE were introduced and summarized. Meanwhile, the responding mechanism of every type all solid state ISE was discussed. The development tendency of all solid state ISE was also predicted.

Keywords: ion selective electrode, all solid state, all solid state transducer, electrochemical sensor

doi: 10.1360/N032016-00213