

原位生长 α -Co(OH)₂纳米片修饰电极快速检测亚硝酸盐

刘占

(广东美味鲜调味食品有限公司, 广东中山 528400)

摘要: 本工作以硝酸钴为前驱体, 通过一步电沉积法在玻碳电极表面原位生长氢氧化钴纳米片, 构建了电化学传感器, 研究了其对NO₂⁻离子的电催化行为, 建立了快速测定NO₂⁻离子的电化学方法。通过扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、能量散射光谱(Elemental energy spectrum analysis, EDX)和电化学技术对所获得的纳米材料的形貌和性能进行表征, 进一步研究该修饰电极快速检测NO₂⁻离子的电化学行为和电催化机理。结果表明, 同一浓度NO₂⁻离子在不同扫描速度与电流响应间成正比关系, 得到Co(OH)₂/GCE界面的电化学过程受吸附控制。Co(OH)₂/GCE对NO₂⁻离子展现了良好的电催化性能, 检测线性范围为1~15 mmol/L, 检测限为0.29 mmol/L (S/N=3)。该传感器具有快速制备、催化活性好、易操作以及检测耗时短等特点, 适用于亚硝酸盐的现场快速筛查。

关键词: 氢氧化钴; 电化学; 亚硝酸盐

文章编号: 1673-9078(2020)08-309-313

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.9.0674

Rapid determination of nitrite by in-situ growth α -Co(OH)₂ nanosheets modified electrode

LIU Zhan

(Guang Dong Mei Wei Xian Flavoring Foods Co., Ltd., Zhongshan 528400, China)

Abstract: In this work, cobalt hydroxide nanocrystal sheet was prepared by one-step electrodeposition with cobalt nitrate as a precursor. The electrocatalytic behavior to NO₂⁻ ion of cobalt hydroxide was studied and the electrochemical sensor was constructed. The morphology and properties of Co(OH)₂/GCE were characterized by scanning electron microscopy (SEM), elemental energy spectrum analysis (EDX) and electrochemical techniques, and the electrochemical behavior and electrocatalytic mechanism of NO₂⁻ ion were rapidly detected by the modified electrode. The results show that the same concentration of NO₂⁻ ion has a proportional relationship between different scanning rates and current, and the electrochemical process of the Co(OH)₂/GCE interface is controlled by adsorption. Co(OH)₂/GCE showed a good electro-catalytic performance for NO₂⁻ ions, with a linear range of 1~15 mmol/L and a detection limit of 0.29 mmol/L (S/N=3). The sensor exhibited rapid preparation, good catalytic activity and easy operation, which is suitable for rapid field screening of nitrite.

Keywords: cobalt hydroxide; electrochemical; nitrite

引文格式:

刘占. 原位生长 α -Co(OH)₂纳米片修饰电极快速检测亚硝酸盐[J]. 现代食品科技, 2020, 36(9): 309-313

LIU Zhan. Rapid determination of nitrite by in-situ growth α -Co(OH)₂ nanosheets modified electrode [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(9): 309-313

亚硝酸盐是一种常见的食品添加剂, 作为食品防腐剂已广泛应用在食品领域, 然而人体摄入高浓度的亚硝酸盐会刺激肠胃、使得正常的血红蛋白氧化为失去携氧能力的高铁血红蛋白, 甚至会累及中枢神经系统和循环系统, 从而引发一系列的健康问题^[1], 如胃癌和食道癌、婴儿高铁血红蛋白症(蓝婴综合症)、自

收稿日期: 2020-07-18

作者简介: 刘占(1982-), 女, 高级工程师, 研究方向: 食品加工

然流产、中枢神经系统出生缺陷等。因此, 建立准确、快速检测NO₂⁻离子的方法具有重要的意义。目前, 多种检测方法, 包括色谱法^[2,3]、分光光度法^[4-6]和化学发光法^[7-9]已经应用于NO₂⁻离子的检测。但这些检测方法需要昂贵的设备、专业的人员操作和较长的时间。亚硝酸盐是一类具有电活性的物质, 而电化学检测方法具有简便、快速、灵敏、成本低等优点。亚硝酸盐在未修饰的玻碳电极上有电活性, 但由于电极表面易

