

# 电化学掺铜 ( $\text{Cu}$ ) 类普鲁士蓝膜修饰电极的制备及其对亚硝酸根的测定

刘赵荣\* 王玉春 弓巧娟

(运城学院应用化学系, 运城 044000)

**摘要** 研究在普鲁士蓝 (PB) 修饰膜中, 利用电化学方法掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  制备的掺  $\text{Cu}^{2+}$  类普鲁士蓝 ( $\text{Cu}2\text{PB}$ ) 修饰膜。通过循环伏安和交流阻抗实验, 考察了制备的  $\text{Cu}2\text{PB}$  修饰膜的电化学性质和对  $\text{NO}_2^-$  的响应特性, 并与 PB 修饰膜进行了比较。研究表明, 掺  $\text{Cu}^{2+}$  后不仅改变了 PB 膜的内部结构, 其电化学性能也发生了明显变化, PB 修饰膜对  $\text{NO}_2^-$  无电催化作用, 而  $\text{Cu}2\text{PB}$  修饰膜对亚硝酸根具有明显的电催化作用。在  $\text{pH} = 5.85$  的 PBS 缓冲溶液中,  $\text{NO}_2^-$  的浓度在  $1.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  范围内与还原峰电流呈良好的线性关系 ( $r = 0.9983$ ); 检出限 ( $3\text{SN}$ ) 为  $1.0 \text{ nmol/L}$ 。本法用于实际样品的测定, 回收率为  $97.5\% \sim 104\%$ , 结果令人满意。

**关键词** 类普鲁士蓝膜; 修饰电极; 亚硝酸根; 循环伏安法

## 1 引言

亚硝酸根 ( $\text{NO}_2^-$ ) 是氮循环的中间产物之一, 广泛存在于与生命过程密切相关的土壤、天然水和食品中。由食物链进入人体的  $\text{NO}_2^-$ , 不仅能够与血色素结合或氧化低铁血红蛋白生成高铁血红蛋白, 造成人体缺氧中毒, 而且能够与胃液中不同的胺类反应产生致癌的亚硝胺类, 进而引起消化系统器官的癌变。此外, 空气中各种含氮污染物也常转化为  $\text{NO}_2^-$ 。因此, 简便、快速定量分析  $\text{NO}_2^-$  具有重要的意义。

目前, 测定  $\text{NO}_2^-$  的方法主要有分光光度法<sup>[1, 2]</sup>、荧光猝灭法<sup>[3]</sup>、流动注射法<sup>[4]</sup>、荧光光度法<sup>[5]</sup>和电化学方法<sup>[6-8]</sup>。其中, 电化学法以其准确、简便、成本低等优点引起了分析工作者的广泛关注<sup>[9-11]</sup>。但由于  $\text{NO}_2^-$  在裸玻碳电极上的还原反应有较大的过电位而难以进行。因此, 需对电极表面进行修饰。以 PB 为代表的多核过渡金属氰化物薄膜因具有良好的导电性、高度的稳定性等优点, 在修饰电极方面有很大的应用潜力, 而对其进行掺杂更加丰富了这一研究领域<sup>[12, 13]</sup>。本研究采用自制的电化学掺杂  $\text{Cu}^{2+}$  的类普鲁士蓝膜修饰玻碳电极, 实现了对  $\text{NO}_2^-$  快速、准确的测定。此修饰电极具有制备简单, 成本低廉, 灵敏度高, 响应速度快, 稳定性和重现性好等优点。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

CHI660C 电化学工作站 (上海辰华仪器公司); 三电极系统: 玻碳电极 ( $\phi = 4 \text{ mm}$ ) 及修饰电极为工作电极, 铂片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极; KQ3200E 型超声波清洗器 (江苏省昆山市超声仪器有限公司); PH523C 型精密酸度计 (上海大普仪器有限公司)。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{CuSO}_4$  (天津市瑞金特化学品有限公司); 溴化十六烷基三甲胺 (CATB, 北京鼎国生物技术有限责任公司);  $\text{NaNO}_2$  (天津市标准科技有限公司), 所有试剂均为分析纯。实验用水均为三次蒸馏水。

