

## Study on Sensor of Nitrate Based on Copper Plated Electrode\*

HE Mengmeng, SONG Xiaojuan, YANG Huizhong\*

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Control in Light Industry Process, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China)

**Abstract:** A method based on square wave voltammetry (SWV) to modify glassy carbon electrode with freshly copper to determinate nitrate was described. The parameters such as the electrolyte concentration and the pH of the test solution had significant effects on the corresponding reduction current density. The electrode showed a good linear response of reduction current density to nitrate ions concentration. The experiment results demonstrated that the proposed electrode showed high sensitivity which was  $0.0292 \text{ A}/(\text{mol/L})$  within a concentration range of  $10 \mu\text{mol/L} \sim 1000 \mu\text{mol/L}$  ( $R^2 = 0.9991$ ), and was  $0.0225 \text{ A}/(\text{mol/L})$  in the range of  $1000 \mu\text{mol/L} \sim 5500 \mu\text{mol/L}$  ( $R^2 = 0.9922$ ). Interference analysis with 7 kinds of ions ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,) commonly found in surface water indicated that the electrode in this paper had good selectivity to  $\text{NO}_3^-$ . The electrode developed by SWV was important for further study of monitoring nitrate ions in natural water.

**Key words:** Nitrate ion sensor; square wave voltammetric method; catalytic reduction; copper film

EEACC: 7230J

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2012.09.008

## 基于铜修饰硝酸根传感器的研究\*

何蒙蒙, 宋小娟, 杨慧中\*

(江南大学轻工过程先进控制重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 基于方波伏安法制备铜层修饰玻碳电极, 同时利用新鲜的敏感铜膜催化还原硝酸根。讨论了电解质及 pH 值等参数对硝酸根还原电流的影响。硝酸根离子的浓度与还原电流密度呈良好的线性关系, 峰电流与硝酸根离子浓度在  $10 \mu\text{mol/L} \sim 1000 \mu\text{mol/L}$  浓度范围内, 灵敏度为  $0.0292 \text{ A}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 线性度为 0.9991; 在  $1000 \mu\text{mol/L} \sim 5500 \mu\text{mol/L}$  浓度范围内, 灵敏度为  $0.0225 \text{ A}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 线性度为 0.9922。考察了  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , 等水体中常见离子对铜镀电极的干扰性, 电极表现出较好的抗干扰性。此电极对应用于环境水质中硝酸根含量的检测有重要意义。

**关键词:** 硝酸根传感器; 方波伏安法; 催化还原; 铜膜

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2012)09-1216-05

在自然界中, 硝酸盐广泛存在于土壤、水体、蔬菜和食物中。硝酸盐易与人体内的铁红蛋白发生反应引发消化道癌症或者肝癌等疾病, 且过量的氮含量可以引起水质富营养化, 导致水生生态系统紊乱, 水生生物种类减少, 多样性受到破坏。因此, 人们对水体中的硝酸盐含量特别关注。根据世界卫生组织规定日常饮用水中硝态氮含量 ( $\text{N-NO}_3^-$ ) 不能超过  $11 \text{ mg/L}$ <sup>[1]</sup>。我国规定Ⅲ类饮用水的标准为低于硝酸盐氮  $20 \text{ mg/L}$  (GB/T4848—93)。因此, 研制快速、灵敏的硝酸盐传感器是现在的研究热点。

有关对硝酸盐氮的测定已有很多文献报道, 一般采用分光光度法<sup>[2]</sup>、荧光测定法<sup>[3]</sup>、拉曼法<sup>[4]</sup>、离子色谱法<sup>[5]</sup>、离子选择性电极法<sup>[6-7]</sup>和电化学催化

法<sup>[8]</sup>。其中电化学方法具有操作简单, 灵敏度高和检测快速等优点而受到了人们的重视。根据电子转移动力学, 硝酸根的还原电位太负, 且硝酸根在未经修饰的裸电极上直接检测有一定的困难, 易导致测量灵敏度低, 重复性差。因此, 人们采用了一些敏感性物质对电极进行修饰, 如铜<sup>[9]</sup>、锡<sup>[10]</sup>、钼<sup>[11]</sup>、铅<sup>[12]</sup>、银<sup>[13-15]</sup>、铜合金<sup>[16-17]</sup>、聚吡咯纳米线<sup>[18-19]</sup>等材料。由于铜具有价格低廉, 电催化性较好, 易于电沉积等优点而受到了研究者的青睐。

很多研究的重点都集中在对电极的基体材料选择或是铜沉积的方法上, 多为采用循环伏安法<sup>[20]</sup>或是恒定电位法<sup>[21]</sup>在电极表面修饰铜层之后再集中在测试液中测量, 这种弊端在于沉积铜极易在含氧

项目来源: 江南大学博士研究生科学研究基金项目 (JUDCF12030); 高等学校学科创新引智计划项目 (B12018)

收稿日期: 2012-05-04 修改日期: 2012-08-03

水中氧化变质影响电催化效果且不易保存。由于铜的还原电位比硝酸根还原电位要正很多,本研究采用方波伏安法在玻碳电极上沉积新鲜铜层的同时继续电位扫描保持新鲜铜膜修饰电极对硝酸根离子的电催化还原,对不同浓度的硝酸根溶液可以保证铜层的时时更新。实验表明时时更新的铜修饰电极对硝酸根离子有良好的电催化还原性能,可以实现水质中硝酸根离子的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{KNO}_3$ 、98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  等(AR, 国药集团化学试剂有限公司)。数字显示 pH 计(pH 范围 0 ~ 14, PHS-2F 型, 上海雷磁仪器厂), RST5000 电化学工作站, RST 系列电化学工作站软件(世瑞思仪器科技有限公司), 磁力搅拌器(85-1A)。实验室用水均为自制净化去离子水。所有实验均在三电极体系下完成, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为玻碳电极。

