

自组装纳米金修饰玻碳电极检测亚硝酸根

张雁¹, 康天放², 鲁理平², 刘桐坤¹, 程水源²

(1. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037; 2. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要:将 *N*-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺与金溶胶通过自组装制备亚硝酸根的电化学传感器. 原子力显微镜图 (AFM) 显示纳米金自组装在氨基硅烷修饰的玻碳电极表面. 由于质子化的氨基硅烷与带负电的亚硝酸根间的相互作用以及纳米金对亚硝酸根具有较好的催化作用, 亚硝酸根在该修饰电极上的氧化电位与在玻碳电极上的氧化电位相比负移了 140 mV. 利用微分脉冲伏安法和微分脉冲安培法研究了亚硝酸根电流响应信号与浓度间的关系. 在最优实验条件下, 亚硝酸根的氧化峰电流与其浓度在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内呈良好的线性关系, 检测限可达到 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比为 3). 用分光光度法及本研究提出的方法对实际样品中亚硝酸根的测定进行了比较, 测定结果的差异很小. 本研究所提出的测定亚硝酸根的方法具有较高的灵敏度和较好的重现性.

关键词: 自组装; 纳米金; 亚硝酸根; 溶胶凝胶; 电催化氧化; 修饰电极

中图分类号: X830 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-1127-06

Self-Assembled Gold Nanoparticles Modified Electrode for Electrochemical Detection Nitrite

ZHANG Yan¹, KANG Tian-fang², LU Li-ping², LIU Tong-sheng¹, CHENG Shui-yuan²

(1. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 2. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: A modified sensor was fabricated by *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-ethylene diamine (TSPED) and colloidal gold particles (AuNPs) on glass carbon electrode (GCE). Atomic force microscopy (AFM) demonstrated that the colloidal gold particles were self-assembled onto the amine groups of the sol-gel. Due to the excellent electrocatalytic activity of gold nanoparticles toward the oxidation of nitrite and the interaction between the protonated TSPED film and the negatively-charged nitrite, the operating potential for nitrite oxidation was shifted about 140mV to negative side, compared to bare GCE. The differential pulse voltammetry and the differential pulse amperometry were employed in the process of electrochemical measurements. Under the optimal conditions, a highly linear response to nitrite in the concentration range of $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ was observed, with a detection limit of $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (S/N = 3). The real water samples were investigated and the results were in good agreement with those obtained by standard spectrophotometric method. This method proposed by this paper possesses high sensitivity and good reproducibility.

Key words: self-assemble; gold nanoparticles; nitrite; sol-gel; electrocatalytic oxidation; modified electrode

纳米材料由于其特有的纳米效应: 小尺寸效应、界面效应、量子效应和量子隧道效应决定了纳米材料许多独特的性质. 利用其较高的比表面积与活性和特异的电子学、光学性能, 在催化领域的研究一直十分活跃^[1]. 其中, 纳米金 (AuNPs) 的高催化活性和能通过自组装形成纳米结构的特点, 使其在电化学传感器等研究应用方面有很大的进展^[2~4]. 将纳米金组装在用氨基、巯基的修饰膜上是常用的固载纳米金的方法^[5,6].

亚硝酸根广泛存在于染料工业和食品工业等领域, 但它会和人、动物中的二级胺反应生成强致癌物亚硝酰胺^[7], 对人体的健康存在着巨大的安全隐患. 因此对亚硝酸根的检测对环境和食品安全具有十分重要的意义. 目前常用的测定亚硝酸根的方法有很多, 其中电化学方法由于具有快速、简便、灵敏

等优点是目前比较常用的一种方法^[8~14]. 虽然亚硝酸根直接在玻碳电极上有电化学响应, 但是其氧化还原过电位较大, 其他离子很容易干扰其测定, 而且灵敏度很低. 而修饰电极, 如聚四氨基镍酞菁^[15]、Pd-Fe 复合纳米粒子^[16]、Pt-Ru 纳米线^[17]、聚香草醛-碳纳米管^[18]、纳米铜^[19]、功能化的噻重氮膜^[20]、纳米金-氯化胆碱^[21]、聚吡咯-亚铁氰化钾-碳纳米管^[22]等电极可以大大提高对亚硝酸根的检测的选择性和灵敏度. 本实验室的研究小组曾用 Au-Fe 复合纳米粒子修饰的玻碳电极检测亚硝酸根, 获得了较高的灵敏度^[23]. 到目前为止, 鲜见到有关基于纳

