

2015-02-28

A Novel Nitrite Sensing Electrode Based on Au/Fe₃O₄/Chitosan Nanocomposite

Ying DONG

Yong WANG

Huan-huan XING

Jian-ying QU

Institute of Environmental and Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China,; qujy@henu.edu.cn

Recommended Citation

Ying DONG, Yong WANG, Huan-huan XING, Jian-ying QU. A Novel Nitrite Sensing Electrode Based on Au/Fe₃O₄/Chitosan Nanocomposite[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(1): 85-90.

DOI: 10.13208/j.electrochem.140620

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss1/13>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.140620

Artical ID:1006-3471(2015)01-0085-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(1): 85-90

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Au/Fe₃O₄/壳聚糖纳米复合物 NO₂⁻ 传感电极

董莹, 王勇, 邢欢欢, 屈建莹*

(河南大学化学化工学院, 环境与分析科学研究所, 河南 开封 475004)

摘要: 以壳聚糖为保护膜、玻碳为基底, 用纳米 Au 和 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子构建了新型亚硝酸盐(NO₂⁻)传感电极. 实验表明, 该传感电极对 NO₂⁻ 有良好的电催化氧化活性, NO₂⁻ 浓度(5.0×10⁻⁶~2.0×10⁻³ mol·L⁻¹)与氧化峰电流之间呈良好的线性关系(R = 0.9996), 检出限 7.1×10⁻⁷ mol·L⁻¹, 其灵敏度高、选择性好、重现性好.

关键词: Fe₃O₄ 磁性纳米粒子; 纳米 Au; 亚硝酸盐

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

传统亚硝酸盐(NO₂⁻)检测大多是利用酶传感器^[1-3]. 近年来非酶传感器的 NO₂⁻ 检测引起了人们重视, 如 NiO 纳米微球/离子液体复合膜固定血红蛋白^[4]、Au@Pt 核壳纳米粒子^[5]、纳米 Fe₂O₃ 修饰的石墨烯纳米片^[6]和 TiO₂/离子液体复合材料^[7]等修饰电极提高了 NO₂⁻ 的检测灵敏度.

Fe₃O₄ 磁性纳米粒子(Fe₃O₄ MNPs)是一种重要的尖晶石型铁氧体, 在传统纳米材料基础上兼有超顺磁性、高矫顽力和低居里温度等特性. 相关报道^[8-9]已证明 Fe₃O₄ MNPs 的电催化性能较好, 可广泛应用于废水处理^[10]、靶向药物^[11]和电化学传感器^[12]等, 但 Fe₃O₄ MNPs 的 NO₂⁻ 传感电极报道仍较少.

本文将 Fe₃O₄ MNPs 分散于纳米 Au 溶胶中并修饰玻碳(GC)基底, 以壳聚糖(CS)作保护膜, 构建新型传感电极.

1 实验

1.1 仪器与试剂

CHI650 电化学工作站(美国 CHI 公司); 三电极体系: GC(φ = 3 mm)或 GC 修饰工作电极, 铂丝对电极, Ag/AgCl(饱和 KCl)参比电极; PHS-3C 精密酸度计; WS70-1 型红外线快速干燥仪; AVATAR360 型傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力); JEM-100CX II 型透射电子显微镜(日本电子株式会社); FA2004 型电子天平.

FeCl₃·6H₂O、FeSO₄·7H₂O(国药集团化学试剂有限公司); 氯金酸(AuCl₃·HCl·4H₂O, 天津市光复

精细化工研究所); 壳聚糖(上海华硕精细化学品有限公司, 脱乙酰度 >92%); KH₂PO₄-Na₂HPO₄ 缓冲溶液(PBS); 醋酸溶液(36%, by mass). 所用化学试剂均为分析纯, 实验用水均为二次水.

1.2 电极制备

1) Fe₃O₄ 磁性纳米粒子

将 2.706 g FeCl₃·6H₂O、1.390 g FeSO₄·7H₂O 溶于 100 mL 二次蒸馏水, 通氮气除氧并剧烈搅拌 20 min, 10 mL 26%(by mass)氨水匀速滴入搅拌、通氮状态的铁盐混合溶液, 80 °C 下反应 1 h, 冷却至室温, 依次用二次水和无水乙醇洗涤数次, 70 °C 真空干燥 8 h, 即得 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子(Fe₃O₄ MNPs).