### 2.2 实验方法

在室温下, 以玻碳电极、PB 膜修饰电极和  $\text{Cu}2\text{PB}$  膜修饰电极为工作电极, 铂片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极 (以下电位都是相对此电极而言), 进行循环伏安和交流阻抗等电化学测定。

### 2.3 电极制备

以玻碳电极 ( $\phi = 4 \text{ mm}$ ) 为基底电极, 用金相砂纸打磨后, 依次在无水乙醇、三次蒸馏水中超声清洗

2009210215 收稿; 2010202227 接受

本文系运城学院院级基金 (No 20060231) 资助项目

\* E-mail: lzt0104@yahoo.com.cn

5 min。以处理好的电极为工作电极, 在新配制的含 0.5 mmol/L  $\text{FeCl}_3$ , 0.5 mmol/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 0.1 mol/L  $\text{KCl}$ , 0.02 mol/L  $\text{HCl}$  和 0.92 mmol/L  $\text{CATB}$  的溶液中, 以 0.10 V/s 的扫描速度, 在 -0.2~1.0 V 电位区间进行循环伏安扫描, 直至峰电流基本稳定, 然后在含 0.1 mol/L  $\text{KCl}$  和 0.02 mol/L  $\text{HCl}$  溶液中扫描至稳定, 取出冲洗晾干, 即可制得稳定的 PB 膜修饰电极<sup>[14]</sup>。

以 PB 膜修饰电极为工作电极, 在 pH 5.85 的 PBS 缓冲溶液中, 以 0.10 V/s 的扫描速度, 在 -0.2~0.6 V 电位区间进行循环伏安扫描至稳定后, 加入适量  $\text{CuSO}_4$ , 继续扫描至稳定, 即制得稳定的  $\text{Cu}_2\text{PB}$  膜修饰电极。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 修饰电极表征

图 1 是分别以 PB 膜修饰电极 (a) 和  $\text{Cu}_2\text{PB}$  膜修饰电极 (b) 为工作电极, 在 pH = 5.85 的 PBS 缓冲溶液中的循环伏安图。PB 膜修饰电极在含  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中循环伏安扫描后, 普鲁士蓝中高自旋铁位于 0.10 V 附近的一对特征氧化还原峰<sup>[15]</sup> 消失, 说明  $\text{Cu}^{2+}$  可能进入了普鲁士蓝膜的内部, 取代了普鲁士蓝中的高自旋铁, 形成掺杂铜(0)类的普鲁士蓝膜。PB 膜修饰电极 (a) 和  $\text{Cu}_2\text{PB}$  膜修饰电极 (b) 在  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液中的电化学阻抗谱如图 2 所示。掺  $\text{Cu}^{2+}$  后 Nyquist 图的高频区和低频区均发生了相应的变化, 这说明  $\text{Cu}^{2+}$  的介入引起膜的内部结构发生了改变, 这进一步证实形成了掺杂铜(0)类的普鲁士蓝膜。

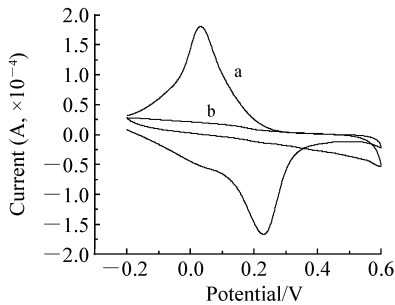


图 1 PB 膜修饰电极 (a) 和  $\text{Cu}_2\text{PB}$  膜修饰电极 (b) 在空白溶液中的循环伏安图

Fig 1 Cyclic voltammogram of Prussian blue (PB) film modified electrode (a) and  $\text{Cu}_2\text{PB}$  film modified electrode (b) in the blank solution