收稿日期: 2010-04-29; 修订日期: 2010-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20247002); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2005CB724201); 北京市自然科学基金项目 (8062010)

作者简介: 张雁 (1973 ~), 女, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: alicezhy@163.com

米金在 *N*-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺(TSPED)上自组装制备亚硝酸根电化学传感器的文献报道. 本研究通过将纳米金自组装在 *N*-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺修饰的玻碳电极上, 制备了一种新型的亚硝酸根电化学传感器.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

N-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺(Aldrich, 美国); 亚硝酸钠(分析纯, 上海第二试剂厂); 氯金酸(分析纯, 北京化学试剂公司); $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液(PBS). 其它试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

JEOL-2010 透射电镜(日本); Pico ScanTM 2500 原子力显微镜(AFM, 美国); CHI660A 型电化学分析仪(上海辰华仪器公司), 采用三电极系统: 纳米金/*N*-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺修饰电极(AuNPs/TSPED/GCE)为工作电极($d = 3 \text{ mm}$), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝电极为对电极.

1.2 AuNPs 的制备

在搅拌的情况下, 迅速加入 $50 \text{ mL } 38.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸三钠水溶液到加热至沸腾的 $500 \text{ mL } 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAuCl}_4$ 溶液中, 溶液由淡黄色转变成酒红色, 保持沸腾状态继续搅拌 10 min 后自然冷却至室温, 并置于 4°C 冰箱中保存备用^[24]. 金溶胶经透射电镜测量平均粒径约 16 nm .

1.3 亚硝酸根电化学传感器的制备

用 $0.5 \mu\text{m}$ 的氧化铝粉末将玻碳电极抛光成镜面, 依次用无水乙醇、二次蒸馏水超声清洗 5 min . 将

玻碳电极晾干后放入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中, 以 AgCl/Ag 为参比电极, 在 $0.0 \sim 2.0 \text{ V}$ 电位范围内, 扫描速率 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 下循环伏安扫描 7 圈, 以便使电极得到活化. 用二次水和氯仿依次清洗后, 将电极浸入 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TSPED 的氯仿溶液中浸泡 20 h , TSPED 通过 C-O-Si 键而被接着到活化过的玻碳电极表面, 形成氨基硅氧烷基膜^[25], 用氯仿冲洗后于烘箱中 110°C 加热 10 min , 再放入金溶胶中浸泡 8 h , 制得纳米金/*N*-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺修饰玻碳电极(AuNPs/TSPED/GCE), 用二次水冲洗干净后备用^[26]. 用此法同时制备 *N*-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺修饰玻碳电极(TSPED/GCE). 不用时将电极于 4°C 冰箱中保存.

1.4 电化学分析方法

在电化学测试前通高纯 N_2 除氧 5 min , 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 缓冲溶液($\text{pH} = 3$)为支持电解质, 将三电极体系在 $0.2 \sim 1.2 \text{ V}$ 之间, 扫描速率为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 进行循环伏安扫描; 在 $0.5 \sim 1.0 \text{ V}$ 间, 扫描速率为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 进行微分脉冲伏安扫描; 在 $0.7 \sim 0.8 \text{ V}$ 之间进行微分脉冲安培扫描. 所有电化学测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 亚硝酸根在修饰电极上的电催化氧化

图 1 是电极修饰过程示意图. 玻碳电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中活化后, 表面形成了一层—OH, 然后与硅烷通过 C—O—Si 键在玻碳电极上修饰了一层粗糙的聚合物薄膜. 金溶胶能和薄膜中的氨基作用自组装在电极表面.

