

Pt—Fe(Ⅲ)/MWCNTs 修饰电极伏安法测定 食品中的亚硝酸根

Determination of nitrite in food using Pt—Fe(Ⅲ)/MWCNTs modified
electrodes by voltammetry measurement

郝玉翠

HAO Yu-cui

(唐山学院环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan, Hebei 063000, China)

摘要:采用滴涂法和电化学沉积法构建 Pt—Fe(Ⅲ)/多壁碳纳米管(MWCNTs)修饰玻碳电极(Pt—Fe(Ⅲ)/MWCNTs/GCE),研究该修饰电极对 NO₂⁻的电催化作用,并优化试验条件,在该基础上建立一种差分脉冲伏安法(DPV)测定 NO₂⁻的新方法。NO₂⁻的氧化峰电流与其浓度在 3.0 × 10⁻⁷ ~ 2.0 × 10⁻³ mol/L 范围内呈良好的线性关系($r = 0.9993$),检测限为 1.0 × 10⁻⁷ mol/L,将该方法用于食品中 NO₂⁻的测定,效果满意。

关键词:铂; Fe(Ⅲ); 多壁碳纳米管; 修饰电极; 测定; 亚硝酸根

Abstract: The platinum particles-Fe(Ⅲ) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified glassy carbon electrodes (Pt—Fe(Ⅲ)/MWCNTs/GCE) were prepared by drop coating and electrochemical deposition. The electrocatalytic property of Pt—Fe(Ⅲ)/MWCNTs/GCE on NO₂⁻ were studied, the experimental conditions were optimized and a differential pulse voltammetric method for determining NO₂⁻ was established. The oxidation peak current of NO₂⁻ is proportional to the concentration of NO₂⁻ over the range of 3.0 × 10⁻⁷ ~ 2.0 × 10⁻³ mol/L with the detection limit of 1.0 × 10⁻⁷ mol/L ($r = 0.9993$). The method was applied to the determination of NO₂⁻ in food, and the result was satisfactory.

Keywords: platinum particle; ferric iron; multi-walled carbon nanotubes; modified electrode; determination; nitrite

亚硝酸盐(NO₂⁻)会使人体正常的血红蛋白氧化而失去携氧能力,还可与各种胺类反应形成强致癌物亚硝胺,导致消化系统癌症的发生^[1,2]。近年来,亚硝酸盐作为食品添加

剂在食品工业中被广泛应用,因此,检测食品中亚硝酸盐的含量具有重要意义。目前,NO₂⁻检测方法有分光光度法^[3]、色谱法^[4,5]、流动注射分析^[6]等,这些分析方法大多操作复杂,分析速度慢,而化学修饰电极测定 NO₂⁻具有成本低、程序简单、响应快速等优点,近年来,成为该领域的研究热点^[7-11]。

碳纳米管具有表面积大、导电性强和机械强度高等优点,常被用于负载金属材料。碳纳米管与金属具有协同作用,可提高复合材料的电催化性能^[12]。贵金属 Pt 具有良好的电催化性能,金属 Pt 与 Fe(Ⅲ)的协同作用可以表现出更好的电催化性能^[13]。用上述相关材料制备对亚硝酸根具有良好电催化氧化作用的化学修饰电极,利用亚硝酸根氧化峰电流和亚硝酸根浓度在一定范围内呈线性关系的原理,可建立修饰电极测定亚硝酸根的新方法。本研究拟采用物理滴涂法和直接电化学沉积法制备 Pt—Fe(Ⅲ)/多壁碳纳米管修饰玻碳电极(Pt—Fe(Ⅲ)/MWCNTs/GCE),并研究该修饰电极对 NO₂⁻的电催化作用。在此基础上,优化其试验条件,建立用 Pt—Fe(Ⅲ)/MWCNTs/GCE 测定 NO₂⁻的新方法,旨在将其用于食品中 NO₂⁻含量的测定。