被污染,降低了检测的灵敏度和准确度,一定程度上限制了裸电极检测亚硝酸盐的实际应用^[10]。对电极表面进行必要的修饰,可有效增强亚硝酸盐的氧化反应响应信号。

多种功能材料,如金属有机骨架化合物、酶、金属和金属氧化物纳米颗粒和纳米团簇,碳纳米管,壳聚糖等已用于亚硝酸盐传感器的构建^[11-13]。其中,金属氧化物/氢氧化物电极材料具有良好的电催化活性以及较好的电化学稳定性,适合构筑电化学传感器。例如,氢氧化钴、氢氧化镍纳米材料已经在电化学电容中得到广泛的应用。蔡龙成等通过凝胶法制备得到一维纳米 α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 并考察了其电容性能^[14];董永亮等基于水热合成的氢氧化钴构建了一种有效环保型电容器^[15]。同时,氢氧化钴纳米材料也适用于快速检测,王佳等利用氢氧化钴修饰碳糊电极实现了百菌清以及辛硫磷的快速检测^[16,17],黄中原等研究了氢氧化钴对丙酮酸的浓度检测^[18]。

本研究工作中以硝酸钴为前驱体,采用恒电位沉积法在玻碳电极表面原位生长氢氧化镍纳米片,通过扫描电子显微镜以及能谱分析得到氢氧化镍材料的三维结构及元素分布。借助电化学技术来评估修饰电极的性能及催化活性,从而进一步考察该修饰电极对亚硝酸盐的快速检测。

1 材料与方法

1.1 主要设备与仪器

CHI660D 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;KQ-300GDV 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;ME104 型电子天平,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;Ultra Plus 扫描电子显微镜,德国蔡司;三电极体系:玻碳电极(GCE, $d=4\text{ mm}$),Ag/AgCl 参比电极和铂网对电极。

1.2 材料与试剂

六水合硝酸钴 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、亚硝酸钠(NaNO_2)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),均购自国药集团化学试剂有限公司;其他所用的试剂均为分析纯。所用的水为超纯水,电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.3 试验方法

1.3.1 工作电极的制备过程

工作电极的制备过程如下所示,首先,将打磨好

的玻碳电极($d=4\text{ mm}$)依次在丙酮、酒精、纯水中进行超声 1 min ,完成裸电极的预处理;其次,配制 0.05 mol/L 的硝酸钴溶液作为电沉积溶液;然后在电压为 -1 V 条件下进行恒电位沉积 10 min ,电极表面呈蓝青色;最后将制备好的电极晾干,至此,修饰电极制备完成。

1.3.2 标准溶液的配制

将 $0.2\text{ g KH}_2\text{PO}_4$ 、 $2.9\text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 8.0 g NaCl 和 0.2 g KCl 溶于 1 L 超纯水中得到 0.01 mol/L 的磷酸盐缓冲液(PBS);用PBS配制得到 2 mmol/L 的亚硝酸盐溶液,注入电解池中,将三电极插入,通氮气 5 min ,除去氧气。用电化学工作站记录其循环伏安曲线。

1.3.3 亚硝酸盐标准曲线测定

配制不同浓度(1 、 2 、 5 、 10 、 15 mmol/L)的亚硝酸盐溶液,以循环伏安法测量记录其氧化电流值,考察电流值与亚硝酸盐浓度之间的关系。

1.4 数据处理

使用 Excel 2016 软件处理数据,所有实验均重复 3 次。使用 Origin 2019 进行标准曲线拟合作图,以及线性范围、检出限的计算。

2 结果与分析

2.1 氢氧化钴纳米片的形貌表征

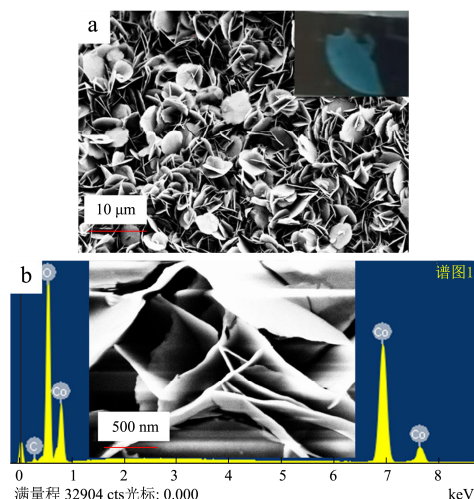


图1 (a) 氢氧化钴纳米片的扫描电镜图 (b) 氢氧化钴纳米片的元素能谱分析

Fig.1 (a) SEM of cobalt hydroxide nanosheets; (b) Elemental energy spectrum analysis of cobalt hydroxide nanosheets