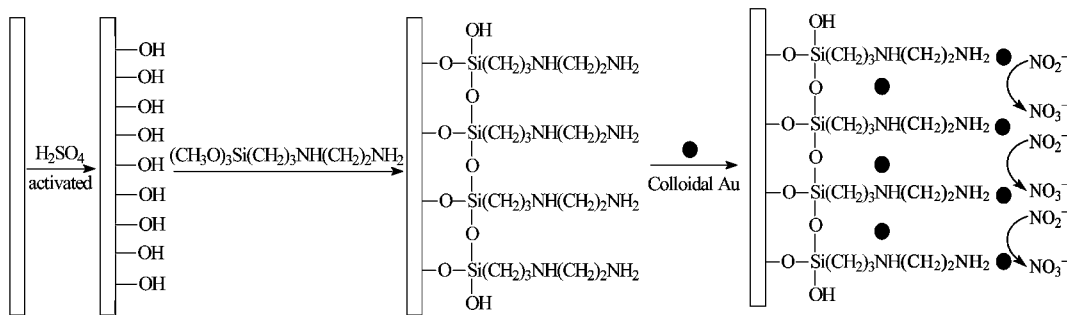


图 1 电极修饰过程

Fig. 1 Illustration of the modification process

图 2 为 AuNPs/TSPED/GCE 的接触模式原子力显微镜图(AFM), 从中可以看出纳米金紧密地自组装在修饰电极的表面.

图 3 为修饰电极在含有 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸根的 $\text{pH} 3.0$ 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图. 图 3 中曲线 a 为玻碳电极的响应曲线, 在 0.97 V

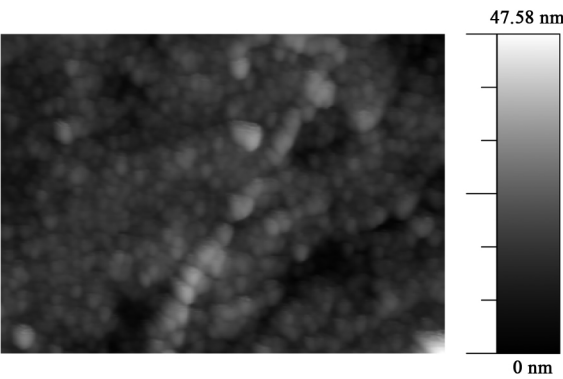
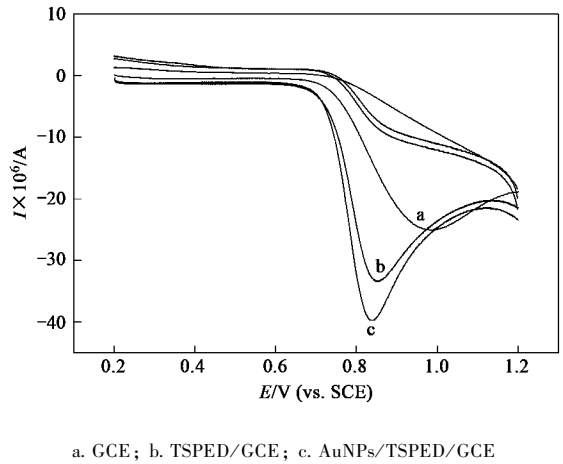


图2 1 μm × 1 μm AuNPs/TSPED/GCE 的接触模式 AFM 图

Fig. 2 1 μm × 1 μm tapping-mode AFM images of the AuNPs/TSPED/GCE

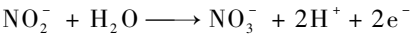


a. GCE; b. TSPED/GCE; c. AuNPs/TSPED/GCE

图3 不同修饰电极的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of modified electrodes in PBS

处有一个较宽的阳极峰. 曲线 b 为 TSPED/GCE 的响应曲线. 由图 3 中可以看出玻碳电极修饰了一层硅烷后,亚硝酸根在修饰电极上的氧化电位要小于裸电极的氧化电位,电位降到了 0.85 V 附近,且对亚硝酸根的响应信号有增加. 这可能是在弱酸性条件下,由于硅烷中氨基的质子化作用,使得在修饰电极表面富集一定量的质子,质子化的溶胶凝胶膜因此能够吸引带负电荷的亚硝酸根,从而起到一定的富集作用. 曲线 c 为 AuNPs/TSPED/GCE 的响应曲线,在 0.83 V 处有一个很尖锐的氧化峰,可知硅烷层上的氨基自组装上纳米金后,由于纳米金的较强的催化作用,使得亚硝酸根的氧化峰电流增加. 由于质子化的氨基硅烷与带负电的亚硝酸根间的相互作用以及纳米金对亚硝酸根的较好的催化作用,亚硝酸根在 AuNPs/TSPED/GCE 上的氧化电位与在玻碳电极上的氧化电位相比负移了 140 mV. 此过程中亚硝酸根被氧化为硝酸根,总反应式为:



