

2022-08-28

## A Novel Electrochemical Sensor Based on Au/rGO/FeOOH for One-Step Detection of Nitrite

Da-Juan Luo

Bing-Qian Liu

*Guizhou Engineering Laboratory for Synthetic Drugs (Ministry of Education of Guizhou Province), College of Pharmacy, Guizhou university, Guiyang 550025, Guizhou, China; liubingqian96@126.com*

Meng-Yan Qin

Rong Gao

Li-Xia Su

Yong-Huan Su

---

### Recommended Citation

Da-Juan Luo, Bing-Qian Liu, Meng-Yan Qin, Rong Gao, Li-Xia Su, Yong-Huan Su. A Novel Electrochemical Sensor Based on Au/rGO/FeOOH for One-Step Detection of Nitrite[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(8): 2110191.

DOI: 10.13208/j.electrochem.211019

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss8/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 基于 Au/rGO/FeOOH 的新型 电化学传感器一步检测亚硝酸盐

罗大娟, 刘冰倩\*, 覃蒙颜, 高 荣, 苏丽霞, 苏永欢

(贵州大学药学院, 贵州省合成药物工程实验室, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 亚硝酸盐是一种广泛存在的原料, 长期食用会对人体健康不利甚至致癌。因此, 简单、灵敏的亚硝酸盐检测方法的开发具有非常重要的意义。本文合成了金/还原氧化石墨烯/羟基氧化铁 (Au/rGO/FeOOH) 复合材料, 并通过 SEM、XRD 和 EDX 等测试进行了材料表征。将合成的复合材料滴涂在氧化氟锡 (FTO) 电极表面, 利用它们的协同催化氧化性能, 成功构建了一步检测亚硝酸盐 ( $\text{NO}_2^-$ ) 的新型电化学传感器。在最佳优化实验条件下, 通过差分脉冲伏安法实现  $\text{NO}_2^-$  的定量检测, 其线性范围为  $0.001 \sim 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 检出限为  $0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N=3$ ), 且响应时间小于 2 s。同时, 所制备的传感器表现出良好的选择性和重现性, 也能用于实际样品的测定。

**关键词:** 亚硝酸盐; Au/rGO/FeOOH; 电化学传感器; 一步检测

## 1 引 言

亚硝酸盐是一类含氮无机化合物, 广泛存在于自然环境和人类生活中。它在很多领域发挥着一定作用, 尤其在肉制品保鲜方面, 适量的亚硝酸盐有抑菌和防腐效果<sup>[1]</sup>, 但过量或长期摄入会导致各种疾病<sup>[2-3]</sup>, 如循环系统衰竭、致癌、致畸。因此, 亚硝酸盐的检测对健康防护非常重要。目前, 检测亚硝酸盐的方法主要包括化学分析法、荧光<sup>[4]</sup>、紫外分光光度法<sup>[5]</sup>以及色谱法<sup>[6]</sup>。这些方法灵敏度及选择性都很理想, 但也存在一些不足: 操作繁琐, 仪器昂贵, 需要专业人员。因此, 建立一种低成本、高灵敏、快速检测  $\text{NO}_2^-$  的方法引起了广泛的关注。

近年来, 迅速发展的电化学传感器因具有响应速度快、操作简单、灵敏度高、成本较低且选择性好等优点, 在药物分析、食品安全检测、环境监测领域得到了广泛应用。由于  $\text{NO}_2^-$  在裸电极上的

响应较小, 抗干扰性差<sup>[7]</sup>。为提高检测  $\text{NO}_2^-$  的选择性和灵敏度, 需对电极进行修饰。还原型氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 具有良好的导电性、巨大的比表面积, 广泛应用于电化学传感器领域。Tajiki Alireza 等人<sup>[8]</sup>通过咪唑功能化 rGO, 合成了一种具有良好电催化  $\text{NO}_2^-$  的无金属催化剂。金纳米颗粒 (Au) 具有较高的稳定性、导电性以及优异的电催化性能。Lei Peng 等人<sup>[9]</sup>通过金纳米颗粒与 CuNi 空心纳米材料的协同催化作用来提高  $\text{NO}_2^-$  的电催化活性。羟基氧化铁 (FeOOH) 因其稳定性好、比表面积大、高电子转移效率等优点, 也成为电催化的理想材料之一。而复合材料的应用也是值得关注的, Waheed Iqbal 等人<sup>[10]</sup>合成了新型 FeOOH@ZIF-12/石墨烯复合材料, 作为一种高活性、稳定性的水氧化电催化剂; Chengcheng Li 等人<sup>[11]</sup>通过一步电沉积法构建了具有三维网络结构

**Cite as:** Luo D J, Liu B Q, Qin M Y, Gao R, Su L X, Su Y H. A novel electrochemical sensor based on Au/rGO/FeOOH for one-step detection of nitrite. *J. Electrochem.*, 2022, 28(8): 2110191.