注: a: 插图 为电极表面氢氧化钴纳米片的照片; b: 插图 为纳米片的放大图。

从图 1a 可以看出通过恒电位沉积法制备得到氢

氧化钴的纳米结构呈薄片状，且纳米片可大面积制备且分布均匀。从插图可以观察到沉积得到的氢氧化钴颜色呈蓝青色，与 Wang 等报道的结果一致^[19]，初步判定该纳米材料是导电性良好的 α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ ；再次通过元素能谱分析表明所制备材料主要组成元素为钴、氧、碳（其中碳元素源于基底）（图 1b），进一步证明了材料的成功制备。纳米薄片所构筑的高比表面的微纳结构有利于亚硝酸根的吸附，同时利于电子在电极界面的传递，进而提高传感器的检测性能。

2.2 裸电极和修饰电极对亚硝酸盐的电化学响应

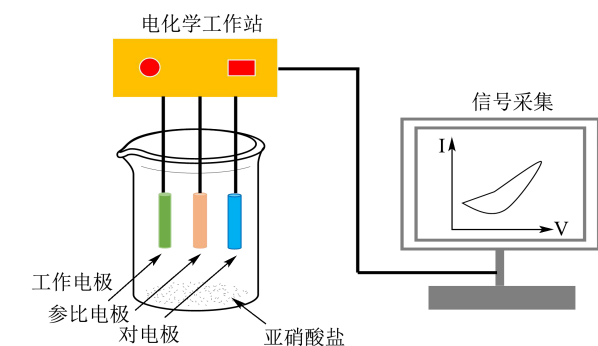


图 2 电化学检测亚硝酸盐的示意图

Fig.2 Schematic diagram of electrochemical detection of nitrite

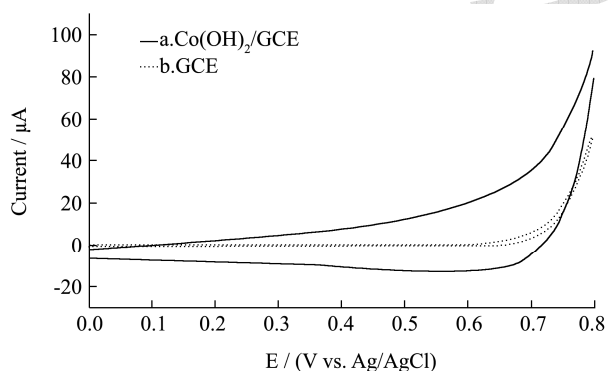


图 3 电极修饰前后在含 2 mmol/L 亚硝酸盐的 0.01 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 7.4) 中的循环伏安曲线，扫速为 50 mV/s

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of before and after electrode modification in 0.01 mol/L phosphate buffer (pH 7.4) containing 2 mmol/L nitrite with a scanning rate of 50 mV/s.

图 2 为本工作中所构建传感器快速检测亚硝酸盐的原理示意图，由图中可以清晰地看出检测过程为稳定的三电极体系，包含以原位生长氢氧化钴纳米片修饰的玻碳电极作为工作电极， Ag/AgCl 电极为参比电极，Pt 网电极为对电极。当溶液中存在亚硝酸盐中，其会在在工作电极界面发生催化反应而影响传感器的电子输运，经过电化学工作站的信号倍增处理，得到电流信号。因此，建立同一条件下电流与目标分子浓度

间的关系，能够实现目标分子的定量分析^[20]。

图 3 为 NO_2^- 离子在修饰电极与裸电极上的循环伏安曲线(其中，支持电解质为 0.01 mol/L PBS, pH 7.4)。由图可知， NO_2^- 离子在裸玻碳电极上响应比较弱，这表明 NO_2^- 离子在裸玻碳电极上的氧化反应过程缓慢。而在 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{GCE}$ 上的氧化信号明显增强，表明 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片对 NO_2^- 离子有明显的电催化作用，这可能归因于制备的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片具有较大的表面积、良好的导电性，利于电催化反应发生。