2.2 支持电解质 pH 值的影响

如图 4 所示,在浓度为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同 pH 值的 PBS 溶液中,亚硝酸根的氧化峰电流随着 pH 值的减小而增大,由于酸性太强时亚硝酸根不稳定. 因此本实验选用 pH 3.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 溶液作为底液.

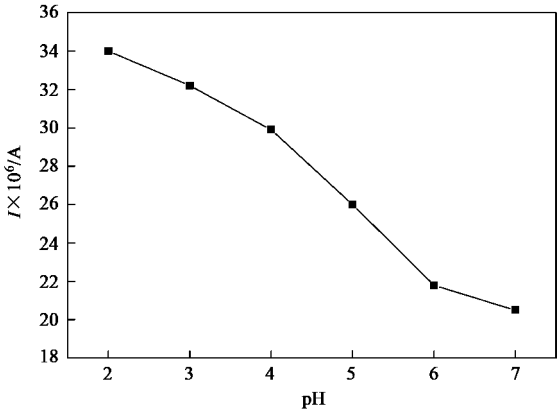
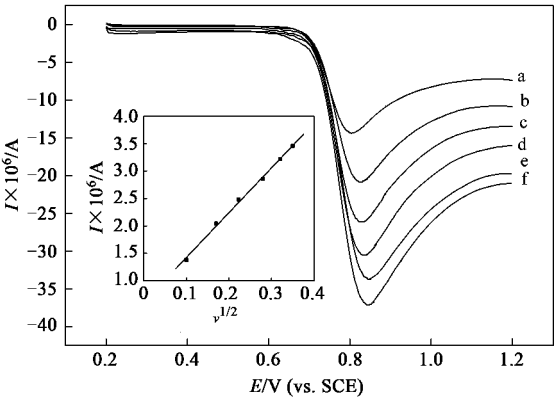


图4 磷酸缓冲溶液中 pH 值对亚硝酸根阳极峰电流值的影响

Fig. 4 Effect of the pH of the PBS solution on the anodic peak current of nitrite

2.3 扫描速率的影响

图 5 显示了扫描速率对氧化峰电流的影响. 随着扫描速率的增加,峰电位正移,在 $0.01 \sim 0.12 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内,峰电流与扫描速率的平方根呈线性关系,线性回归方程为 $i_p (\mu\text{A}) = -30.22 + 517.8 v^{1/2} \cdot (\text{V}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2})$ ($r = 0.999$). 这表明在修饰膜表面发生的反应是扩散控制过程.



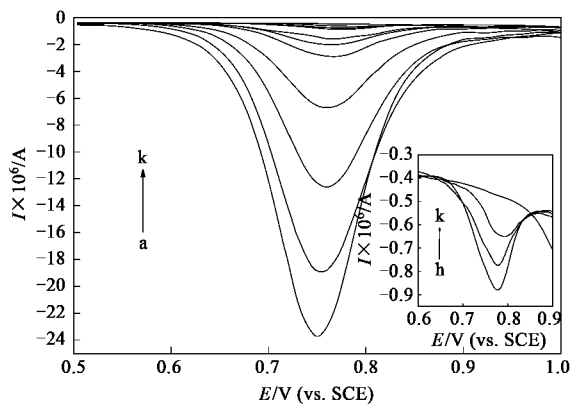
扫描速率 ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$): a. 0.01; b. 0.03; c. 0.05; d. 0.08; e. 0.10; f. 0.12

图5 峰电流与扫描速率的平方根的关系曲线

Fig. 5 Relationship curve between the peak current and square root of scan rate

2.4 亚硝酸根工作曲线的建立和检测限

亚硝酸根在电位 0.5 ~ 1.0 V 范围内的微分脉冲冲伏安图如图 6, 在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内, 亚硝酸根的氧化峰电流随着浓度的增加而呈比例增加。