收稿日期: 2021-10-20, 修订日期: 2021-12-20. \* 通讯作者, Tel: (86-851)8830717, E-mail: liubingqian96@126.com, nqliu@gzu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21864007, No. 21605029)、贵州省自然科学基金项目 (黔科合基础[2020]1Y042, [2017]5788 黔科合人才平台, [2018]5781 黔科合人才平台) 资助

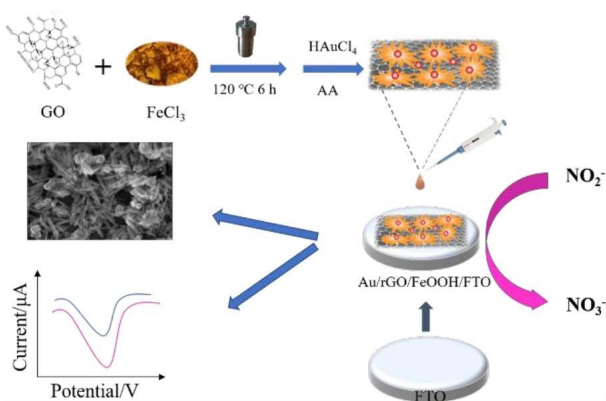


图 1 基于 Au/rGO/FeOOH 复合材料的电化学检测  $\text{NO}_2^-$  的原理。(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram showing electrochemical detection of  $\text{NO}_2^-$  based on Au/rGO/FeOOH composite materials. (color on line)

的 Au-rGO/FTO 电极,用于检测  $\text{NO}_2^-$ ,检出限为  $12 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

本文通过水热法和还原法,首次制备具有大比表面积和良好导电性的 Au/rGO/FeOOH 复合材料,利用该复合材料中三者之间良好的协同催化性能,增强了检测灵敏度,拓展了金属有机框架材料在电化学传感领域的应用。如图 1 所示,利用传统三电极系统,将修饰 Au/rGO/FeOOH 复合材料的 FTO 作为工作电极,构建一步法检测  $\text{NO}_2^-$  电化学传感器。当目标物  $\text{NO}_2^-$  存在时,电极上的材料会将  $\text{NO}_2^-$  电催化氧化生成硝酸根( $\text{NO}_3^-$ ),使得电流增大。这可能是因为  $\text{NO}_2^-$  被氧化时会将电子传递给复合材料,而复合材料上具有较大比表面积、良好导电性的 rGO 会迅速地将电子传递给 FTO 电极,从而增强电流信号。根据电流强度与目标物浓度成正相关,可以定量分析  $\text{NO}_2^-$ 。该电化学传感器制备简单且检测速度快,实现简单、快速、灵敏的一步检测  $\text{NO}_2^-$ 。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

亚硝酸钠(天津市优谱化学试剂有限公司);  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (含金 48%~50%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);大片径氧化石墨烯片(GO,江苏先丰纳米材料科技有限公司);六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,国药集团化学试剂有限公司);硫酸钠、氨水(26%~28%)均购自成都金山化学试剂有

限公司;七水合硫酸亚铁、二水合磷酸二氢钠均购于国药集团化学试剂有限公司;抗坏血酸(AA,99%,麦克林);盐酸(纯度 36%~38%,重庆川东化工有限公司);磷酸氢二钠(天津市科密欧化学试剂有限公司)。其它试剂均为国产分析纯,实验用水为二次水。

600E CHI 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);Sigma-300 型场发射扫描电子显微镜仪(SEM,德国蔡司);XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD,日本岛津);UV-5500PC 紫外-可见分光光度仪(上海元析仪器有限公司);掺杂氟的  $\text{SnO}_2$  导电玻璃(FTO,武汉晶格太阳能科技有限公司);ST3100 pH 计(奥豪斯仪器有限公司);101-1A 电热鼓风干燥箱(天津天泰仪器有限公司);TGL-20 W/S 台式高速离心机(金坛市城东盛联实验仪器厂);QUINTIX35-1CN 型 sartorius 电子天平。

### 2.2 电极的制备和测试

#### 2.2.1 Au 纳米颗粒

参考文献<sup>[12]</sup>,将 1 mL 1% (w/w)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  置于圆底烧瓶,加入 100 mL 去离子水。回流加热至沸腾后,剧烈搅拌下加入 2.5 mL (1%, w/w) 柠檬酸钠,反应 15 min,颜色由浅黄变为酒红。室温下冷却,即得 Au 纳米颗粒,放置 4 °C 储存备用。

#### 2.2.2 Au/rGO/FeOOH 复合材料

参考文献<sup>[13]</sup>,采用水热法制备 FeOOH。首先,将 0.5406 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.2841 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  完全溶解于 30 mL 去离子水中。然后,将得到的混合物转移至 50 mL 高压反应釜中,于 120 °C 下反应 6 h。冷却至室温后,离心收集产品,用去离子水洗涤后,在 60 °C 下干燥。FeOOH/rGO 的合成与 FeOOH 相似,也是采用水热法。先将 6 mg 的氧化石墨烯超声分散在 60 mL 去离子水中,形成棕黄色悬浊液。搅拌下加入 1.0812 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,不停搅拌 30 min 后,把 0.5682 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  加入上述溶液,并搅拌至完全分散。最后,将得到的混合物转移至 50 mL 高压反应釜,在 120 °C 条件下反应 6 h。反应结束后待自然冷却至室温,通过离心收集产品,用去离子水多次洗涤后,在 60 °C 下干燥,即得 FeOOH/rGO 复合材料。

参考文献<sup>[14]</sup>,采用还原法在 FeOOH/rGO 复合材料上原位生成 Au。将 4 mg 上述合成的 FeOOH/rGO 复合材料超声分散在 20 mL 去离子水中,然后磁搅拌下缓慢加入 0.1 mL  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1%,

*w/hv*), 再加入 100  $\mu\text{L}$  氨水 (26% ~ 28%) 和 80  $\mu\text{L}$  抗坏血酸 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液, 4.5 h 后离心, 分别用去离子水和乙醇洗涤。室温下干燥产品, 即得 Au/rGO/FeOOH 复合材料, 4  $^{\circ}\text{C}$  下储存备用。