1 材料与方 法

1.1 仪器

电化学分析仪:CHI660C 型,上海辰华仪器公司;

超声波清洗器:KQ-250DE 型,昆山市超声仪器有限公司;

三电极系统(裸玻碳电极为基体工作电极(GCE)、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为对电极):上海辰华仪器公司;

X 射线衍射仪:Ultima IV 型,日本理学公司;

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(编号:z2014016);唐山市科技局项目(编号:13130248z)

作者简介:郝玉翠(1980—),女,唐山学院讲师,在读博士。

E-mail:haoyc001@163.com

收稿日期:2015-03-15

场发射扫描电镜:S-4800型,日本日立公司。

1.2 试剂

NaNO_2 :分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

FeCl_3 :分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂;

氯铂酸:分析纯,博欧特(天津)化工贸易有限公司;

不同 pH 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS):由浓度均为 0.1 mol/L 的 H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 3 种溶液配制而成,并采用 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH。

1.3 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE 的制备

1.3.1 MWCNTs 的纯化 将 0.1 g MWCNTs 放入 10 mL 浓 HNO_3 中,加热回流 8 h,然后将所得 MWCNTs 悬浊液过滤,并用蒸馏水冲洗所得 MWCNTs 至滤液为中性。将所得 MWCNTs 烘干、研磨,备用。

1.3.2 GCE 的抛光与清洗 用粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉悬浊液将 GCE 表面抛光成镜面,冲洗干净,再分别用无水乙醇、蒸馏水超声清洗 5 min,备用。

1.3.3 MWCNTs/GCE 的制备 称取 5 mg 研磨过的 MWCNTs,溶于 10 mL 无水乙醇溶液中,用超声清洗器将 MWCNTs 乙醇悬浊液超声 1 h,以使 MWCNTs 在无水乙醇中分散均匀,然后取 $20\ \mu\text{L}$ 分散均匀的 MWCNTs 乙醇悬浊液,将其滴涂在 GCE 表面,待乙醇挥发后,即制得 MWCNTs/GCE。

1.3.4 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE 的制备 将 MWCNTs/GCE 浸入 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中,在 $-0.3\sim 0.8\ \text{V}$ 范围内以 100 mV/s 的扫描速率循环伏安(CV)扫描 10 圈,使其活化。再将 MWCNTs/GCE 浸入 0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1.8\ \text{mmol/L}\ \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 1.2\ \text{mmol/L}\ \text{FeCl}_3$ 的溶液在 $-0.3\sim 0.8\ \text{V}$ 范围内以 50 mV/s 的扫描速率 CV 扫描 20 圈,使 Pt—Fe(III)电沉积在 MWCNTs/GCE 表面,即制得 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE。

1.4 方法

将三电极浸入含 NO_2^- 的 PBS 溶液中,以 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE 为工作电极,在 $0.4\sim 0.9\ \text{V}$ 电位范围内记录 NO_2^- 在工作电极上的差分脉冲伏安(DPV)曲线,根据 DPV 曲线上 $0.7\ \text{V}$ 处的氧化峰电流进行 NO_2^- 的定量分析。

2 结果与讨论

2.1 Pt—Fe(III)的电沉积

Pt—Fe(III)在 MWCNTs/GCE 上的电沉积 CV 曲线见图 1。由图 1 可知,在 $0.3\sim 0.5\ \text{V}$ 时存在一对氧化还原峰 a 和 a',这是由 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对产生的。在 $-0.2\sim 0\ \text{V}$ 时的氧化还原峰 b 和 b' 是 Pt 的特征峰,这些峰是由吸附氢的电化学氧化与还原反应产生的。吸附氢氧化还原峰的形状、数目和大小是由暴露 Pt 的晶面、电极的预处理方法、溶液中所含杂质以及支持电解质性质等因素决定的^[14]。随着 CV 扫描圈数的增加,CV 曲线上氧化还原峰电流不断增大,表明不断有 Pt 微粒和 Fe(III)的氧化物沉积在工作电极上。