亚硝酸根的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): a. 1.0×10^{-3} ; b. 8.0×10^{-4} ; c. 5.0×10^{-4} ; d. 3.0×10^{-4} ; e. 1.0×10^{-4} ; f. 6.0×10^{-5} ; g. 3.0×10^{-5} ; h. 1.0×10^{-5} ; i. 5.0×10^{-6} ; j. 1.0×10^{-6} ; k. 0

图 6 亚硝酸根在 AuNPs/TSPED/GCE 上的微分脉冲伏安图

Fig. 6 Differential pulse voltammograms of nitrite at AuNPs/TSPED/GCE

在最优实验条件下, 以 AuNPs/TSPED/GCE 为工作电极, 以微分脉冲伏安法测定亚硝酸根的阳极峰电流与其浓度在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内呈良好的线性关系, 其线性回归方程为: $i_p (\mu\text{A}) = 0.0228c (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.0864$, 相关系数 $r = 0.999$, 检测限为 $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比为 3)。

采用微分脉冲安培法可以明显提高测定的灵敏度, 图 7 所示为修饰电极对亚硝酸根响应的微分脉冲安培图, 从中可知, 每间隔一定时间加定量的亚硝酸根时, 氧化电流都相应地增加一定的数值。通过系列的微分脉冲安培试验, 结果表明该条件下的响应电流与亚硝酸根的浓度在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系, 相关系数 $\gamma = 0.999$, 检测限为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比为 3)。

在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸根的溶液中分别加入不同的干扰物质, 研究了一些常见的无机离子的干扰试验, 见图 8。试验研究表明对于 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ; $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 对亚硝酸根的测定不产生干扰, 故该修饰电极对亚硝酸根的测定具有一定的选择性。

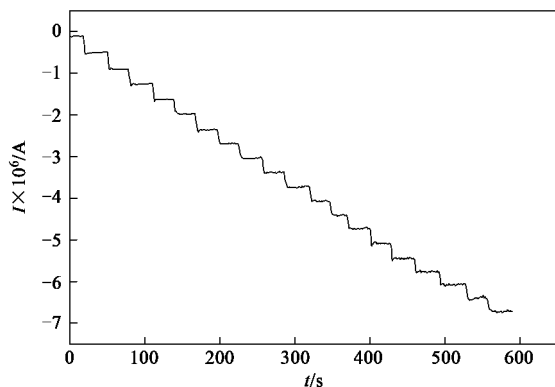


图 7 在磷酸缓冲溶液中对每次加入 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸根在 AuNPs/TSPED/GCE 上响应的微分脉冲安培图

Fig. 7 Differential pulse amperograms of nitrite at AuNPs/TSPED/GCE in PBS with each addition of $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nitrite

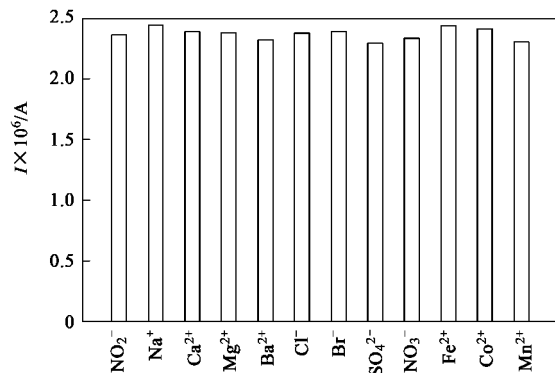


图 8 检测亚硝酸根时不同物质的干扰试验图

Fig. 8 Effect of interference of different species to the determination of nitrite

对 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸根溶液平行测定 8 次, 其峰电流值的相对标准偏差为 1.6%, 表明该修饰电极具有较好的重现性。在修饰电极放置于 4°C 保存一个月后使用, 其对亚硝酸根的响应电流仍为最初响应电流的 90% 以上, 说明该修饰电极具有较好的稳定性。