2) 纳米 Au 溶胶

将 500 μL 1%(by mass) 氯金酸溶液用二次水稀释至 50 mL, 剧烈搅拌、加热沸腾; 快速加入 1 mL 1%(by mass)柠檬酸三钠溶液, 搅拌沸腾 17 min 后移去热源; 又搅拌 15 min, 自然冷却至室温, 即得纳米 Au 溶胶, 4 °C 保存. 其中柠檬酸三钠既是还原剂, 又作稳定剂.

3) 修饰电极

Fe₃O₄ MNPs 与纳米 Au 溶胶混合分散液: 将 6.4 mg Fe₃O₄ MNPs 分散于 3.2 mL 纳米 Au 溶胶, 超声均匀分散.

壳聚糖溶液: 将 0.1999 g 壳聚糖溶于 1%的醋酸溶液(50 mL), 超声溶解, 即得 3.98 g·L⁻¹ CS/CH₃COOH 溶液, 使用时以 1%的醋酸溶液稀释至 1/4 浓度.

将玻碳基底依次用 1.0、0.3、0.05 μm Al_2O_3 粉研磨抛光,再分别用硝酸(1:1, by volume)、无水乙醇和二次蒸馏水各超声清洗 3 min, 二次蒸馏水冲洗,自然晾干。

将 4 μL $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 分散液修饰于玻碳基底表面,置红外灯下烘干,待成膜后滴加 2 μL $\text{CS/CH}_3\text{COOH}$ 溶液,自然晾干即得 $\text{CS/Au-Fe}_3\text{O}_4/\text{GC}$ 电极。

相同条件同样方法制得 CS/Au/GC 、 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4/\text{GC}$ 、 CS/GC 电极。

4) 测 试

在 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH 4.0) + 5.0×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_2 溶液中组成三电极体系,测定循环伏安曲线,电位范围 1.4 ~ -0.2 V,扫描速率 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成材料的表征

图 1 为 Fe_3O_4 MNPs 的红外光谱图,其 586 cm^{-1} 处为 Fe-O 键的吸收峰,即 Fe_3O_4 的特征吸收峰,1630 cm^{-1} 和 3424 cm^{-1} 处的吸收带分别源于 $-\text{OH}$ 的弯曲振动和伸缩振动^[13]。表明 Fe_3O_4 MNPs 表面吸附着碱性条件下溶液的一 OH 。

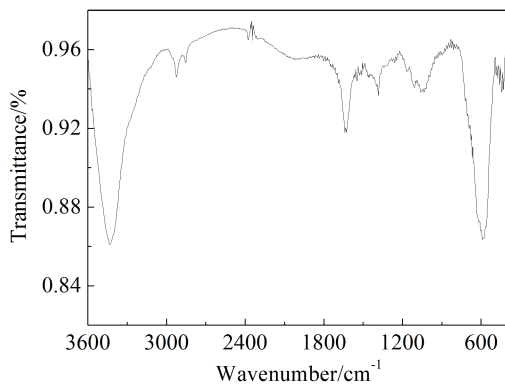


图 1 合成 Fe_3O_4 MNPs 的傅里叶红外光谱图
Fig. 1 FT-IR spectrum of the synthesized Fe_3O_4 MNPs

图 2 为 Fe_3O_4 MNPs (A) 和纳米 Au 胶- Fe_3O_4 MNPs 混合物(B)的 TEM 照片。可以明显看出, Fe_3O_4 MNPs 为类球形,粒径分布于 15 ~ 25 nm 之间,分散均匀;纳米 Au 为球形,粒径分布于 10 ~ 20 nm 之间,且纳米 Au 和 Fe_3O_4 MNPs 呈均匀分散混合。

2.2 $\text{CS/Au-Fe}_3\text{O}_4$ 复合膜的导电性

图 3 为不同修饰电极在 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl + 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4}$ 溶液的电化学交流阻抗(EIS)

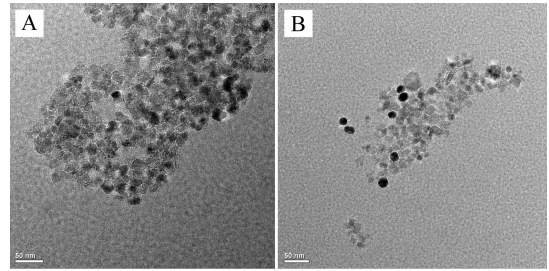


图 2 Fe_3O_4 MNPs(A)和纳米 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs 混合物的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of the synthesized Fe_3O_4 MNPs (A) and nano- $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ MNPs mixture (B)