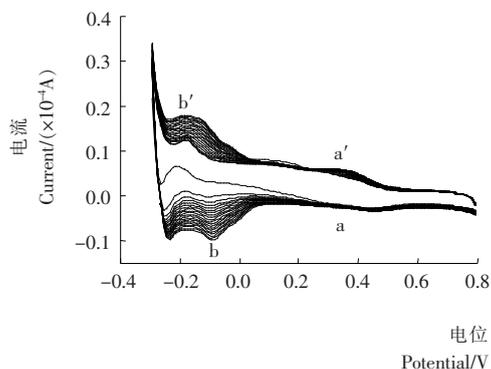


图 1 Pt—Fe(III)在 MWCNTs/GCE 上的电沉积 CV 曲线
Figure 1 Cyclic voltammogram for electrodeposition of Pt—Fe(III) on MWCNTs/GCE

2.2 Pt—Fe(III)/MWCNTs 的表征

为研究电极修饰材料的成分和表面形貌,采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对电极修饰材料进行了表征,见图 2、3。

由图 2 可知:MWCNTs 和 Pt—Fe(III)/MWCNTs 在 2θ 为 26° 和 43° 时,均出现了明显的衍射峰,对应的分别是石墨(002)和石墨(100)产生的晶面衍射峰,Pt—Fe(III)/MWC-

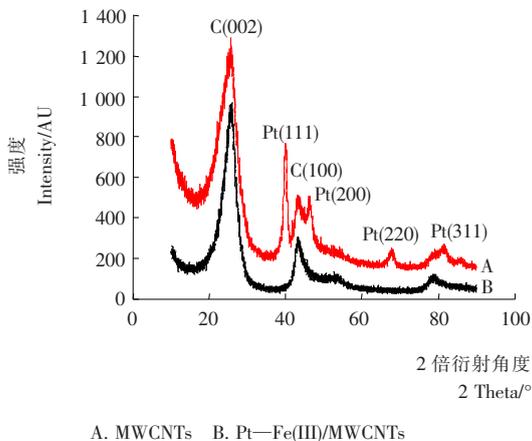


图 2 MWCNTs 和 Pt—Fe(III)/MWCNTs 的 XRD 图
Figure 2 The XRD patterns of MWCNTs and Pt—Fe(III)/MWCNTs

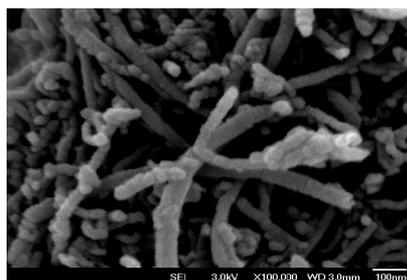


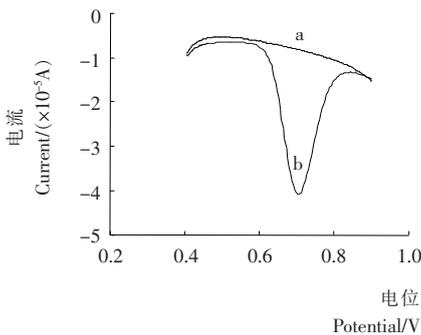
图 3 Pt—Fe(III)/MWCNTs 的 SEM 图
Figure 3 The SEM imagine of Pt—Fe(III)/MWCNTs

NTs 的 XRD 图谱上产生的另外 4 个衍射峰和 Pt (JCPDS 04-0802) 的谱图一致, 在 40, 46, 67, 81° 的衍射峰与 Pt(111)、Pt(200)、Pt(220) 和 Pt(311) 晶面的特征衍射峰一一对应, 说明 Pt 具有面心立方晶体结构, 利用 Sherrer 公式和 Pt(220) 的衍射峰半峰宽, 计算出 Pt 的平均粒径为 3 nm。在 XRD 图谱中, 没有发现 Fe(III) 的衍射峰, 表明 Fe(III) 是以非晶态存在, 其中 Fe(III) 是以 Fe_2O_3 和 FeOOH 形式存在^[13]。

