

文章编号: 1000-5862(2013) 01-0079-05

电化学方法制备石墨烯修饰电极 在亚硝酸根检测中的应用

于浩¹, 王毅¹, 简选¹, 李延瑞², 齐广才¹

(1. 延安大学化学与化工学院 陕西 延安 716000; 2. 延长油田股份有限公司王家川采油厂 陕西 延安 716000)

摘要: 采用循环伏安法直接制备了石墨烯修饰玻碳电极并对其进行了表征, 研究了亚硝酸根在石墨烯修饰玻碳电极上的电化学行为. 研究表明: 石墨烯修饰电极对亚硝酸根的氧化有良好的电催化活性, 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 缓冲液 (pH 值为 7.0) 中动态安培法检测亚硝酸根的线性范围为 $2.69 \times 10^{-6} \sim 8.13 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $8.13 \times 10^{-4} \sim 8.56 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 灵敏度分别为 42.68 和 $10.91 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$, 检出限为 $8.68 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($3s_b$). 利用该方法测定了土壤样中亚硝酸根的含量, 结果令人满意.

关键词: 石墨烯; 化学修饰电极; 亚硝酸根; 电催化

中图分类号: O 646.22

文献标志码: A

0 引言

亚硝酸盐在自然界, 如土壤、自然水源和食品等物质中广泛存在^[1], 它是氮循环中间产物之一. 但是亚硝酸盐进入人体后, 对人体有严重的危害^[2]. 亚硝酸盐对人体危害方式主要有 2 种^[3-4]: 一种是亚硝酸盐与人体血液中的血红素结合生成甲基血红蛋白, 使得血红素失去输送氧的能力, 从而导致组织缺氧. 另一种是亚硝酸盐可以和芳胺或者甲胺发生反应生成亚硝胺而致癌. 因此, 对环境中亚硝酸根的严格检测以保证人体健康是十分必要的.

检测亚硝酸盐的方法主要有光度法^[5-6]、色谱法^[7-8]及电化学方法^[9-11]等, 其中电化学分析法具有仪器简单、分析速度快、灵敏度高、成本低廉等特点而得到广泛应用. 自从 2004 年 K. S. Novoselov 等^[12]成功发现了石墨烯以来, 石墨烯以其比表面积大、导电性好及优异的电催化活性等物理化学性质^[13], 在电分析化学中得到了广泛的应用^[14-16].

本文以氧化石墨烯溶液为前驱体, 采用循环伏安法直接制备了石墨烯修饰玻碳电极, 研究了亚硝酸根在石墨烯修饰玻碳电极上的电化学行为, 据此建立了定量检测土壤样品中亚硝酸根含量的新方法.

并与中华人民共和国国家环境保护标准^[17]进行了对照, 结果令人满意.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

CHI660D 型电化学工作站(上海晨华仪器有限公司), 三电极系统: 工作电极为石墨烯修饰电极(ERGO/GCE)或玻碳电极(GCE), 辅助电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极; JSM-6700F 扫描电子显微镜(日本电子株式会社); KQ-250B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司).

天然鳞片石墨(厚度小于 $30 \mu\text{m}$, 碳质量分数为 99.9%, 青岛莱西市南墅发达石墨公司); 亚硝酸钠(NaNO_2 , 西安化学试剂厂). 实验所用其它试剂均为分析纯, 水为 2 次蒸馏水.

1.2 氧化石墨烯的制备

采用修正 Hummers 法^[18]和文献[19]的方法制备氧化石墨. 将制备的氧化石墨用 2 次蒸馏水分散, 然后在超声清洗器中超声约 4 h, 静置过夜. 取出上层液离心分离并在 40°C 真空干燥, 即得氧化石墨烯(GO).

收稿日期: 2012-09-18

基金项目: 陕西省自然科学基金(2010JQ2005)资助项目.

作者简介: 于浩(1971-), 男, 陕西宝鸡人, 副教授, 博士, 主要从事电分析化学和生物电化学传感器方面的研究.