2.3 扫描速率的影响

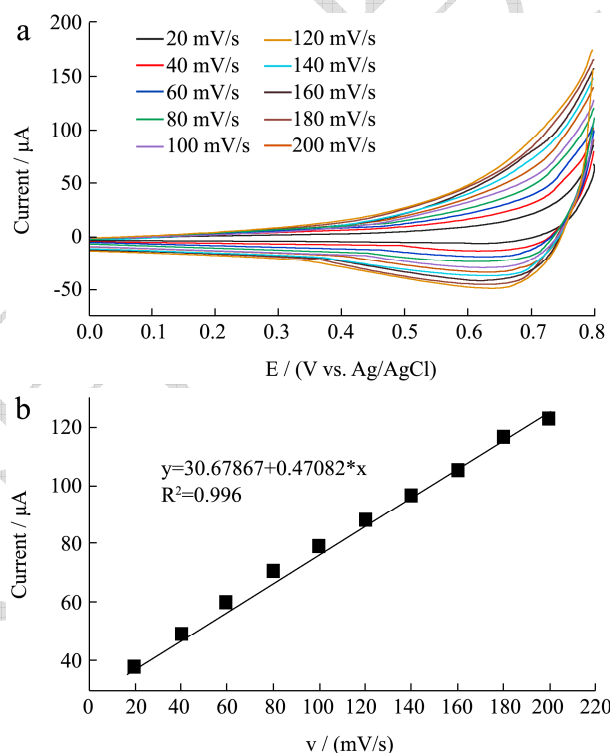


图 4 (a) 氢氧化钴纳米片修饰电极在含 2 mmol/L 亚硝酸盐的 0.01 mol/L 磷酸盐缓冲液中的不同速率扫描的循环伏安曲线，扫速依次为 20、40、60、80、100、120、140、160、180、200 mV/s；(b) 在 0.75 V 条件下，电流与扫速的关系

Fig.4 (a) Cyclic voltammetry curves of cobalt hydroxide nanosheet modified electrodes in 0.01 mol/L phosphate buffer containing 2 mmol/L nitrite at different scanning rates, the scanning rates are 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 mV/s; (b) The relationship between current and scanning rate under the condition of 0.75 V

研究扫描速率 v 对 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 电催化氧化 NO_2^- 的影响，结果如图 4 所示，随着扫描速率的增加，氧化电流逐渐增加。在 0.02~0.2 V/s 的扫速范围内，观察 0.75 V 电压条件下的峰电流与扫描速率的关系^[21]。如图 4 (b) 所示，峰电流与扫描速率成正比，所对应的线性方程为： $I_{0.75 \text{ V}} = 30.67867 + 0.47082 \times v$ ($R^2 = 0.996$)，这

表明 NO₂⁻在 Co(OH)₂/GCE 发生氧化过程是受吸附控制^[22]。

2.4 修饰电极在不同浓度的亚硝酸盐中的测定

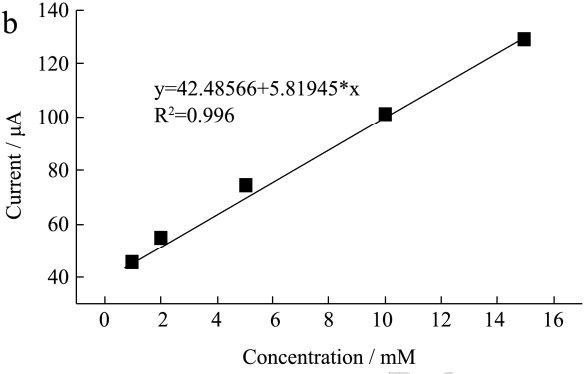
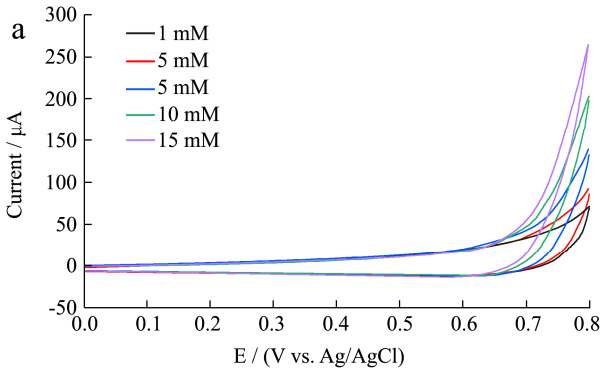