由图 3 可知: MWNTs 的管径大约为 40~50 nm, MWNTs 上分散的大部分纳米粒子粒径约为 40~60 nm; 这些纳米粒子都具有网状结构, 可能是由于 Fe(III) 氧化物的 Fe—O—Fe 键产生的网状结构将 Pt 纳米粒子分割成粒径为 3 nm 的纳米粒子。

2.3 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 对 NO_2^- 的电催化作用

将 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 分别在空白 PBS 和含 0.8 mmol/L NO_2^- 的 PBS 溶液中进行 DPV 扫描, 所得 DPV 曲线见图 4。由图 4 可知: 0.8 mmol/L NO_2^- + 0.1 mol/L PBS 曲线在 0.7 V 处产生了明显的氧化峰, 说明 NO_2^- 在 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 上发生了明显的氧化反应, 该氧化峰对应的是 NO_2^- 氧化为 NO_3^- 的氧化反应, 其可能的反应机理:

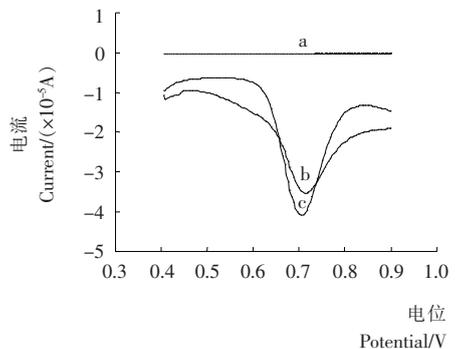


a. PBS b. 0.8 mmol/L NO_2^- + 0.1 mol/L PBS

图 4 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 在 0.1 mol/L PBS (pH=3) 中的 DPV 曲线

Figure 4 Differential pulse voltammograms of Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE in PBS at pH=3

将 GCE、MWCNTs/GCE 和 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 3 种工作电极分别在空白 PBS 和含 0.8 mmol/L NO_2^- 的 PBS 中进行 DPV 扫描, 所得 DPV 曲线见图 5。由图 5 可知: GCE 曲线没有明显的氧化峰, MWCNTs/GCE 和 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 曲线在 0.7 V 附近都出现了明显的氧化峰, 但 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 曲线的氧化峰电流最大, 说明 GCE 对 NO_2^- 电催化作用不明显, MWCNTs/GCE 和 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 均对 NO_2^- 产生了明显的电催化作用, 但 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 对 NO_2^- 的电催化作用最强。这是由于 MWCNTs 使电沉积在电极上的 Pt 粒子更加分散^[15], 且 Pt 粒子和 Fe(III) 的协同作用,



a. GCE b. MWCNTs/GCE c. Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE

图 5 不同工作电极在 0.8 mmol/L NO_2^- + 0.1 mol/L PBS (pH=3) 中的 DPV 曲线

Figure 5 Differential pulse voltammograms of different electrodes in 0.1 mol/L PBS containing 0.8 mmol/L nitrite at pH=3

使得修饰电极表面积变大, 活性位点增多, 从而提高了修饰电极对 NO_2^- 的电催化性能。

2.4 MWCNTs 修饰量对测定的影响

试验研究了 MWCNTs 修饰量在 0~30 μL 变化时, NO_2^- 在 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 上氧化峰电流的变化见图 6。结果表明: 当 MWCNTs 用量在 0~20 μL 变化时, 氧化峰电流随着 MWCNTs 用量的增加而增加, 这是因为随 MWCNTs 修饰量的逐渐增加, 电极表面催化活性位点增多, 导致氧化电流增加, 但是当 MWCNTs 修饰量超过 20 μL 后, 氧化峰电流随 MWCNTs 修饰量的逐渐增加而降低, 这是由于电极表面 MWCNTs 修饰层厚度过大, 阻碍了 NO_2^- 与电极的电子交换。因此, 以 20 μL 作为 MWCNTs 的最佳用量来制备 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE。