谱图,其高频区域半圆由动力学控制,半圆直径系电子转移电阻;低频区域线性部分受扩散过程控制。由图可看出, CS/Au 复合膜电极的半圆直径远小于 GC 电极,说明金溶胶的引入可显著提高电子的转移速率; $\text{CS/Au-Fe}_3\text{O}_4$ 复合膜电极,其半圆直径远小于 GC 电极,而稍大于 CS/Au/GC 电极,表明 Fe_3O_4 MNPs 可促进 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$ 传递电子,而其导电性不如 Au 。其半圆直径变化表明纳米 Au 和 Fe_3O_4 MNPs 均已成功地修饰于电极表面, $\text{CS/Au-Fe}_3\text{O}_4$ 复合膜提高了电极的导电性。

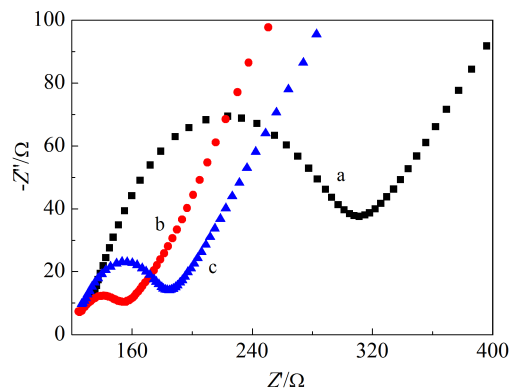


图 3 不同修饰电极在 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4}$ 溶液的交流阻抗谱图

a. GC ; b. CS/Au/GC ; c. $\text{CS/Au-Fe}_3\text{O}_4/\text{GC}$

Fig. 3 Impedance spectra of different modified electrodes in 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4}$

a. GC ; b. CS/Au/GC ; c. $\text{CS/Au-Fe}_3\text{O}_4/\text{GC}$

2.3 实验条件优化

1) 支持电解质 pH 值

图 4 给出 $\text{CS/Au-Fe}_3\text{O}_4/\text{GC}$ 电极在不同 pH (3.0 ~ 8.0) 支持电解质中的 NO_2^- 氧化电流曲线

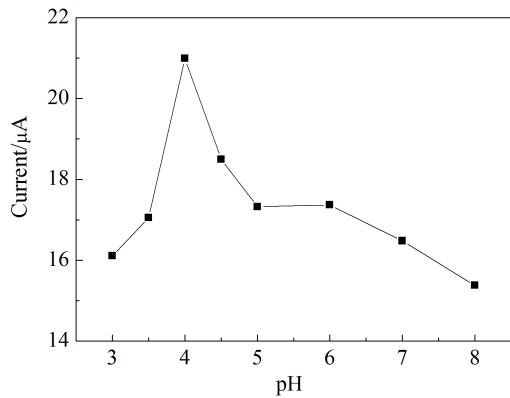


图 4 CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极 NO₂⁻ 的 *i*-pH 曲线
Fig. 4 The *i*-pH curve of NO₂⁻ oxidation at CS/Au-Fe₃O₄/GC electrode

(*i*-pH). 从图可以看出, pH 3.0~4.0 之间, 峰电流随 pH 值增大而升高; pH 4.0~8.0 时, 其峰电流减小. 这可能是因为 Fe₃O₄ MNPs 的耐酸性差, 在低 pH 下不稳定; 而高 pH 不利于 NO₂⁻ 在 CS 保护膜上的富集. 当 pH 4.0 时, 该电极的电催化氧化峰电流最大, 故选取此值为宜.

2) Fe₃O₄ MNPs-Au 修饰量

图 5 示出不同 Fe₃O₄-Au 修饰量 CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极的 NO₂⁻ 氧化电流曲线 (*i*-*V*). Fe₃O₄ MNPs-Au 修饰量决定膜厚度, 从而影响 NO₂⁻ 氧化峰电流, 在 0~4 μL, 其响应电流随着修饰量的增加显著增强, 4 μL 时其响应电流最大, 超过 4 μL 后其响应电流明显减小. 这可能是由于修饰量过大, 电极表面的膜增厚, 阻碍电子的转移, 从而降低其峰电流.