### 2.2.3 修饰电极

制备传感器之前, 先依次用丙酮、无水乙醇、二次水超声清洗电极各 30 min, 然后 70  $^{\circ}\text{C}$  下烘干 2 h。将 1.5 mg Au/rGO/FeOOH 复合材料超声均匀分散在 1 mL 二次水中, 取 5  $\mu\text{L}$  涂抹在 FTO 电极的固定区域, 置 50  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱干燥半小时, 即得工作电极。

### 2.2.4 电化学测试

在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中组成三电极体系, 以新制的 FTO ( $25 \text{ mm}^2$ ) 为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为对电极。用循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 探索实验可行性, 扫描电压 0 V ~ 1.2 V, 扫描速率为  $0.08 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。通过差分脉冲伏安法 (differential pulse voltammetry, DPV) 考察该传感器对  $\text{NO}_2^-$  的定量分析性能, 扫描电压为 0.4 V ~ 1.2 V, 扫描速率为  $0.004 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。所有实验均在室温下重复 3 次。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Au/rGO/FeOOH 的形貌和结构表征

通过 SEM 表征材料的微观形貌, 如图 2(A) 所示, FeOOH 呈球形花状, 由近似从粒子中心生长的纳米棒 (内插图) 组成。图 2(B) 为 Au/rGO/FeOOH 的 SEM 图像, 可以看出 rGO 薄膜、Au 纳米在 FeOOH 粒子上很好地分散, 表明了复合材料 Au/rGO/FeOOH 制备成功。图 2(C) 为合成材料的紫外可见吸收光谱图, 从图中可以看到, FeOOH (曲线 b) 没有吸收峰, GO (曲线 a) 在 230 nm 处有明显的特征吸收峰, 而 FeOOH/rGO (曲线 c) 没有了 GO 特征吸收峰, 表明 GO 已还原成 rGO。与 FeOOH/rGO 相比, Au/rGO/FeOOH (曲线 d) 在 550 nm 处有 Au 纳米的吸收峰, 这进一步表明复合材料的成功合成。

此外, 通过 XRD 谱图观察材料的结构特征和相组成, FeOOH (曲线 a) 的特征衍射峰大部分与  $\alpha\text{-FeOOH}$  (JCPDS No. 29-0713) 吻合, 而其他峰对应  $\beta\text{-FeOOH}$  (JCPDS No. 34-1266), 说明所合成的 FeOOH 为多晶相。FeOOH/rGO (曲线 b) 没有出现 rGO 的 XRD 峰, 可能是由于 rGO 的含量太低。与

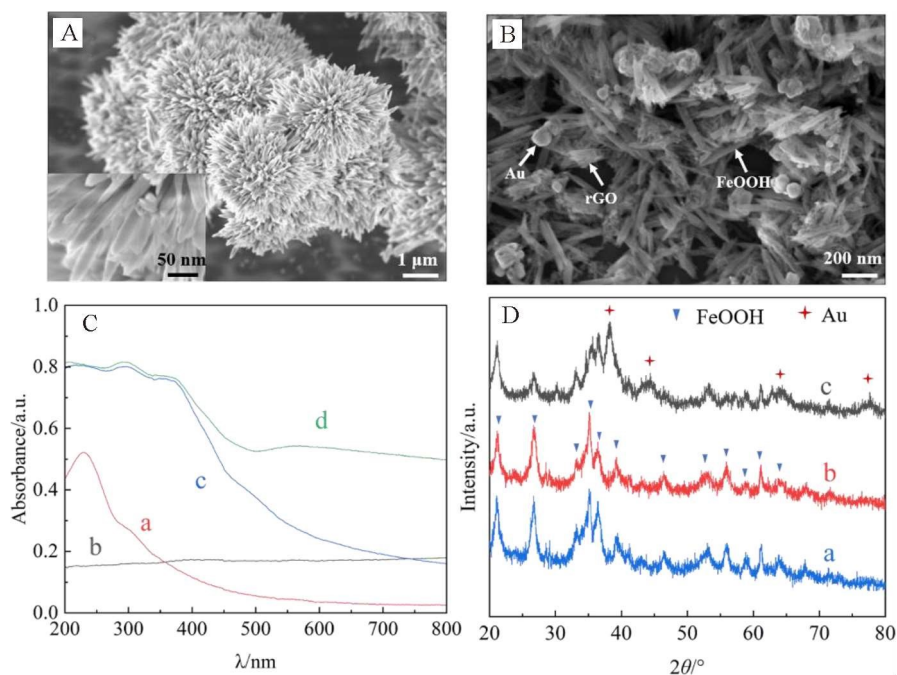


图 2 (A) FeOOH、(B) Au/rGO/FeOOH 的 SEM 图; (C) GO (a)、FeOOH (b)、FeOOH/rGO (c) 和 Au/rGO/FeOOH (d) 的紫外可见光谱图。 (D) FeOOH (a)、FeOOH/rGO (b) 和 Au/rGO/FeOOH (c) 的 XRD 图谱。(网络版彩图)

Figure 2 SEM images of (A) FeOOH and (B) Au/rGO/FeOOH. (C) UV-Vis spectra of GO (a), FeOOH (b), FeOOH/rGO (c) and Au/rGO/FeOOH (d). (D) XRD patterns of FeOOH (a), FeOOH/rGO (b), and Au/rGO/FeOOH (c). (color on line)