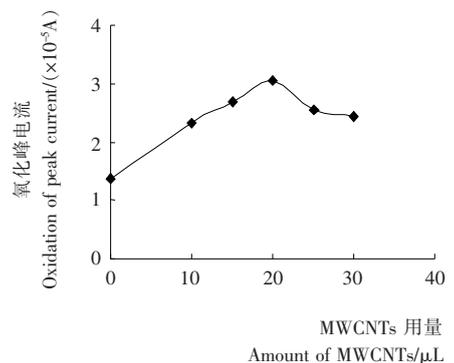


图 6 MWCNTs 用量对亚硝酸根氧化峰电流的影响

Figure 6 The effect of the amount of MWCNTs on oxidation peak current of nitrite

2.5 Pt-Fe(III) 电沉积圈数对测定的影响

试验研究了 Pt-Fe(III) 电沉积圈数对 NO_2^- 在 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 上的氧化峰电流的影响。将 MWCNTs/GCE 在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 1.8 mmol/L H_2PtCl_6 + 1.2 mmol/L FeCl_3 溶液中 CV 扫描 0~50 圈, 制得不同 Pt-

Fe(III)负载量的修饰电极,分别用不同 Pt—Fe(III)负载量修饰电极为工作电极测定同浓度 NO₂⁻的氧化峰电流,见图7。结果表明,当 Pt—Fe(III)电沉积圈数在 0~20 变化时,NO₂⁻的氧化峰电流随着电沉积圈数的增大而增大,当电沉积圈数超过 20 时,NO₂⁻的氧化峰电流不再随着电沉积圈数的增加而显著增大。这可能是由于 Pt—Fe(III)在 MWCNTs/GCE 上的负载量趋近于饱和,兼顾修饰电极制备方法的简捷性和测定 NO₂⁻的灵敏度,选择电沉积 20 圈作为 Pt—Fe(III)最佳负载量。

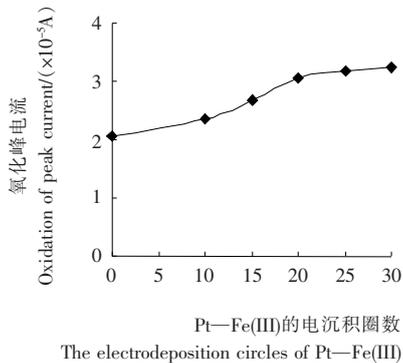


图7 Pt—Fe(III)的电沉积圈数对亚硝酸根氧化峰电流的影响

Figure 7 The effect of the electrodeposition circles of Pt—Fe(III) on oxidation peak current of nitrite

2.6 pH 值对测定的影响

试验研究了 PBS 的 pH 值在 1~6 变化时,8 mmol/L NO₂⁻氧化峰电流的变化,见图8。结果表明,NO₂⁻的氧化峰电流随着 PBS 的 pH 值增大而减小,当选用 pH 值为 3 的 PBS 作为底液时,NO₂⁻的氧化峰电流较大,背景电流较小,峰形最好,因此,选用 pH 值为 3 的 PBS 作为底液。

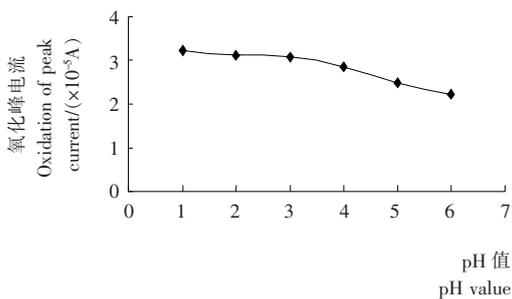
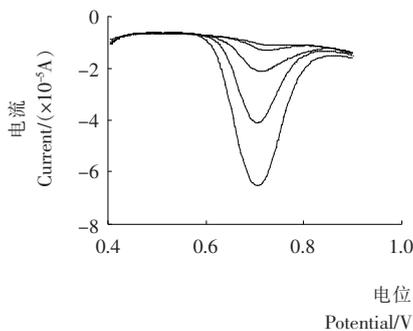