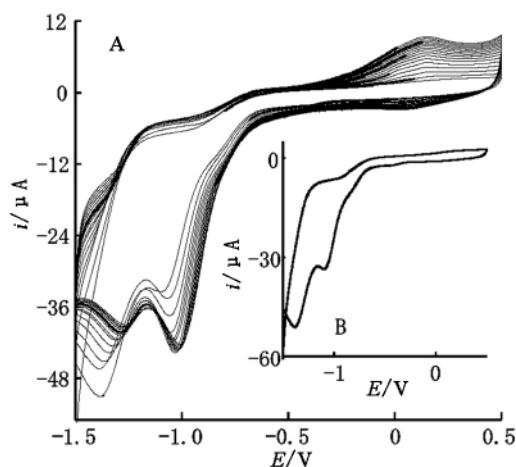
1.3 石墨烯修饰电极的制备

将玻碳电极用粒径为 $0.05\ \mu\text{m}$ 的氧化铝粉在磨料上抛光,然后依次在无水乙醇和 2 次蒸馏水中超声清洗,室温下干燥.将处理好的玻碳电极置于 $1.0\ \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}\ \text{GO} + 0.05\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaCl}$ 溶液中,通 N_2 除氧,采用循环伏安法以 $20\ \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度在 $-1.5 \sim 0.5\ \text{V}$ 电位范围内扫描一定的圈数,即得石墨烯修饰玻碳电极.

2 结果与讨论

2.1 石墨烯修饰电极的制备

图 1(A) 为在 $1.0\ \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}\ \text{GO} + 0.05\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaCl}$ 溶液中电化学沉积石墨烯的循环伏安图,图 1(B) 为沉积图的第 1 圈.由图 1 可见,在上述溶液中,循环伏安图上于 $0.14\ \text{V}$ 和 $0.05\ \text{V}$ 处出现了一对氧化还原峰,在 $-1.00\ \text{V}$ 和 $-1.38\ \text{V}$ 处出现了 2 个还原峰.其中 $0.14\ \text{V}$ 和 $0.05\ \text{V}$ 处的一对氧化还原峰的出现说明有石墨烯在玻碳电极的表面沉积出来,而且随着沉积圈数的增加峰电流也明显增加. $-1.00\ \text{V}$ 处的还原峰是由溶液中氧化石墨烯所产生的,随着沉积的进行,该峰峰电流先增大后基本不变,峰电位向正向略有移动,这是由于在电极表面有石墨烯生成使得该峰峰电流和电位发生变化.而 $-1.38\ \text{V}$ 处的还原峰是沉积于电极表面的石墨烯上含氧官能团所产生的,随着沉积的进行,该峰峰电流迅速减小,这是由于含氧官能团被电化学还原.以上结果说明,石墨烯电化学沉积于电极表面^[20-21].



A: 沉积图; B: 沉积图的第 1 圈.

图 1 电化学沉积石墨烯的循环伏安图

2.2 修饰电极的表征

图 2 为石墨烯修饰玻碳电极和裸玻碳电极在 $5.0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的电化学阻抗图.由图 2 可知,裸玻碳电极 A 的容抗弧较大,而石墨烯修饰电极 B 的容抗弧明显减小,说明修饰电极表面电子转移阻力减小,这是由于石墨烯沉积于电极表面使导电性增强所致.通过对比说明石墨烯沉积于电极表面.图 3 为石墨烯修饰电极的扫描电镜图,由图 3 可见,电极表面出现了石墨烯的褶皱状结构,这说明通过一步电化学还原法可制备石墨烯修饰玻碳电极.

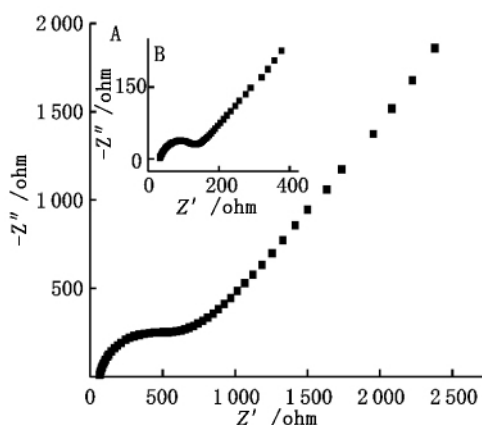


图 2 不同电极的电化学阻抗谱图



图 3 石墨烯修饰电极的电镜扫描图

通过以上的表征实验,说明在该实验条件下可以采用循环伏安法以氧化石墨烯为前驱体直接制备出石墨烯修饰玻碳电极.