FeOOH/rGO 比较, Au/rGO/FeOOH(曲线 c) 位于 38.2°、44.4°、64.6°和 77.5°处有新的衍射峰, 对应 Au 纳米的特征峰, 说明 Au 在复合材料 FeOOH/rGO 上已成功修饰。而且, Au/rGO/FeOOH 也保留了 FeOOH 的特征峰, 表明 rGO、Au 的引入对 FeOOH 的相组成几乎没有影响。另外, 通过 EDS 表征材料的元素组成, 如图 3(A)所示, 复合材料 Au/rGO/FeOOH 含有 C、O、Fe 和 Au 元素。图 3(B) 为复合材料 Au/rGO/FeOOH 放大 2000 倍的 SEM

图, 由于放大倍数较小, 形貌特征不是很明显。图 3 (C)为与之对应的 EDS 元素映射图像。从图中可以看到 C、O、Fe 和 Au 元素分布均匀。以上各表征结果均表明复合材料 Au/rGO/FeOOH 已被成功制备。

### 3.2 不同电极对 NO<sub>2</sub>的电化学响应

为了探索该实验的可行性, 在相同的条件下, 利用 DPV 和 CV 比较 4 种材料电催化氧化 NO<sub>2</sub> 的活性。如图 4(A)所示, 裸电极几乎没有电催化

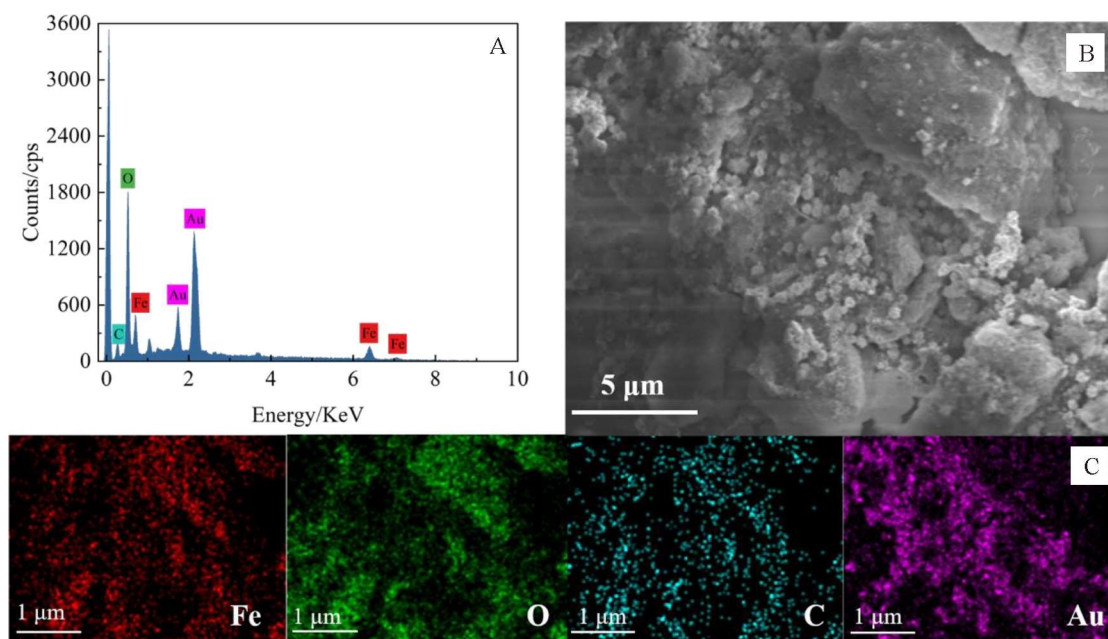


图 3 Au/rGO/FeOOH 的 EDS 图 (A), SEM 图 (B) 和对应的 EDS 元素映射图像 (C)。(网络版彩图)

Figure 3 EDS data (A), SEM image (B) and the corresponding EDS element mapping images (C) of Au/rGO/FeOOH. (color on line)

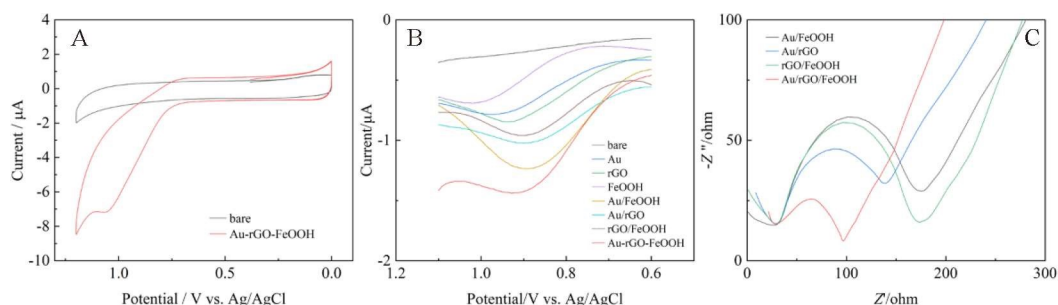


图 4 (A) 裸电极与 Au/rGO/FeOOH 工作电极的 CV 曲线; (B) 裸电极与不同材料制备的工作电极的 DPV 曲线; (C) 不同修饰电极在含 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl 的 5 mmol·L<sup>-1</sup> Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> 溶液的交流阻抗谱图 (注: NO<sub>2</sub> 浓度分别为 2 mmol·L<sup>-1</sup> (A) 和 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> (B))。(网络版彩图)