图8 pH 对亚硝酸根氧化峰电流的影响

Figure 8 The effect of pH on oxidation peak current of nitrite

2.7 线性范围和检测限

采用上述优化条件,以 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE 为工作电极,建立 DPV 法测定 NO₂⁻的新方法,NO₂⁻在 0.7 V 处产生的氧化峰电流 i_p (μA) 与其浓度 c (μmol/L) 在 $3.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系,见图9、10,线性回归方程为: $i_p = 0.026 3c + 0.512$,相关系数 $r = 0.999 3$,检测限为 1.0×10^{-7} mol/L。



NO₂⁻浓度由上到下分别为 3×10^{-7} , 7×10^{-3} , 5×10^{-4} , 8×10^{-4} , 2×10^{-3} mol/L

图9 0.1 mol/L PBS(pH=3)中不同浓度 NO₂⁻在 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE 上的 DPV 曲线

Figure 9 Differential pulse voltammograms of Pt/MWCNTs/GCE in 0.1 mol/L PBS(pH=3)

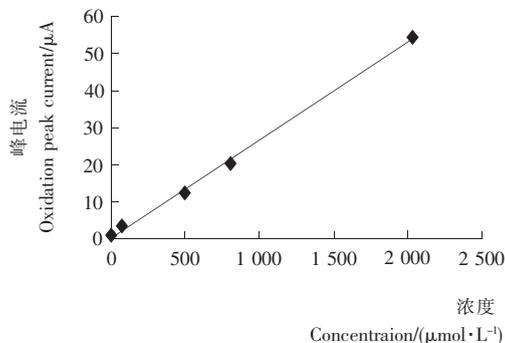


图10 亚硝酸根氧化峰电流与其浓度的线性关系

Figure 10 The linear relationship between oxidation peak current of nitrite and concentration of nitrite

2.8 干扰试验

试验研究了 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE 对 NO₂⁻的选择性,见表1。结果表明,在不超过 ±5% 的误差范围内,固定 NO₂⁻的浓度为 0.8 mmol/L,50 倍的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻ 和 NO₃⁻ 等常见离子对测定不产生干扰,表明 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE 对 NO₂⁻ 具有较好的选择性。

表1 常见离子对亚硝酸根测定的影响

Table 1 Effect of common ions on the nitrite determination

常见离子 (40 mmol/L)	相对误差/ %	常见离子 (40 mmol/L)	相对误差/ %
K ⁺	+1.2	SO ₄ ²⁻	+1.5
Na ⁺	+1.1	PO ₄ ³⁻	-1.7
Ca ²⁺	-3.1	SO ₃ ²⁻	-4.2
Mg ²⁺	-3.5	NO ₃ ⁻	-2.4

2.9 电极的重现性与稳定性

用同一支 Pt—Fe(III)/MWCNTs/GCE 对 0.8 mmol/L

NO₂⁻ 溶液平行测定 8 次,其峰电流值的相对标准偏差 (RSD)为 2.9%。将使用后的 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 清洗后,封好保存 1 周,其对 NO₂⁻ 的响应电流值为最初响应电流值的 92%,说明 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 具有较好的重现性和稳定性。

2.10 样品的检测及加标回收试验

采用 GB 5009.33—2010《食品安全国家标准 食品中亚

硝酸盐与硝酸盐的测定》的方法对市售的 3 种香肠样品进行预处理,用 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 测定香肠中的亚硝酸根含量,并做加标回收试验,同时,用 GB 5009.33—2010 中的分光光度法测定香肠样品中亚硝酸根含量,结果见表 2。由表 2 可知,Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 测定 NO₂⁻ 的加标回收率为 98.1%~102%,与分光光度法测定的结果基本一致,方法准确度较高。