#### 3.2 修饰电极对 $\text{NO}_2^-$ 的电催化作用

分别以 PB 膜修饰电极 (a) 和  $\text{Cu}_2\text{PB}$  膜修饰电极 (b) 为工作电极, 在含 1.0 mmol/L  $\text{NO}_2^-$  的 PBS 缓冲溶液 (pH 5.85) 中, 以 0.10 V/s 的扫描速度, 在 -0.2~0.6 V 电位区间进行循环伏安扫描, 如图 3 所示。曲线 a 只在 0.10 V 附近有一对 PB 膜的氧化还原峰, 而曲线 b 在 0.475 V 处出现一明显的还原峰, 结合图 1 可知, 此峰即为  $\text{NO}_2^-$  的还原峰。由此可见, PB 修饰膜对  $\text{NO}_2^-$  没有电催化作用, 而  $\text{Cu}_2\text{PB}$  修饰膜对  $\text{NO}_2^-$  具有明显的电催化作用<sup>[16]</sup>。

#### 3.3 实验条件对 $\text{NO}_2^-$ 在修饰电极上电化学行为的影响

3.3.1 底液的影响 以  $\text{Cu}_2\text{PB}$  膜修饰电极为工作电极, 分别在含 1.0 mmol/L  $\text{NO}_2^-$  的 PBS,  $\text{HAc}/\text{NaAc}$ ,  $\text{HCl}/\text{Tris}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和饱和  $\text{KCl}$  中进行循环伏安测定。结果表明, 在 PBS 缓冲溶液中的峰型较好, 峰电流较大, 故本实验采用 PBS 缓冲溶液作为底液。

3.3.2 pH 值的影响 在  $\text{NO}_2^-$  浓度为 1.0 mmol/L, pH 值分别为 2.93, 3.60, 4.35, 5.20, 5.85, 6.20 和

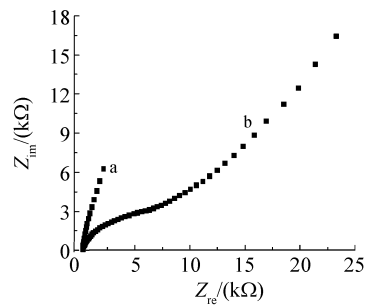


图 2 PB 膜修饰电极 (a) 和  $\text{Cu}_2\text{PB}$  膜修饰电极 (b) 的电化学阻抗谱

Fig 2 Nyquist plots of PB film modified electrode (a) and  $\text{Cu}_2\text{PB}$  film modified electrode (b) in the blank solution

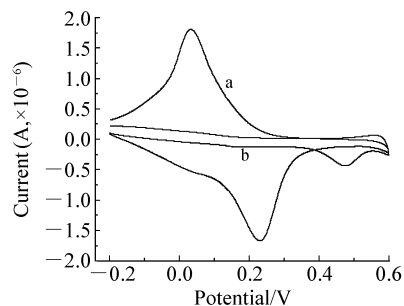


图 3 PB 膜修饰电极 (a) 和  $\text{Cu}_2\text{PB}$  膜修饰电极 (b) 在含  $\text{NO}_2^-$  溶液中的循环伏安图

Fig 3 Cyclic voltammogram of PB modified electrode (a) and  $\text{Cu}_2\text{PB}$  modified electrode (b) in  $\text{NO}_2^-$  solution

7.00 的 PBS 缓冲溶液中, 以 Cu2PB 膜修饰电极为工作电极进行循环伏安测定。结果发现, pH 值分别为 2.193 和 3.160 时, 峰电流很小, 且峰型不好, pH 值在 4.35~7.00 区间的峰电流较大, 且峰型较好, 故本实验选择 pH=5.85 的 PBS 溶液为底液。

**3.3.3 扫描速度的影响** 以 Cu2PB 膜修饰电极为工作电极, 在含 1.0 mmol/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的 pH=5.85 的 PBS 溶液中, 以不同的扫描速度进行循环伏安测定, 如图 4 所示。从图 4 可看出, 还原峰电流和峰电位均随扫描速度的增加而增加, 其峰电流与扫速的关系如图 4 插图, 还原峰电流 ( $I_p$ ) 与扫速的平方根 ( $v^{1/2}$ ) 呈现良好的线性关系 (线性方程为:  $I_p = 1.442 \times 10^{-4} v^{1/2} + 1.338 \times 10^{-5}$ , 相关系数  $R = 0.9941$ )。由此可知, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在 Cu2PB 修饰膜上的还原过程具有扩散控制的特征<sup>[17]</sup>。