2.5 环境样品中的亚硝酸根含量的测定

用 AuNPs/TSPED/GCE 检测亚硝酸根, 将北京市南护城河河水经过滤除去固体杂质后, 用磷酸盐缓冲溶液调至实验最佳 pH 值, 在样品中加入亚硝酸根, 测定其回收率, 结果见表 1。亚硝酸根的分光光度实验按国家标准进行^[27]。

表 2 列出了用于检测亚硝酸根离子的不同化学修饰电极的比较。从中可以看出本研究所提出来的方法具有较低的检测限和较宽的线性范围, 表明本方法测定亚硝酸盐有一定的优势。

表 1 分光光度法与本研究方法测定实际样品中亚硝酸根浓度的比较¹⁾

Table 1 Comparison between standard spectrophotometric method and the proposed method for nitrite determination					
样品	标准加入量 $\times 10^{-4}$ /mol·L ⁻¹	亚硝酸根的含量 $\times 10^{-4}$ /mol·L ⁻¹		回收率 /%	RSD /%
		实验法	分光光度法		
1	0.600	0.591	0.594	98.5	2.0
2	2.000	1.980	2.054	99.0	1.8
3	8.000	8.144	7.939	101.8	1.6

1) 5 次测定平均值

表 2 不同化学修饰电极对亚硝酸盐测定的比较 × 10⁻⁶ /mol·L⁻¹

Table 2 Comparisons on nitrite detection at various chemical modified electrodes × 10⁻⁶ /mol·L⁻¹

修饰电极	检测限	线性范围	文献
纳米金修饰氧化铜锡电极	1	5 ~ 550	[9]
碳纳米管修饰电极	2	20 ~ 3 000	[10]
电聚合尼罗蓝修饰电极	0.1	0.5 ~ 100	[11]
二氧化硅-细胞色素 c-二氧化硅修饰电极	0.5	1 ~ 1 000	[12]
氧化钴纳米粒子-黄素腺嘌呤二核苷酸修饰电极	0.2	1 ~ 40	[13]
纳米金-聚 3-甲基噻吩修饰电极	2.3	10 ~ 1 000	[14]
聚镍酞菁修饰玻碳电极	0.1	0.5 ~ 8 000	[15]
Pd-Fe 复合纳米粒子修饰电极	2	6 ~ 5 000	[16]
聚香草醛-碳纳米管修饰电极	0.05	0.2 ~ 3 100	[18]
纳米铜修饰电极	0.1	0.1 ~ 300	[19]
纳米金-氯化胆碱修饰电极	0.1	0.4 ~ 750	[21]
聚吡咯-亚铁氰化钾-碳纳米管修饰电极	0.3	1.5 ~ 1 800	[22]
纳米金-N-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺修饰电极	0.2	0.5 ~ 1 000	本研究

3 结论

本研究将 N-[3-(三甲氧硅基)丙基]-乙二胺溶胶凝胶和纳米金通过自组装制备了亚硝酸根的电化学传感器,对亚硝酸根显示出较好的电催化活性.在亚硝酸根的检测中具有比较好的应用前景.

参考文献:

[1] 胡晓歌,王铁,程文龙,等.金属纳米线的合成与组装[J].分析化学,2004,32(9):1240-1245.

[2] Liu Y, Wu S, Ju H X, *et al.* Amperometric glucose biosensing of gold nanoparticles and carbon nanotube multilayer membranes [J]. Electroanalysis, 2007, 19(9): 986-992.

[3] Manso J, Mena M L, Yáñez-Sedeño P, *et al.* Electrochemical biosensors based on colloidal gold-carbon nanotubes composite electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 603(1): 1-7.

[4] Lim S H, Wei J, Lin J Y. Electrochemical genosensing properties of gold nanoparticle-carbon nanotube hybrid [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 400(4-6): 578-582.

[5] Humbert C, Busson B, Abid J P, *et al.* Self-assembled organic

monolayers on gold nanoparticles: a study by sum-frequency generation combined with UV-vis spectroscopy [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(15): 3101-3110.

[6] Kumar S, Zou S Z. Electrooxidation of carbon monoxide and methanol on platinum-overlayer-coated gold nanoparticles: effects of film thickness [J]. Langmuir, 2007, 23(13): 7365-7371.

[7] Walters C L. The exposure of humans to Nitrite [J]. Oncology, 1980, 37(4): 289-296.