表 2 样品的加标回收率

Table 2 The recovery rate of the samples ($n=5$)

样品	初始浓度/ (mg · kg ⁻¹)	加入浓度/ (mg · kg ⁻¹)	测得总浓度/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/ %	分光光度法测得值/ (mg · kg ⁻¹)
1	10.32	10.00	20.42	101.0	10.37
2	11.24	10.00	21.05	98.1	11.19
3	9.26	10.00	19.44	102.0	9.34

3 结论

本试验采用物理滴涂法和直接电化学沉积法制得的 Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 对 NO₂⁻ 具有良好的电催化氧化性能,Pt-Fe(III)/MWCNTs/GCE 可用于测定 3.0 × 10⁻⁷~2.0 × 10⁻³ mol/L 浓度范围内的 NO₂⁻,检测限为 1.0 × 10⁻⁷ mol/L。该电化学分析方法具有成本低、操作简便、响应快速、灵敏度高等优点,可用于检测食品中 NO₂⁻ 的含量。

参考文献

- 皇甫超申,史齐,李延红,等.亚硝酸盐对人体健康的利害分析[J].环境与健康杂志,2010,27(8):733~736.
- 刘晓军,蔡玉文,胡强,等.食品中亚硝酸盐检测方法研究进展[J].食品与机械,2014,30(1):239~242.
- 刘海军.对氨基苯甲酸光度法测定水中 NO₂⁻[J].中国给水排水,2000,16(2):51~52.
- 战旭梅,刘靖,刘萍.高效液相色谱法测定香肠中亚硝酸盐含量[J].食品与机械,2014,30(6):72~74.
- 闫仲丽,杨志岩,张晓清.离子色谱法测定燕窝中亚硝酸盐的含量[J].食品与机械,2012,28(3):62~64.
- Mikuška P, Večeřa Z. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in water by chemiluminescent flow-injection analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 495(1~2): 225~232.
- Yildiz G, Oztekin N, Orbay A, et al. Voltammetric determination of nitrite in meat products using polyvinylimidazole modified carbon paste electrode [J]. Food Chemistry, 2014, 152: 245~250.
- Ojani R, Raouf J B, Zamani S. A novel and simple electrochemical sensor for electrocatalytic reduction of nitrite and oxidation of phenylhydrazine based on poly (o-anisidine) film using ionic liquid

carbon paste electrode[J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 98~104.

- Muthukumar P, John S A. Gold nanoparticles decorated on cobalt porphyrin-modified glassy carbon electrode for the sensitive determination of nitrite ion[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 421: 78~84.
- 张娜,张克营,王芹.基于氧化锆/石墨烯复合材料修饰电极测定亚硝酸根[J].分析试验室,2014,33(12):1413~1415.
- 于浩,郑笑晨,刘再彤.多壁碳纳米管负载铁氧化铜-铁修饰电极的制备及对亚硝酸根的测定[J].应用化学,2014,31(11):1336~1343.
- Afkhami A, Soltani-Felehgari F, Madrakian T. Highly sensitive and selective determination of thiocyanate using gold nanoparticles surface decorated multi-walled carbon nanotubes modified carbon paste electrode[J]. Sensors and Actuators B, 2014, 196: 467~474.
- Wang Shu-qing, Yin Yi-mei, Lin Xiang-qin. Cooperative effect of Pt nanoparticles and Fe(III) in the electrocatalytic oxidation of nitrite[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(3): 259~262.
- Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods[M]. New York: John Wiley Sons, 1980: 540.
- Zhao Kun, He Yi, Zhu Cheng-yun, et al. Electrochemical behavior of propranolol hydrochloride in neutral solution on platinum nanoparticles doped multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode[J]. Electrochimica Acta, 2012, 80: 405~410.