图5 (a) 氢氧化钴纳米片修饰电极检测不同浓度的亚硝酸盐;
(b) 亚硝酸盐浓度与电流的关系

Fig.5 (a) Cobalt hydroxide nanosheet modified electrode for detection of nitrite in different concentrations; (b) The relationship between nitrite concentration and current

表 1 基于电化学技术的亚硝酸盐检测

Table 1 Nitrite detection based on electrochemical method

电极界面	线性范围	检测限	参考文献
辣根过氧化物酶脂质体	0.05~10 mmol/L	20.8 mol/L	[24]
纳米金修饰酶电极	10~100 mmol/L	2.006 mmol/L	[25]
二茂铁基碳纳米管	0.001~2 mmol/L	0.29 mol/L	[26]
氢氧化钴纳米片	1~15 mmol/L	0.29 mmol/L	本工作

采用循环伏安曲线探究了 Co(OH)₂/GCE 对 NO₂⁻的检测性能 (图 5)。从图 5a 可以看出, 随着 NO₂⁻浓度增加, Co(OH)₂/GCE 的电流响应随之增大。接下来, 对加入的 NO₂⁻浓度与对应的氧化电流进行线性拟合, 结果显示两者在 1~15 mmol/L 的范围内呈现良好的线性关系 (图 5b), 所对应的线性方程为: $I_{0.75\text{ V}} = 42.48566 + 5.81945 \times c(\text{NO}_2^-)$ ($R^2 = 0.996$), 检测限为 0.29 mmol/L ($S/N = 3$)^[23]。与已报道的检测方法相比, 具有明显优势 (如表 1)。

2.5 修饰电极的稳定性

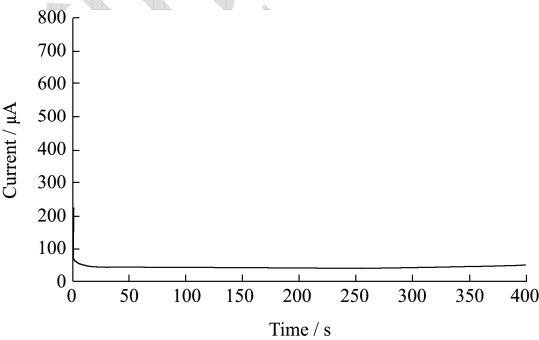


图 6 所制备传感器在含 1 mmol/L 亚硝酸盐的磷酸盐缓冲液中的连续测试, 电压为 0.75 V

Fig.6 The sensor was continuously tested in a phosphate buffer containing 1 mmol/L nitrite at a voltage of 0.75 V

电极的稳定性是影响传感器性能的重要因素, 采用循环伏安曲线进行同一电极的多次扫描, 用 0.75 V 下所对应的电流值与亚硝酸浓度进行分析, 重复性良好。为了更加直观地表述电极的稳定性, 因此选用在恒电位 0.75 V 条件下对修饰电极进行时间-电流曲线测试, 连续测试 400 s, 电流信号保持基本一致。这说明所构建传感器具有良好的稳定性, 满足现场检测的要求。

3 结论

采用氢氧化钴纳米片修饰玻碳电极不仅加速了电极界面的电子输运, 同时其片状的微纳结构提高了电极表面的比表面积, 利于亚硝酸根离子吸附。所制备的传感器在亚硝酸盐的检测中取得了良好的电化学响应, 实现了 1~15 mmol/L 范围内亚硝酸盐的快速检测。该传感器可实现大批量制备, 且分析方法简单快速、可定量, 检测过程小于 5 min, 为食品体系中亚硝酸盐的快速检测提供重要依据。

参考文献

[1] 毛燕,包宇,韩冬雪,等.亚硝酸盐电化学传感器研究进展[J].分析化学,2018,46(2):147-156
MAO Yan, BAO Yu, HAN Dong-xue, et al. Research