Figure 4 (A) CV curves of bare electrode and Au/rGO/FeOOH modified electrode. (B) DPV curves of bare electrode and electrodes made of different materials. (C) Impedance spectra of different modified electrodes in 5 mmol·L<sup>-1</sup> Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> solution containing 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl (note: NO<sub>2</sub> concentration was 2 mmol·L<sup>-1</sup> in A and 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> B). (color on line)

氧化 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 而 Au/rGO/FeOOH 复合材料具有很强的电催化氧化性能, 响应时间为 1s。此外, 从图 4 (B) 可看出, Au/rGO/FeOOH 复合材料的电催化氧化能力远高于单独的 Au、rGO 和 FeOOH, 同时, 两两组合材料 Au/rGO、rGO/FeOOH、Au/FeOOH 介于单独材料和 Au/rGO/FeOOH 之间, 表明该复合材料具有协同催化氧化性。图 4(C) 为不同修饰电极的电化学交流阻抗谱图(EIS), 其半圆直径表示电子转移电阻。由图可看出, 复合材料 Au/rGO/FeOOH 半径远小于其他两两组合材料, 导电性最佳。因此, 基于 Au/rGO/FeOOH 复合材料构建的电

化学传感器是可行的。

### 3.3 实验参数的优化

#### 3.3.1 pH 优化

溶液的 pH 值对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的电化学检测有着重要影响, 为了使 Au/rGO/FeOOH 复合材料电化学效果达到最好, 需优化检测溶液的 pH 值。由图 5(A) 得知, 随着 pH 值增大氧化峰电流逐渐增大, pH 值为 6.5 时达到最大值, 随后逐渐减少。这是因为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在强酸介质中会发生干扰反应<sup>[15]</sup>:



因此, pH 值为 4, 氧化峰电流最小; pH 值为

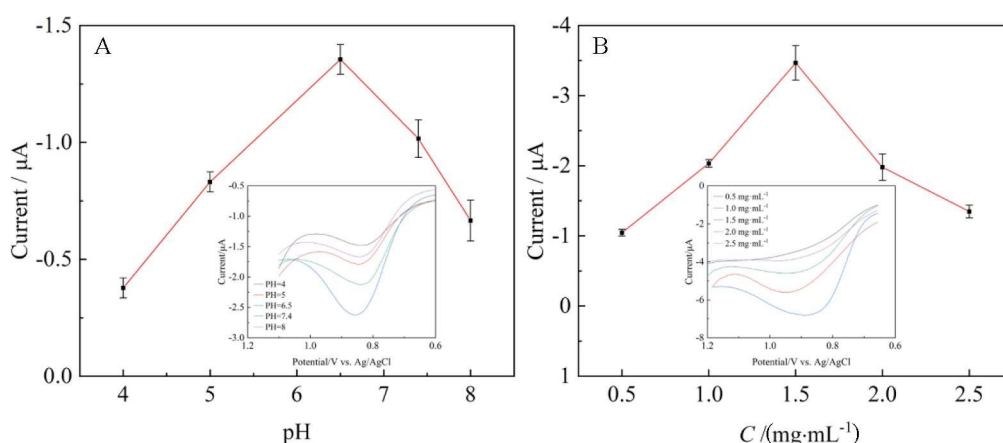


图 5 (A) 不同 pH 下 1 mmol·L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 与氧化峰电流的关系; (B) 不同 Au/rGO/FeOOH 浓度下 3 mmol·L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 与氧化峰电流的关系(注:插图均为对应的 DPV 曲线)。(网络版彩图)

Figure 5 (A) The relationship between 1 mmol·L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and the oxidation peak current at different pH values; (B) The relationship between 3 mmol·L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and the oxidation peak current at different Au/rGO/FeOOH concentrations (Note: the insets are the corresponding DPV curves). (color on line)

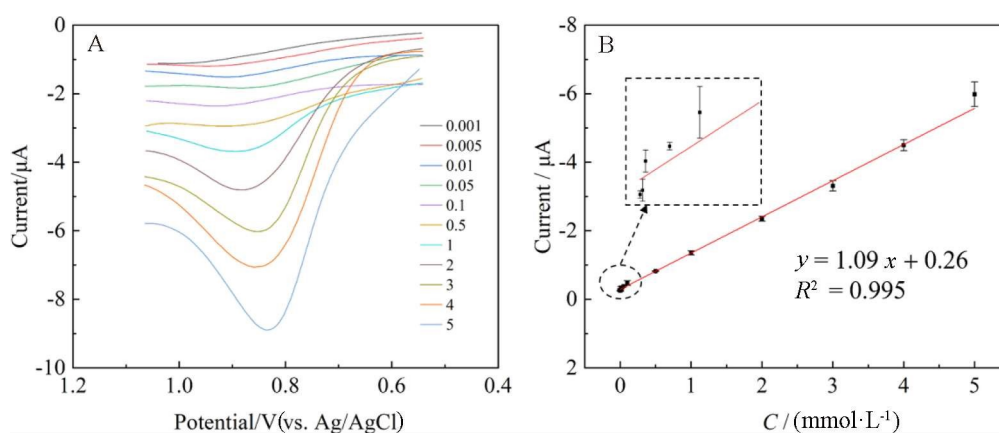


图 6 (A) 不同 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度的 DPV 曲线和(B)对应的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 与氧化峰电流值的关系。(网络版彩图)