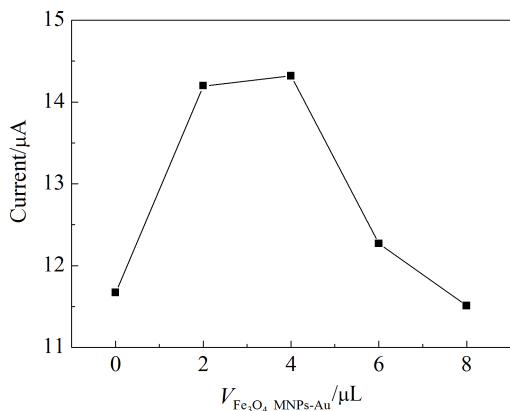


图 5 CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极 NO₂⁻ 的 *i*-*V* 曲线
Fig. 5 The *i*-*V* curve of NO₂⁻ oxidation at CS/Au-Fe₃O₄/GC electrode

故选取 4 μL 修饰量为佳.

2.4 NO₂⁻ 电催化氧化性能

图 6 考察在 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) + 0.5 mmol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液中修饰电极的电化学性能. GC 电极(曲线 a)上 NO₂⁻ 的响应电流小, 过电位大. CS/GC 电极(曲线 b)上响应电流增大, 电极对 NO₂⁻ 具有电催化作用, 与李佳^[14]等报道的结果吻合. CS 可富集溶液中的 NO₂⁻ 于电极表面, 增强其电流信号. CS/Au/GC(曲线 d)和 CS/Au-Fe₃O₄/GC(曲线 e) 电极的 NO₂⁻ 氧化峰电流逐增, 曲线 e 最佳, 疏水性的纳米 Au 溶胶电催化活性高, 导电性强, 而 Fe₃O₄ MNPs 比表面积大且电催化活性高. CS/Au-Fe₃O₄/GC(曲线 e) 电极的 NO₂⁻ 氧化峰电流高于 Au-Fe₃O₄/GC(曲线 c) 电极的, 这是由于 CS 保护膜不仅可富集溶液中的 NO₂⁻, 而且可防止电极表面 Fe₃O₄ MNPs 脱落, 三者之间的协同作用不仅增大电极表面的有效电催化活性面积, 还促进电子在溶液和电极表面之间的传递, 使 CS/Au-Fe₃O₄ 复合膜电极的 NO₂⁻ 响应电流达到最佳, 且改善了 NO₂⁻ 氧化峰峰形, 降低了过电位. 其反应机理如下:

富集过程:

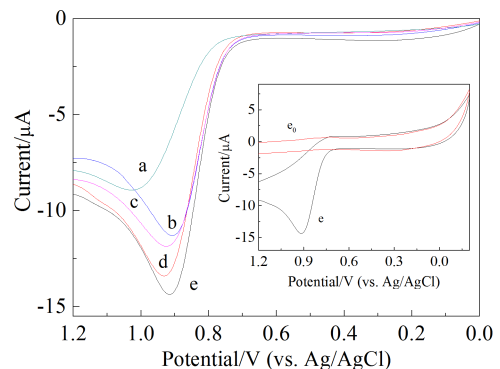
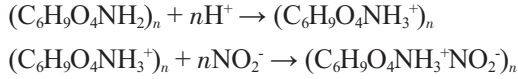
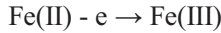
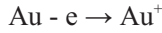


图 6 修饰电极在 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) + 0.5 mmol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液中的 NO₂⁻ 电催化氧化曲线: a. GC; b. CS/GC; c. Au-Fe₃O₄/GC; d. CS/Au/GC; e. CS/Au-Fe₃O₄/GC (内插图: 无 0.5 mmol·L⁻¹ NO₂⁻(e) 和有 0.5 mmol·L⁻¹ NO₂⁻(e₀) 的循环伏安曲线)

Fig. 6 Electrochemical oxidation curves of different modified electrodes in 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) + 5.0 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹ NaNO₂ solution: a. GC; b. CS/GC; c. Au-Fe₃O₄/GC; d. CS/Au/GC; e. CS/Au-Fe₃O₄/GC Inset: CVs of CS/Au-Fe₃O₄/GC electrode in 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) with (e) and without (e₀) 0.5 mmol·L⁻¹ nitrite



氧化过程:



进一步反应:



其中, $(C_6H_9O_4NH_2)_n$ 为壳聚糖(CS).