2.3 亚硝酸根在石墨烯修饰电极上的电化学行为

图 4(A) 为亚硝酸根在不同电极上的循环伏安图,其中 a 和 b 分别为裸玻碳电极和石墨烯修饰电极在空白溶液中的循环伏安图, c 和 d 则分别为上述电极在加入 $1.00 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸根后的循环伏安图.由图 4 可知,在裸玻碳电极上,亚硝酸根没有明显的氧化峰;而在石墨烯修饰电极上,亚硝

酸根在 0.8 V 处出现一个氧化峰, 且电流响应明显大于裸玻碳电极. 以上结果说明石墨烯修饰电极对亚硝酸根有很强的电催化氧化活性. 随着亚硝酸根

浓度的增大, 峰电流随之增大(见图 4(B)), 线性范围为 $9.91 \times 10^{-4} \sim 9.92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 (r) 为 0.999 8(见图 4(C)).

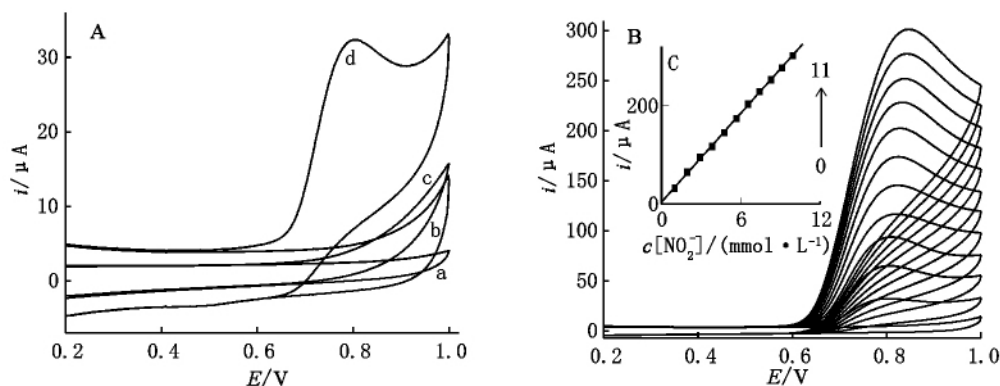


图4 亚硝酸根在不同电极上的循环伏安图
A. a c: 裸玻碳电极; b d: 石墨烯修饰玻碳电极; a c: 空白溶液; b d: 加入 1.00 mmol/L NO_2^- . B. 不同浓度亚硝酸根在修饰电极上的循环伏安图. 曲线 1 ~ 曲线 11 依次加入: 0, 0.99, 1.96, 2.91, 3.85, 4.76, 5.66, 6.54, 7.41, 8.27, 9.09, 9.91 mmol/L NO_2^- ; E: 0.2 ~ 1.0 V; μ : 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

图4 亚硝酸根在不同电极上的循环伏安图

采用循环伏安法研究了电位扫描速率对峰电流和峰电位的影响. 在含有 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸根的 0.10 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH 值为 7.0) 缓冲溶液中, 电位范围为 0.2 ~ 1.0 V, 以不同的扫描速率进行实验. 结果表明, 亚硝酸根的氧化峰电流随着扫描速率的增加而增加. 扫描速率在 5 ~ 500 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的范围内时, 氧化峰峰电流与扫描速率的平方根成正比, 相关系数 (r) 为 0.999 9, 说明该电极反应为扩散控制.

2.4 实验条件优化

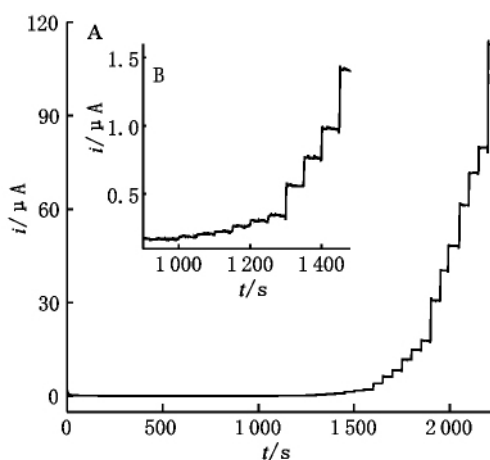
2.4.1 支持电解质的影响 按照实验方法, 分别记录了一定浓度的亚硝酸根在 KCl、 NaNO_3 、B-R、HAc-NaAc 和 PBS 缓冲溶液中的循环伏安图. 实验结果表明, 在 0.10 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ PBS 缓冲溶液中亚硝酸根氧化峰的峰型最好, 峰电流响应最大. 因此, 选择 0.10 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ PBS 缓冲溶液作为支持电解质溶液.