Figure 6 (A) DPV curves of different NO<sub>2</sub><sup>-</sup> concentrations and (B) the relationship between NO<sub>2</sub><sup>-</sup> concentration and oxidation peak current value. (color on line)

6.5,氧化峰电流最大;而 pH 值继续增大,氧化峰电流逐渐降低,可能因为质子数逐渐减少。所以选择检测液的 pH 值为 6.5。

### 3.3.2 Au/rGO/FeOOH 浓度的优化

Au/rGO/FeOOH 复合材料浓度对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子的电化学检测也有着重要影响,如图 5(B)所示,Au/rGO/FeOOH 浓度为 1.5 mg·mL<sup>-1</sup> 氧化峰电流值最大,但当浓度逐渐增大时,可能由于电阻增大,阻碍了电子传递,导致氧化峰电流变小。因此将 1.5 mg·mL<sup>-1</sup> Au/rGO/FeOOH 复合材料作为最佳复合材料浓度。

### 3.4 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的定量分析性能

在最佳优化条件下,利用该传感器对不同浓度的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 进行 DPV 检测。如图 6(A)和 6(B)所示,随着 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度的增大,氧化峰电流值逐渐增大,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度在 0.001 mmol·L<sup>-1</sup> ~ 5 mmol·L<sup>-1</sup> 范围内,与传感器的 DPV 响应信号呈良好的线性关系,线性方程为  $y = 1.09x + 0.26$  ( $R^2 = 0.995$ ),检测限(LOD)为 0.8 μmol·L<sup>-1</sup> ( $S/N = 3$ )。与文献报道检测 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的其他方法比较(表 1),尽管其检测限不是最低,但该传感器在检测速度和操作方面具有明显的优越性。

在检测 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的线性范围内,研究该传感器的选择性。如图 7 所示,该传感器仅对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 有明显的响应,10 倍浓度的干扰离子(Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、K<sup>+</sup>、

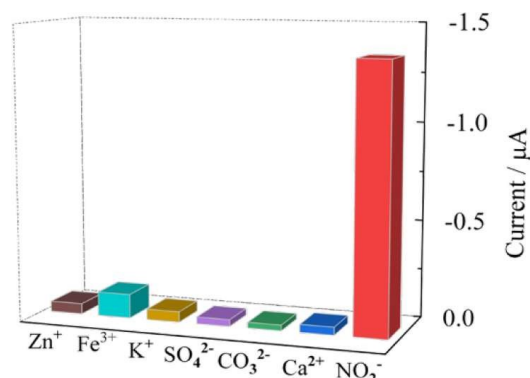


图 7 电化学传感器的选择性(NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 浓度为 1 mmol·L<sup>-1</sup>,其余干扰离子浓度为 10 mmol·L<sup>-1</sup>)。(网络版彩图)

Figure 7 Selectivity of the electrochemical sensor (Note: 1 mmol·L<sup>-1</sup> of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10 mmol·L<sup>-1</sup> of other interfering ions). (color on line)

Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>)引起的信号变化极其微弱,表明该传感器具有良好的选择性。为进一步考察该电化学传感器的分析性能。我们对 3 个不同浓度(0.01 mmol·L<sup>-1</sup>、0.1 mmol·L<sup>-1</sup>、1.0 mmol·L<sup>-1</sup>)的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 进行检测。首先,用同一批次制备的电极分别对上述浓度的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 进行测定,相应的变异系数分别为 9.42%、3.69%、6.86%;之后,用不同批次制备的电极进行同样的测定,相应的变异系数分别为 9.43%、4.58%、4.72%。结果表明,该传感器的重现性较好。

表 1 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 检测方法的比较

Table 1 A comparison of different methods for the detection of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Method	Linear range (mmol·L <sup>-1</sup> )	Detected limit (μmol·L <sup>-1</sup> )	Ref.
HPLC	0.001 ~ 0.8	0.075	[16]
Colorimetric method	0.05 ~ 1	25	[17]
Fluorescent assay	0.01 ~ 0.225	3.4	[18]
Spectrophotometric method	0.01 ~ 0.84	0.39	[19]
Differential pulse voltammetry	0.005 ~ 0.8	1.5	[20]
Amperometric method	0.0049 ~ 1.184	3.3	[21]
Cyclic voltammetry	0 ~ 1.38×10 <sup>4</sup>	1.39	[22]
Differential pulse voltammetry	0.0025 ~ 1.25	0.15	[23]
Amperometric method	0.002 ~ 0.425	0.7	[24]
Amperometric method	0.001 ~ 1	0.018	[25]
Differential pulse voltammetry	12 ~ 1.2×10 <sup>3</sup>	11.4	[26]
Electrochemical sensor	0.001 ~ 5	0.8	This work

表 2 传感器对自来水实际样品中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 测定的回收率  
**Table 2** Recovery of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in tap water measured by the sensor

Sample No.	Added (mmol·L <sup>-1</sup> )	Found (mmol·L <sup>-1</sup> )	Recovery (%)	RSD (% , n = 3)
1	0	0.16	-	1.18
2	0.001	0.0011	110.01	2.42
3	0.01	0.0082	82.51	0.62
4	0.1	0.0888	88.83	3.15
5	1.0	0.8225	82.25	2.42