2.5 峰电流与扫描速率

图 7 示出 CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极在 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) + 0.5 mmol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液于不同扫

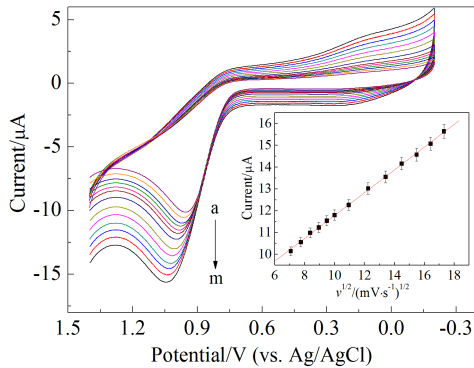


图 7 不同扫描速率下 CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极在 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) + 0.5 mmol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液中的循环伏安曲线(内插图: $i_p-v^{1/2}$ 曲线)

Fig. 7 CVs of CS/Au-Fe₃O₄/GC electrode with different scan rates in 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) containing 0.5 mmol·L⁻¹ NaNO₂ (inset: $i_p-v^{1/2}$ curve)
 $v_{a-m}/(mV \cdot s^{-1})$: 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300

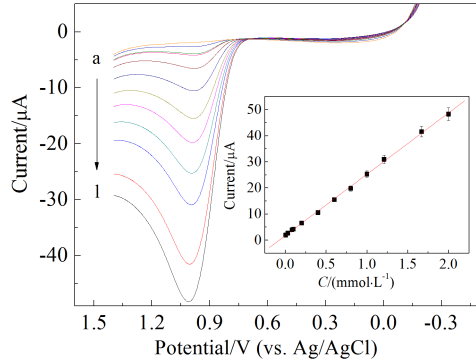


图 8 CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极在不同浓度 NaNO₂ 溶液中的 NO₂⁻ 电催化氧化曲线(内插图: $i-C_{NaNO_2}$ 曲线)

Fig. 8 Electrochemical oxidation curves of CS/Au-Fe₃O₄/GC electrode in 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) solutions with different concentrations of NaNO₂ (inset: $i-C_{NaNO_2}$ curve)
 $C_{NaNO_2}/(mmol \cdot L^{-1}, a \sim l)$: 0.005, 0.003, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.21, 1.67, 2.0

描速率下 NO₂⁻ 氧化电流曲线. 在 50 ~ 300 mV·s⁻¹ 之间, NO₂⁻ 峰电流随着扫描速率增大而升高, 且与扫描速率的平方根呈良好的线性关系, 线性方程: $i(\mu A) = 6.5451 + 0.5228v^{1/2}(mV \cdot s^{-1})^{1/2}$, $R=0.9995$, 该电极过程受扩散控制.

2.6 线性范围、重现性及稳定性

CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极在不同浓度 NaNO₂ 溶液 (0.1 mol·L⁻¹ PBS, pH 4.0) 的响应电流如图 8 所示. 其电流与 NO₂⁻ 的浓度 ($5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 呈良好的线性关系, 线性方程 $i(\mu A) = 1.7263 + 23.5C$ (mmol·L⁻¹), $R = 0.9996$, 检出限 $7.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 与文献^[4-5,15-17]报道相比(表 1), CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极的

表 1 修饰电极的 NO₂⁻ 检测参数

Tab. 1 Detection parameters of NO₂⁻ with other related modified electrodes

Reference	Modified electrode	Linear range/(mol·L ⁻¹)	Detection limit/(mol·L ⁻¹)
[4]	NiO/IL/Hb-CPE	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.7 \times 10^{-4}$	4.6×10^{-6}
[5]	Au@Pt-NPs/GC	$5.0 \times 10^{-5} \sim 5.8 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-5}
[15]	CR-GO/GCE	$9.0 \times 10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-4}$	1.0×10^{-6}
[16]	AuNPs/SG/GCE	$1.0 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-7}
[17]	{Hb/Fe ₃ O ₄ @Pt} _n /CS/GC	$1.5 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-4}$	2.9×10^{-7}
This work	CS/Au-Fe ₃ O ₄ /GC	$5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3}$	7.1×10^{-7}