[8] Lin C Y, Vasantha V S, Ho K C. Detection of nitrite using poly (3,4-ethylenedioxythiophene) modified SPCEs [J]. Sensors and Actuators B, 2009, 140(1): 51-57.

[9] 赵美莲,倪丹丹,王建文,等.直接电沉积金纳米粒子修饰氧化铜锡电极测定亚硝酸根[J].分析化学,2008,36(12): 1729-1731.

[10] 郑志祥,孙玉琴,高作宁.亚硝酸盐在碳纳米管修饰玻碳电极上的电催化氧化及电分析方法研究[J].分析测试学报,2008,27(5): 5509-5512.

[11] Chen X W, Fang W, Chen Z L. An electropolymerized nile blue sensing film-based nitrite sensor and application in food analysis [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 623(2): 213-220.

[12] Geng R, Zhao G H, Liu M C, *et al.* A sandwich structured SiO₂/cytochrome c/SiO₂ on a boron-doped diamond film electrode as an electrochemical nitrite biosensor [J]. Biomaterials, 2008, 29(18): 2794-2801.

[13] Salimi A, Hallaj R, Mamkhezri H, *et al.* Electrochemical properties and electrocatalytic activity of FAD immobilized onto cobalt oxide nanoparticles: application to nitrite detection [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 619-620: 31-38.

[14] Huang X, Li Y X, Chen Y L, *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, 2008, 134(2): 780-786.

[15] Wen Z H, Kang T F. Determination of nitrite using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes [J]. Talanta, 2004, 62(2): 351-355.

[16] Lu L P, Wang S Q, Kang T F, *et al.* Synergetic effect of Pd-Fe nanoclusters: electrocatalysis of nitrite oxidation [J]. Microchim Acta, 2008, 162(1-2): 81-85.

[17] Zhao G Y, Xu C L, Li H L. Pt-Ru nanowire arrayed electrodes for nitrite detection [J]. Materials Letters, 2008, 62(10-11): 1663-1665.

[18] Zheng D Y, Hu C G, Peng Y F, *et al.* A carbon nanotube/polyvanillin composite film as an electrocatalyst for the electrochemical oxidation of nitrite and its application as a nitrite sensor [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(21): 4910-4915.

[19] Ko W Y, Chen W H, Cheng C Y, *et al.* Highly electrocatalytic reduction of nitrite ions on a copper nanoparticles thin film [J]. Sensors and Actuators B, 2009, 137(2): 437-441.

[20] Kalimuthu P, John S A. Highly sensitive and selective amperometric determination of nitrite using electropolymerized film of functionalized thiadiazole modified glassy carbon electrode [J].

- Electrochemistry Communications, 2009, **11**(5): 1065-1068.
- [21] Wang P, Mai Z B, Dai Zong, *et al.* Construction of Au nanoparticles on choline chloride modified glassy carbon electrode for sensitive detection of nitrite [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, **24**(11): 3242-3247.
- [22] 宋诗稳, 于浩, 刘珍叶, 等. 聚吡咯/亚铁氰化钾/碳纳米管修饰电极检测亚硝酸根[J]. 分析试验室, 2010, **29**(4): 64-67.
- [23] Liu T S, Kang T F, Lu L P, *et al.* Au-Fe(Ⅲ) nanoparticle modified glass carbon electrode for electrochemical nitride sensor [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, **632** (1-2): 197-200.
- [24] Grabar K C, Freeman R G, Hommer M B, *et al.* Preparation and characterization of Au colloid monolayers [J]. Analytical Chemistry, 1995, **67**(4): 735-743.
- [25] Rahman M A, Won M S, Wei P H, *et al.* Electrochemical detection of ClO_3^- , BrO_3^- , and IO_3^- at a phosphomolybdic acid linked 3-aminopropyl-trimethoxysilane modified electrode [J]. Electroanalysis, 2006, **18**(10): 993-1000.
- [26] Wang L, Wang E K. A novel hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on colloidal Au modified ITO electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2004, **6**(2): 225-229.
- [27] GB 7493-87. 水质亚硝酸盐氮的测定 (分光光度法)[S].