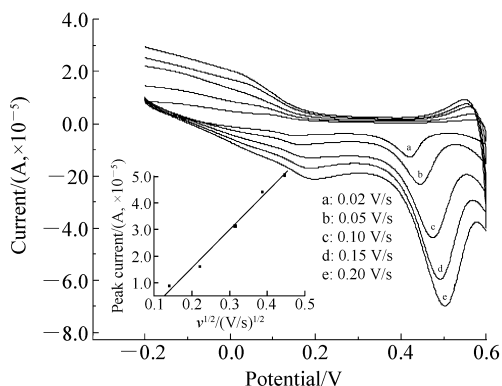


图 4 不同扫速下 Cu2PB 膜修饰电极循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammograms of Cu<sub>2</sub>PB modified electrode in different scan rates

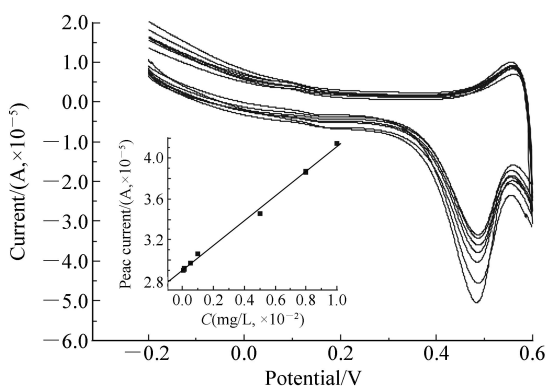


图 5 峰电流与 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度的关系图

Fig 5 Relationship between peak current and content of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

### 3.4 线性范围、检出限、稳定性及重现性

循环伏安实验结果表明, 在 pH=5.85 的 PBS 缓冲溶液中, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在 Cu2PB 修饰膜上的还原峰电流与其浓度在  $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 范围内呈线性关系 (图 5), 线性方程为  $I_p = 0.00121C + 2.903 \times 10^{-5}$ , 相关系数  $R = 0.9983$ , 检出限 (3S<sub>N</sub>) 为 1.0 μmol/L。

在优化实验条件下, 以 Cu2PB 膜修饰电极每天测定含 1.0 mmol/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的溶液 1 次, 保存于 pH=5.85 的 PBS 溶液中, 连续测定 3 周后, Cu2PB 膜修饰电极对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的响应信号仍保持在 93% 以上, 表明此 Cu2PB 修饰电极具有长时间的稳定性。相同实验条件下, 在该电极上进行 10 次重复测定, 峰电流的 RSD 为 0.198%, 说明此修饰电极重现性良好。

### 3.5 干扰实验

在相同实验条件及误差允许范围内, 考察了常见共存离子对 1.0 mmol/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 测定电流响应信号的影响。实验结果表明, F<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Ac<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 对测定电流响应信号无影响, 而 10 倍的抗坏血酸和多巴胺干扰测定。

### 3.6 样品分析

将本方法用于生活用水、工业废水和 NaNO<sub>2</sub> 注射液中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的测定。分别准确量取 100、100 和 110 mL 样品配制成 100 mL 底液为 pH=5.85 的 PBS 的溶液, 在相同实验条件下进行检测。然后在样品中加入不同量的 NaNO<sub>2</sub> 进行加标回收实验。平行测定 3 次, 测定结果见表 1。结果表明, 此修饰电极制作简便, 检出限低, 在一定条件下可用于 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的检测。

表 1 实际样品的测定结果

Table 1 Analytical results of real samples

样品 Samples	本底值 Original (mol/L)	加标量 Added (mol/L)	测定总值 Total found (mol/L)	回收率 Recoveries (%)
生活用水 Living water	-	$8.5 \times 10^{-5}$	$8.6 \times 10^{-5}$	101.0
工业废水 Waste water	$8.1 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$	97.5
NaNO <sub>2</sub> 注射液 NaNO <sub>2</sub> injection	$4.3 \times 10^{-1}$	$2.3 \times 10^{-1}$	$6.7 \times 10^{-1}$	104.0