IL (ionic liquid); Hb (hemoglobin); CPE (carbon paste electrode); CR-GO (chemically reduced graphene oxide); SG (sulfonated graphene)

线性范围较宽或检出限较低。

相同条件下,CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极平行测定 8 组 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) + 0.5 mmol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液,响应峰电流值基本不变,RSD 2.1%,重现性良好。

CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极在 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) + 0.5 mmol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液连续循环扫描 30 周期,其电流值为初始值的 88.9%。修饰电极放置半个月后,其电流信号降低值仍在误差范围之内(<5%),证明该电极具有较好的稳定性。

2.7 回收率

在 0.1 mol·L⁻¹ PBS(pH 4.0)底液,用标准加入法计算回收率(表 2)。亚硝酸盐回收率达 95.8%~102.3%之间,该电极有较高的准确度。

表 2 NO₂⁻ 回收率

Tab. 2 Results of the recovery experiment

Added value/ (10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹)	Measured value/ (10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹)	Measured average value/ (10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹)	Recovery/ (%)
4.00	3.75	4.09	102.3
	4.70		
	3.81		
6.00	5.85	6.01	100.2
	6.30		
	5.88		
8.00	7.68	7.66	95.8
	7.37		
	7.92		
10.00	10.02	9.91	99.1
	9.64		
	10.07		

2.8 干扰实验

在 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH 4.0) + 0.5 mmol·L⁻¹ NaNO₂ 溶液中加入 100 倍浓度 NH₄NO₃、Zn(CH₃COO)₂、Na₂SO₄、MgCl₂ 和 50 倍浓度的葡萄糖、柠檬酸,其干扰实验表明(图 9),这些物质均不影响测定,该电极有较好的选择性。

3 结论

用化学共沉淀法得磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子,柠檬酸钠还原法得纳米 Au 溶胶,将二者混合均匀,并

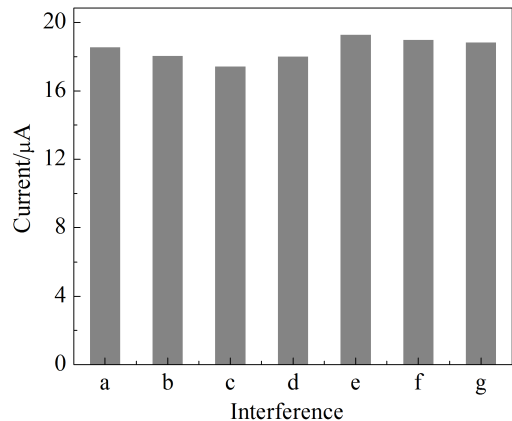


图 9 一些常见物质对检测 NO₂⁻ 的干扰

a ~ g: 无干扰物; MgCl₂; Zn(CH₃COO)₂; NH₄NO₃; Na₂SO₄; 柠檬酸; 葡萄糖

Fig. 9 Interferences of some common substances in the determination of NO₂⁻

a ~ g: Without interfering substance; MgCl₂; Zn(CH₃COO)₂; NH₄NO₃; Na₂SO₄; Citric acid; Glucose

修饰于玻碳基底表面制备 CS/Au-Fe₃O₄/GC 电极. 该电极响应电流与 NO₂⁻ 浓度 (5.0×10⁻⁶ ~ 2.0×10⁻³ mol·L⁻¹) 呈良好的线性关系,线性方程 $i(\mu\text{A}) = 1.7263 + 23.5C(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$, $R = 0.9996$, 检出限 7.1×10⁻⁷ mol·L⁻¹, 其灵敏度高,重现性和稳定性较好。

参考文献(References):