### 3.5 实际样品检测

考察基于 Au/rGO/FeOOH 复合材料的电化学传感器检测实际样品中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的性能。选取实验室自来水,通过标准加入法,对 4 个不同浓度的样品进行检测,计算其回收率。如表 2 所示,回收率在 82.25%~110.01%范围内,其标准偏差均小于 5%,这表明该传感器可以用于自来水中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的检测。

## 4 结论

本文通过简单水热法和还原法,首次制备了具有大比表面积和良好导电性的 Au/rGO/FeOOH 复合材料,以此作为工作电极构建了新型电化学传感器,用于灵敏、快速的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 检测。优异的灵敏度可能源于两个方面:(1) rGO、FeOOH 独特的结构扩大了电极表面积从而加速电化学反应过程的电子传输;(2)该复合材料中 Au、rGO、FeOOH 三者之间具有协同电催化氧化性能。更重要的是,该电极修饰过程简单、检测响应快,实现了一步式测定 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>。本研究不仅开发了一个性能优异的电化学传感 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的电极材料制备方法,还为金属有机框架材料在电化学领域的应用提供了新思路。

### 参考文献(References):

- [1] Shpaizer A, Nussinovich A, Kanner J, Tirosh O. S-nitroso-N-acetylcysteine generates less carcinogenic N-nitrosamines in meat products than nitrite[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2018, 66(43): 11459-11467.
- [2] Du J(杜娟), Wang Q H(王清华), Liu L Q(刘利强). Nitrite application harmful analysis and its substitute research in meat product[J]. *Food Sci. Technol.*(食品科技), 2007, (8): 166-169.
- [3] Li G(李刚), Qin C M(覃春美), Zhang Y(张燕), Yin L(尹雷), Wang D J(汪代杰). Diethyl nitrosamine induced increased IFN-λ expression in early hepatocellular carcinoma of rats[J]. *Basic Clin. Med.* (基础医学与临床), 2019, 39(3): 402-403.
- [4] Sheng L(盛丽), Zhu J L(朱金林), Han X Q(韩小茜), Wang H X(王海霞). Fluorospectrophotometric determination of traces of nitrite ion by its fluorescence quenching effect oil thionine[J]. *Phys. Test. Chem. Anal. (Part B)*(理化检验(化学分册)), 2008, 44(12): 1182-1183+1186.
- [5] Higuchi K, Motomizu S. Flow-injection spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in biological samples. Original papers[J]. *Anal. Sci.*, 1999, 15(2): 129-134.
- [6] Ding X L, Yang J, Dong Y M. Advancements in the preparation of high-performance liquid chromatographic organic polymer monoliths for the separation of small-molecule drugs[J]. *J. Pharm. Anal.*, 2018, 8(2): 75-85.
- [7] Kozub B R, Rees N V, Compton R G. Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes?[J]. *Sens. Actuator B-Chem.*, 2010, 143(2): 539-546.
- [8] Tajiki A, Abdouss M, Sadjadi S, Mazinani S. Voltammetric detection of nitrite anions employing imidazole functionalized reduced graphene oxide as an electrocatalyst[J]. *Electroanalysis*, 2020, 32(10): 2290-2298.
- [9] Lei P, Zhou Y, Zhu R Q, Wu S, Jiang C B, Dong C, Liu Y, Shuang S M. Gold nanoparticles decorated bimetallic Cu-Ni-based hollow nanoarchitecture for the enhancement of electrochemical sensing performance of nitrite[J]. *Microchim. Acta*, 2020, 187(10): 572.
- [10] Iqbal W, Batool M, Hameed A, Abbas S, Nadeem M A. Boosting the activity of FeOOH via integration of ZIF-12 and graphene to efficiently catalyze the oxygen evolution reaction[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021, 46(49): 25050-25059.
- [11] Li C C, Chen D L, Wang Y Y, Lai X Y, Peng J, Wang X H, Zhang K X, Cao Y. Simultaneous electrochemical detection of nitrite and hydrogen peroxide based on 3D Au-rGO/FTO obtained through a one-step synthesis [J].