## References

- 1 Afkhami A, Bahran M, Gholami S, Zand Z. *Analytical Biochemistry*, 2005, 336(2): 295~299
- 2 MA Jian(马剑), ZHANG Min(张敏), YUAN Dongxing(袁东星), LI Quanlong(李权龙). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2009, 37(2): 313~313
- 3 FANG Shihong(房世红), WANG Xinjun(王新俊), GUO Xiangfeng(郭祥峰), JIALihua(贾丽华). *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)* (理化检验(化学分册)), 2008, 44(9): 898~899
- 4 Burakhan R, Oshina M, Grudpan K, Motomizu S. *Talanta*, 2004, 64(5): 1259~1265
- 5 XIAN Caixia(谢彩霞), WU Fangying(吴芳英). *Journal of Instrumental Analysis*(分析测试学报), 2008, 27(8): 904~906
- 6 Bmmhan T, Yilmaz G, ler Somer J. *Electroanal. Chem.*, 2008, 624(122): 59~63
- 7 Hassan S SM, Marzouk SAM, Sayour H FM. *Talanta*, 2003, 59(6): 1237~1244
- 8 ZHENG Zhizhang(郑志祥), SUN Yuyun(孙玉琴), GAO Zuoning(高作宁). *Journal of Instrumental Analysis*(分析测试学报), 2008, 27(8): 509~512
- 9 Zhen HW, Tian FK. *Talanta*, 2004, 62(2): 351~355
- 10 Dhaoui W, Bouzitoun M, Zarrouk H, Ouada HB, Pron A. *Synthetic Metals*, 2008, 158(17218): 722~726
- 11 Palraj Kalimuthu S, Abraham John, 2009, 11(5): 1065~1068
- 12 SONG Qingyun(宋青云), MA Yongjun(马永钧), ZHOU Min(周敏), REN Xiaona(任小娜), PAN Yuying(潘玉莹), FU Zhouzhou(付周周). *Journal of Instrumental Analysis*(分析测试学报), 2009, 28(5): 555~559
- 13 Li NB, Park JH, Park K, Kwon SJ, Shin H, Kwak J. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, (23): 1519~1526
- 14 DING Haiyun(丁海云), SUN Si(孙思), LIY Jun(李一峻), HE Xuewen(何锡文). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis (Natural Science Edition)* (南开大学学报(自然科学版)), 2008, 41(2): 42~46
- 15 Itaya K. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129: 1498~1500
- 16 YANG Hu(杨辉), LU Wenqing(卢文庆). *Applied Electrochemistry*(应用电化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2002, 49~50
- 17 DONG Shaojun(董绍俊), CHE Guangli(车广礼), XIE Yuanwu(谢远武). *Chemically Modified Electrodes*(化学修饰电极). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2003, 54~55

## Preparation of Electrode Modified with Analogous Prussian Blue Film Doped with Copper( $\text{O}^-$ ) Ion by Electrochemistry and Determination of $\text{NO}_2^-$ on Electrode

LIU ZhaoRong\*, WANG YuChun, GONG QiaoJuan

(Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000)

**Abstract** The analogous Prussian blue modified film doped with  $\text{Cu}^{2+}$  ion (Cu2PB) was prepared by mixing  $\text{Cu}^{2+}$  ion in Prussian blue modified film (PB) using electrochemistry means. The Cu2PB film's electrochemical properties and response characteristics on  $\text{NO}_2^-$  were investigated by using the cyclic voltammetry and AC impedance. The experimental results showed that internal structure of PB film was changed and its electrochemical performance also had the obvious change after mixing  $\text{Cu}^{2+}$  ion. Further experiment indicated that there was no electrocatalytic action to  $\text{NO}_2^-$  on the PB modified film, but with obvious electrocatalytic action on the Cu2PB modified film. Linear relationships between values of reductive peak current and concentration of  $\text{NO}_2^-$  were obtained in the ranges of  $1.0 \times 10^{-2}$  to  $5.0 \times 10^{-5}$  mol/L ( $r = 0.9983$ ), with a detection limit (SN = 3) of  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L in PBS cushion solution (pH = 5.85). The proposed method was employed in determining the real samples with recoveries of 97.3% - 104.0%.

**Keywords** Analogous Prussian blue film; Copper Modified electrode; Nitrite; Cyclic voltammetry

(Received 15 October 2009, accepted 27 February 2010)