- [1] Larsen L H, Damgaard L R, Kjær T, et al. Fast responding biosensor for on-line determination of nitrate/nitrite in activated sludge [J]. Water Research, 2000, 34 (9): 2463-2468.
- [2] Silva S D, Cosnier S, Almeida M G, et al. An efficient poly(pyrrole-viologen)-nitrite reductase biosensor for the mediated detection of nitrite[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(4): 404-408.
- [3] Chen H, Mousty C, Cosnier S, et al. Highly sensitive nitrite biosensor based on the electrical wiring of nitrite reductase by [ZnCr-AQS] LDH[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(9): 2240-2245.
- [4] Gu G Z (谷广哲), Dong S Y (董社英), Huang T L (黄廷林), et al. NaNO₂ biosensor based on hollow nano-nickel oxide microsphere and ionic liquid composite film immobilizing hemoglobin[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2012, 33(9): 1926-1931.
- [5] Li Z (李正), Ma Y T (马玉婷), Chen Y (陈翊), et al. Electrochemical properties of Au core-Pt shell nanoparticle-glassy carbon modified electrode for nitrite[J]. Chinese

- Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2011, 28(5): 2383-2386.
- [6] Radhakrishnan S, Krishnamoorthy K, Sekar C, et al. A highly sensitive electrochemical sensor for nitrite detection based on Fe₂O₃ nanoparticles decorated reduced graphene oxide nanosheets[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148: 22-28.
- [7] Li Y H, Wang H B, Liu X S, et al. Nonenzymatic nitrite sensor based on a titanium dioxide nanoparticles/ionic liquid composite electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 719: 35-40.
- [8] Liu W (刘文), Wei Z P (魏志鹏), Zheng L Z (郑龙珍). Research progress of the catalytic property of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2012, 29(4): 1956-1959.
- [9] Ma M, Xie J, Zhang Y, et al. Fe₃O₄@Pt nanoparticles with enhanced peroxidase-like catalytic activity[J]. Materials Letters, 2013, 105: 36-39.
- [10] Gao M J (高敏江), Li S Q (李素芹), Wang X D (王习东), et al. Study on photo-degradation of degradation of organic contaminants in coking wastewater catalyzed by TiO₂/Fe₃O₄ composite particle[J]. Technology of Water Treatment (水处理技术), 2010, 36(9): 73-77.
- [11] Wei Y, Yin G F, Ma C Y, et al. Synthesis and cellular compatibility of biomineralized Fe₃O₄ nanoparticles in tumor cells targeting peptides[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 107: 180-188.
- [12] Cheng G F (程圭芳), Huang C H (黄翠华), Zhao J (赵洁), et al. A novel electrochemical biosensor for deoxyribonucleic acid detection based on magnetite nanoparticles[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学研究报告), 2009, 37(2): 169-173.
- [13] Liu B (刘冰), Wang D P (王德平), Huang W C (黄文昆), et al. Preparation of core-shell SiO₂/Fe₃O₄ nanocomposite particles via sol-gel approach[J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 2008, 23(1): 33-38.
- [14] Li J (李佳), Xu J R (徐金瑞), Sun X Y (孙向英). Determination of trace nitrite with covalent-bond chitosan modified electrode[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学研究简报), 2002, 30(2): 206-209.
- [15] Mani V, Periasamy A P, Chen S M. Highly selective amperometric nitrite sensor based on chemically reduced graphene oxide modified electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 17: 75-78.
- [16] Li S J, Zhao G Y, Zhang R X, et al. A sensitive and selective nitrite sensor based on a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles and sulfonated graphene[J]. Microchim Acta, 2013, 180(9/10): 821-827.
- [17] Yu C M, Wang Y D, Wang L, et al. Nanostructured biosensors built with layer-by-layer electrostatic assembly of hemoglobin and Fe₃O₄@Pt nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 103: 231-237.

A Novel Nitrite Sensing Electrode Based on Au/Fe₃O₄/Chitosan Nanocomposite

DONG Ying, WANG Yong, XING Huan-huan, QU Jian-ying*

(Institute of Environmental and Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: A novel nitrite sensing electrode based on gold nanoparticles and iron oxides (Fe₃O₄) magnetic nanoparticles was fabricated with chitosan as the protective film on glassy carbon matrix. Experiment results showed that the sensing electrode exhibited good electrocatalytic activity toward oxidation of nitrite, and the oxidation peak current increased linearly with the concentration of nitrite varying from 5.0×10^{-6} to 2.0×10^{-3} mol·L⁻¹ ($R = 0.9996$) with a detection limit of 7.1×10^{-7} mol·L⁻¹ ($S/N = 3$). The sensing electrode exhibited good sensitivity, selectivity and repeatability.

Key words: Fe₃O₄ magnetic nanoparticles; gold nanoparticles; nitrite