- Sensors, 2019, 19(6): 1304.
- [12] Shi W P(石维平), Cai J(蔡杰), Yang Y N(杨雅妮), Luo H H(罗欢欢), Liu B Q(刘冰倩), Fu Q P(付秋平). Portable glucose meter for detection of mercury (II) ion[J]. *Chin. J. Anal. Chem.*(分析化学), 2019, 47(9): 1337-1343.
- [13] Zhou Q, Lin Y X, Shu J, Zhang K Y, Yu Z Z, Tang D P. Reduced graphene oxide-functionalized FeOOH for signal-on photoelectrochemical sensing of prostate-specific antigen with bioresponsive controlled release system[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, 98: 15-21.
- [14] Zou L N, Yang L X, Zhan Y, Huang D, Ye B X. Photoelectrochemical aptasensor for thrombin based on Au-rGO-CuS as signal amplification elements[J]. *Microchim. Acta*, 2020, 187(8): 433.
- [15] Duan C Q, Bai W S, Zheng J B. Non-enzymatic sensors based on a glassy carbon electrode modified with Au nanoparticles/polyaniline/SnO<sub>2</sub> fibrous nanocomposites for nitrite sensing[J]. *New J. Chem.*, 2018, 42(14): 11516-11524.
- [16] Wu A G, Duan T T, Tang D, Xu Y H, Feng L, Zheng Z G, Zhu J X, Wang R S, Zhu Q. Determination of nitric oxide-derived nitrite and nitrate in biological samples by HPLC coupled to nitrite oxidation[J]. *Chromatographia*, 2013, 76(23-24): 1649 - 1655.
- [17] Singhaphan P, Unob F. Thread-based platform for nitrite detection based on a modified Griess assay[J]. *Sens. Actuator B-Chem.*, 2021, 327: 128938.
- [18] Zhou D L, Huang H, Wang Y. Sensitive and selective detection of nitrite ions with highly fluorescent glutathione-stabilized copper nanoclusters[J]. *Anal. Methods*, 2017, 9(38): 5668-5673.
- [19] Lo H S, Lo K W, Yeung C F, Wong C Y. Rapid visual and spectrophotometric nitrite detection by cyclometalated ruthenium complex[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2017, 990: 135-140.
- [20] Yang Y J, Li W K. CTAB functionalized graphene oxide/multiwalled carbon nanotube composite modified electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and nitrite[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2014, 56: 300-306.
- [21] Sudha V, Kumar S M S, Thangamuthu R. Hierarchical porous carbon derived from waste amla for the simultaneous electrochemical sensing of multiple biomolecules [J]. *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 2019, 177: 529-540.
- [22] Terbouche A, Lameche S, Ait-Ramdane-Terbouche C, Guerniche D, Lerari D, Bachari K, Hauchard D. A new electrochemical sensor based on carbon paste electrode/Ru (III) complex for determination of nitrite: Electrochemical impedance and cyclic voltammetry measurements [J]. *Measurement*, 2016, 92: 524-533.
- [23] Bao Z L, Zhong H, Li X R, Zhang A R, Liu Y X, Chen P, Cheng Z P, Qian H Y. Core-shell Au@Ag nanoparticles on carboxylated graphene for simultaneous electrochemical sensing of iodide and nitrite[J]. *Sens. Actuator B-Chem.*, 2021, 345: 130319.
- [24] Ghanei-Motlagh M, Taher M A. A novel electrochemical sensor based on silver/halloysite nanotube/molybdenum disulfide nanocomposite for efficient nitrite sensing[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2018, 109: 279-285.
- [25] Zhou F L(周福玲), Xiong X L(熊小莉), Sun X P(孙旭平). High-efficiency nitrite sensor based on CoP nanowire array[J]. *J. Electrochem.* (电化学), 2019, 25(2): 252-259.
- [26] Luo T R(罗婷蓉), Shi W P(石维平), Liu B Q(刘冰倩), Nie F Q(聂方钦), Deng X J(邓雪锦), Liu Y Z(刘跃芝). A label-free homogenous electrochemical sensor for rapid detection of NO<sub>2</sub> in water[J]. *Chin. J. Anal. Lab.*(分析实验室), 2019, 38(9): 1035-1038.

## A Novel Electrochemical Sensor Based on Au/rGO/FeOOH for One-Step Detection of Nitrite

Da-Juan Luo, Bing-Qian Liu\*, Meng-Yan Qin, Rong Gao, Li-Xia Su, Yong-Huan Su  
(*Guizhou Engineering Laboratory for Synthetic Drugs (Ministry of Education of Guizhou Province),  
College of Pharmacy, Guizhou university, Guiyang 550025, Guizhou, China*)

**Abstract:** Nitrite, a widespread raw material, is harmful to human health for long-term consumption. At present, the detection methods of nitrite mainly include chemical analysis, fluorescence, ultraviolet spectrophotometry and chromatography. These methods have ideal sensitivity and selectivity, but also have some characteristics: cumbersome operation, expensive equipment and professional personnel. Therefore, the development of a simple and sensitive nitrite assay is of great significance. In this paper, the Au/rGO/FeOOH composite materials, which revealed good synergistic catalytic performance among the three elements in the composite, were prepared by simple hydrothermal method and reduction method for the first time with large specific surface area and good electrical conductivity. A one-step electrochemical sensor was constructed by using a traditional three-electrode system for detecting  $\text{NO}_2^-$ . Of course, the Au/rGO/FeOOH composite modified FTO was regarded as the working electrode. When the target  $\text{NO}_2^-$  existed, the current increased because the material on the electrode could electro-catalyze  $\text{NO}_2^-$  to  $\text{NO}_3^-$ . When the  $\text{NO}_2^-$  was oxidized, the electron was transferred from  $\text{NO}_2^-$  to the Au/rGO/FeOOH composite. And the rGO with a large specific surface area and good conductivity in the composite would rapidly transfer electrons to the FTO electrode, thus, enhancing the current signal. Quantitative analysis of  $\text{NO}_2^-$  could be obtained according to the current intensity which is positively correlated with the concentration of the target. Under the optimal experimental conditions, nitrite was quantitatively detected by differential pulse voltammetry with a linear range of  $0.001 \sim 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  and a detection limit of  $0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ), and the response time was less than 2s. Moreover, the sensor exhibited good selectivity and reproducibility, and could be applied to actual samples. The excellent sensitivity for rapid detection of  $\text{NO}_2^-$  may be derived from two aspects: 1. the unique structure of rGO FeOOH expands the surface area of the electrode, and further speeds up electron transfer during electrochemical reactions; 2. the composite material has synergistic electro-catalytic oxidation performance among Au, rGO and FeOOH. More importantly, the one-step determination of  $\text{NO}_2^-$  could be realized accompanying with the simple fabrication of electrode and quick response ( $\sim 2\text{s}$ ). It also provides a new idea for the application of metal-organic framework materials in electrochemical field.

**Key words:** nitrite; Au/rGO/FeOOH; electrochemical sensor; one-step detection