2.4.2 pH 值对亚硝酸根测定的影响 采用循环伏安法考察了溶液的 pH 值对定量测定亚硝酸根的影响. 实验结果表明, 当 pH 值在 5.0 ~ 9.0 范围内变化时, 亚硝酸根氧化峰峰电位逐渐负移, 峰电流先增大后减小, 当 pH 值为 7.0 时峰型最好, 峰电流最大. 故选择 pH 值为 7.0 的 0.10 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ PBS 缓冲溶液作为定量测定亚硝酸根的支持电解质溶液.

2.5 线性范围、检出限

图 5(A) 为加入不同浓度亚硝酸根的动力学计时安培响应, 图 5(B) 为 950 ~ 1450 s 的 $i-t$ 曲线. 由

图 5 可知, 响应电流随着亚硝酸根的加入呈台阶状逐渐增加, 符合稳态电流的特征. 在优化的实验条件下, 电流响应与亚硝酸根浓度在 $2.69 \times 10^{-6} \sim 8.13 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $8.13 \times 10^{-4} \sim 8.56 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内分段成线性, 相关系数 (r) 分别为 0.999 7 和 0.999 2, 灵敏度分别为 42.68 和 10.91 $\mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$, 检出限 ($3s_b$) 为 $8.68 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



A. t : 0 ~ 2500 s; B. t : 1000 ~ 1450 s.

图5 亚硝酸根在石墨烯修饰电极上的动态安培响应

2.6 稳定性、重现性和干扰实验

在优化的实验条件下, 使用该修饰电极对 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸根连续平行测定 5 次, 其测定结果的相对标准偏差为 1.3%, 将该电极放置 1 周后再次测定相同浓度的亚硝酸根, 电流响应

变化不超过 1.5% ,表明该电极具有良好的稳定性和重现性.

对一些常见的离子和有机物的干扰进行了考察.实验结果表明,当测定相对误差不大于 5% 时,常见的离子和有机物对检测均不产生干扰.

2.7 样品分析

取延安市洛川县的土壤样品 2 份,按中华人民共和国国家环境保护标准进行样品处理.取一定量

的处理好的样品溶液加入到容量瓶中定容.在优化的实验条件下,采用动力学计时安培法进行测量测定.每份样品平行测定 5 次,其平均值分别为 5.34×10^{-6} 和 $5.73 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相对标准偏差(RSD)为 0.68%,加标回收率为 99.7% ~ 100.2%.测定结果如表 1 所示.通过 t 检验,本方法测定结果与中华人民共和国国家环境保护标准测定的结果无统计学上显著性差异.

表 1 土壤中亚硝酸根含量的测定结果

样品号	标准方法结果/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	本法测定结果/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
1	5.32	5.34	2.00	7.36	100.2
			4.00	9.31	99.8
			6.00	11.33	99.9
2	5.74	5.73	1.00	6.71	99.7
			3.00	8.75	100.2
			5.00	10.72	99.9