- progress on nitrite electrochemical sensor [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(2): 147-156
- [2] Croitoru M D. Nitrite and nitrate can be accurately measured in samples of vegetal and animal origin using an HPLC-UV/VIS technique [J]. Journal of Chromatography B, 2012, 911(none): 154-161
- [3] Khan M R, Wabaidur S M, Alothman Z A, et al. Method for the fast determination of bromate, nitrate and nitrite by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry and their monitoring in Saudi Arabian drinking water with chemometric data treatment [J]. Talanta, 2016, 152: 513-520
- [4] Manuel Miró, Frenzel W, Víctor Cerdà, et al. Determination of ultratraces of nitrite by solid-phase preconcentration using a novel flow-through spectrophotometric optrode [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 437(1): 55-65
- [5] Shen Y, Zhang Q, Qian X, et al. Practical assay for nitrite and nitrosothiol as an alternative to the griess assay or the 2,3-diaminonaphthalene assay [J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(2): 1274-1280
- [6] Altunay N, Gürkan Ramazan, Olgac E. Development of a new methodology for indirect determination of nitrite, nitrate, and total nitrite in the selected two groups of foods by spectrophotometry [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(7): 1-13
- [7] Dong S, Guan W, Lu C. Quantum dots in organo-modified layered double hydroxide framework-improved peroxyxynitrous acid chemiluminescence for nitrite sensing [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 188(nov): 597-602
- [8] Sui Y, Deng M, Xu S, et al. Gold nanocluster-enhanced peroxyxynitrous acid chemiluminescence for high selectivity sensing of nitrite [J]. Rsc Advances, 2015, 5(18): 13495-13501
- [9] Wu J, Wang X, Lin Y, et al. Peroxyxynitrous-acid-induced chemiluminescence detection of nitrite based on microfluidic chip [J]. Talanta, 2016, 154: 73-79
- [10] Wang Q H, Yu L J, Liu Y, et al. Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate: a review [J]. Talanta, 2017, 165: 709-720
- [11] 陈林林,韩可,李伟,等.亚硝酸盐检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(11):3410-3435
CHEN Lin-lin, HAN Ke, LI Wei, et al. Research progress in nitrite detection methods [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(11): 3410-3435
- [12] Wang QH, Yu LJ, Liu Y, et al. Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate: a review [J]. Talanta, 2017, 165: 709-720
- [13] Han S, Zhang Z, Li S, et al. Chemiluminescence and electrochemiluminescence applications of metal nanoclusters [J]. Sci China Chem, 2016, 59(7): 794-801
- [14] 蔡龙成,李娟,黄建滨.胆酸钴凝胶超分子自模板法制备一维纳米 α -Co(OH)₂ 及其电化学电容行为[J].无机材料学报,2013,28(7):739-744
CAI Long-cheng, LI Juan, HUANG Jian-bin. Electrochemical capacitance performance of one-dimensional Nano- α -Co(OH)₂ employing cobalt-cholate supramolecular nanofibers self-template method [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(7): 739-744
- [15] 董永亮,闫慧君.Co(OH)₂ 的制备及电化学性能研究[J]. 能源环境保护,2017,6:19-22
DONG Yong-liang, YUE Zhi-qiang. Preparation and electrochemical properties of Co(OH)₂ [J]. Energy Environmental Protection, 2017, 6: 19-22
- [16] 王佳,朱永春,那宝双,等.纳米氢氧化钴修饰碳糊电极检测百菌清及其量化计算和交流阻抗[J].科学技术与工程, 2019,19(14):6-13
WANG Jia, ZHU Yong-chun, NA Bao-shuang, et al. Determination and quantum chemical, electrochemical studies of chlorothalonil at nanoparticle cobalt hydroxide modified carbon paste electrode [J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(14): 6-13
- [17] 王佳,朱永春,那宝双,等.纳米氢氧化钴原位修饰碳糊电极固-液微萃取及电化学检测辛硫磷[J].分析测试学报, 2019,38(4):403-410
WANG Jia, ZHU Yong-chun, NA Bao-shuang, et al. Electrochemistry determination of phoxim based on solid-liquid microextraction on nanoparticle cobalt hydroxide in-situ modified carbon paste electrode [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(4): 403-410
- [18] 黄中原,王静懿,刁鹏.导电基底表面钴基纳米材料的合成及其对丙酮酸浓度的检测[J].表面技术,2011,40(4): 89-92
HUANG Zhong-yuan, WANG Jing-yi, DIAO Peng. Preparation of cobalt nanomaterials on conducting substrates and their detection performance of pyruvic acid [J]. Surface Technology, 2011, 40(4): 89-92