3 参考文献

- [1] Jeffrey J ,Sindelar ,Andrew L. Human safety controversies surrounding nitrate and nitrite in the diet [J]. Nitric Oxide 2012 26(4) : 259-66.
- [2] Nicolaas J H ,Raaij-Audrey C ,Noguchi ,et al. Dietary nitrate and nitrite modulate blood and organ nitrite and the cellular ischemic stress response [J]. Free Radical Biology and Medicine 2009 47(5) : 510-517.
- [3] Davis J ,Compton R G. Sonoelectrochemically enhanced nitrite detection [J]. Analytical Chemical Acta 2000 404(2) : 241-247.
- [4] Chow C K ,Hong C B. Dietary vitamin E and selenium and toxicity of nitrite and nitrate [J]. Toxicology 2002 , 180(2) : 195-207.
- [5] Kuznetsov V ,Zemyatova S. Flow-injection spectrophotometry of nitrites based on the diazotization reactions of azine dyes [J]. Journal of Analytical Chemistry 2007 62(7) : 637-644.
- [6] Afkhami A ,Bahram M ,Gholami S ,et al. Micell-mediated extraction for the spectrophotometric determination of nitrite in water and biological samples based on its reaction with *p*-nitroaniline in the presence of diphenylamine [J]. Analytical Biochemistry 2005 336(2) : 295-299.
- [7] Ito K ,Takayama Y ,Makabe N ,et al. Ion chromatography for determination of nitrite and nitrate in seawater using monolithic ODS columns [J]. Journal of Chromatography A 2005 1083(1) : 63-67.
- [8] Niedzielski P ,Kurzyca I ,Siepak J. A new tool for inorganic speciation study: Simultaneous determination of ammonium ion ,nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples [J]. Analytica Chimica Acta 2006 577(2) : 220-224.
- [9] Cui Lin ,Zhu Jianying ,Meng Xiaomeng ,et al. Controlled chitosan coated Prussian blue nanoparticles with the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres as a redox mediator for the electrochemical oxidation of nitrite [J]. Sensors and Actuators B: Chemical 2012 161(1) : 641-647.
- [10] Huang Xue ,Li Yongxin ,Chen Yuanli ,et al. Electrochemical determination of nitrite and iodate by use of gold nanoparticles/poly(3-methylthiophene) composites coated glassy carbon electrode [J]. Sensors and Actuators B: Chemical 2008 , 134(2) : 780-786.
- [11] Abolanle S ,Adekunle J ,Jeseelan P ,et al. Probing the electrochemical behaviour of SWCNT-cobalt nanoparticles and their electrocatalytic activities towards the detection of nitrite at acidic and physiological pH conditions [J]. Electrochimica Acta 2010 55(14) : 4319-4327.
- [12] Novoselov K S ,Geim A K ,Morozov S V ,et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science , 2004 306(5696) : 666-669.
- [13] Namiki ,Tsukuba ,Ibaraki. Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage [J]. The Chemical Record 2009 9(4) : 211-223.
- [14] Shao Yuyan ,Wang Jun ,Wu Hong ,et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review [J]. Electroanalysis 2010 22(10) : 1027-1036.

- [15] Pumera M, Ambrosi A, Bonanni A, et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensing [J]. *Trends in Analytical Chemistry* 2010, 29(9): 954-965.
- [16] 袁慧珍, 宋永海, 张梅, 等. 磷钼酸/壳聚糖功能化的石墨烯多层膜修饰电极及其电化学行为 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2011, 35(5): 512-516.
- [17] 国家环境保护总局. 土壤氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法 (HJ634-2012) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [18] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [19] Pham T A, Choi B C, Jeong Y T. Facile covalent immobilization of cadmium sulfide quantum dots on graphene oxide nanosheets: preparation, characterization and optical properties [J]. *Nanotechnology* 2010, 21(46): 465-603.
- [20] Chen Liyun, Tang Yuanhong, Wang Ke, et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application [J]. *Electrochemistry Communications* 2011, 13(2): 133-137.
- [21] Wang Zhijuan, Zhou Xiaozhu, Zhang Juan, et al. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(32): 14071-14075.

Preparation of Graphite Modified Electrode by Direct Electrochemical Method and Its Application for Determination of Nitrite

YU Hao¹, WANG Yi¹, JIAN Xuan¹, LI Yan-rui², QI Guang-cai¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an Shanxi 716000, China;

2. Oil Production Plant of Wangjiachuan, Yanchang Oil Field CO. LTD, Yan'an Shanxi 716000, China)

Abstract: A graphite modified glassy carbon electrode was fabricated by cyclic voltammetry and was characterized with EIS and SEM techniques. Moreover, the electrochemistry behavior of nitrite was also studied on the resulting modified electrode. The results showed that the resulting modified electrode had high electrocatalytic activity to the oxidation of nitrite. Based on this, an amperometry for determination of nitrite was established in 0.10 mol · L⁻¹ pH 7.0 phosphate buffer solution. Under the optimum conditions, the oxidation peak current have linear relationships with concentration of nitrite over the range of $2.69 \times 10^{-6} \sim 8.13 \times 10^{-4}$ mol · L⁻¹ ($r = 0.9997$) and $8.13 \times 10^{-4} \sim 8.56 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹ ($r = 0.9992$) with the detection limit of 8.68×10^{-7} mol · L⁻¹ ($3s_b$). The sensitivity for the determination of nitrite was 42.68 and 10.91 $\mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$. The proposed method was applied to detect nitrite in real sample with satisfactory results.

Key words: graphite; chemical modified electrode; nitrite; electrocatalysis

(责任编辑: 刘显亮)