### 1.2 电极表面修饰

利用电化学沉积的方法在玻碳电极上修饰对硝酸根敏感的铜。本研究致力于应用新鲜铜膜层对硝酸根溶液进行电催化还原, 利用方波伏安法对电极表面修饰新鲜铜层, 包括两个步骤: 一是电沉积, 另一是电溶解。具体的修饰过程如下: 首先用金相砂纸(#1 ~ #3) 逐级对玻碳电极表面抛光, 再用  $0.3 \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浆在麂皮上抛光至镜面。然后再移入超声波中用乙醇, 丙酮, 和去离子水依次超声清洁电极表面。之后, 将玻碳电极浸入反应液中, 采用方波伏安法在电极工作表面电化学沉积铜膜的同时测定硝酸根含量。在伏安扫描完毕之后, 采用正的恒电位对修饰在电极表面地铜电解清洗, 得到净的玻碳电极后, 再浸入其他浓度溶液中沉积和溶解进行下一次的测定。

#### 1.2.1 电沉积

在  $0.005 \text{ mol/L CuSO}_4$ 、 $1 \text{ mmol/L KCl}$  和一定浓度的硝酸钾电解溶液中, 用  $1 \text{ mol/L}$  硫酸调节  $\text{pH} = 1.0$ , 用方波伏安的方法在玻碳电极表面进行电沉积铜。在修饰沉积的过程中铜离子经过电化学还原成铜原子沉积在电极的表面, 沉积过程中会发现, 工作电极表面有一层金色的薄膜, 控制扫描电位范围及速率可以控制薄膜的厚度。方波的电位范围设置在  $0 \sim -0.9 \text{ V}$ , 静止时间为  $3 \text{ s}$ , 电位增量设置为  $4 \text{ mV}$ , 方波振幅  $25 \text{ mV}$ , 方波频率为  $25 \text{ Hz}$ 。

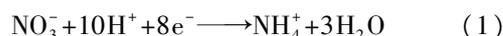
#### 1.2.2 电溶解

获得方波伏安曲线后, 工作电极表面还附着一层铜膜, 为了保证下次测量的准确性及保持铜层的新鲜度(在未除氧溶液中铜层极易氧化变质), 在镀铜电极上加一恒定电压  $+0.3 \text{ V}$  对玻碳电极上的铜层进行电解清洗, 清洗后会发现工作电极表面无金色薄膜, 静置时间设置为  $3 \text{ s}$ , 电解时间为  $100 \text{ s}$ , 电流量程控制在  $5 \times 10^{-4} \text{ A}$  以内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硝酸根检测原理

基于硝酸根的电化学还原特性, 通过测得的还原电流的大小反映硝酸根浓度的变化。通常使用的玻碳电极, 铂电极, 金电极和汞电极等裸电极时, 还原步骤非常缓慢, 需要很大的负电位, 实验表明当电解液中存在多价阳离子可加速还原反应过程。因此, 在溶液中引入价格低廉的铜离子来加速硝酸根的还原反应。据文献记载<sup>[20, 22]</sup>在铜电极上的硝酸根还原反应生成氨根离子。具体反应式如式(1)所示:



通过上式可以看出, 酸性条件是硝酸根在铜表面还原的必要条件。因此, 在测试的同时, 测试液要调节到合适的 pH 值。

### 2.2 铜对硝酸根催化还原性能测试

#### 2.2.1 铜对 $\text{NO}_3^-$ 的催化还原

在室温条件下, 裸玻碳电极和铜镀电极在空白底液和添加了硝酸根的测试液分别进行方波伏安扫描, 即将裸玻碳电极在空白液( $1 \text{ mmol/L KCl}$  溶液, 硫酸调节  $\text{pH} = 1$ ) 和测试液( $300 \mu\text{mol/L KNO}_3$  和  $1 \text{ mmol/L KCl}$  溶液, 硫酸调节  $\text{pH} = 1$ ) 以及在加入硫酸铜的空白液( $0.005 \text{ mol/L CuSO}_4$  溶液,  $1 \text{ mmol/L KCl}$  溶液, 硫酸调节  $\text{pH} = 1$ ) 和( $0.005 \text{ mol/L CuSO}_4$  溶液,  $300 \mu\text{mol/L KNO}_3$  和  $1 \text{ mmol/L KCl}$  溶液, 硫酸调节  $\text{pH} = 1$ ) 中进行方波伏安扫描。如图 1 所示, 未修饰的裸电极在空白底液和测试液中均没有明显的还原峰出现(图 1 中 a, b

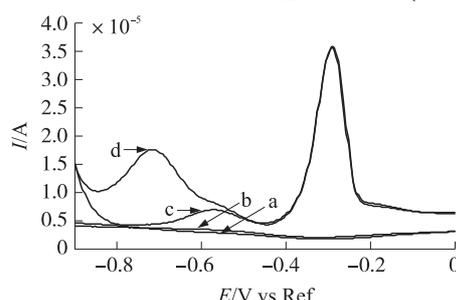


图1 裸玻碳电极在空白底液(a)和测试液中(b)以及在加入硫酸铜后的底液(c)和测试液(d)中的方波伏安扫描曲线

曲线),而修饰了铜膜的电极在空白液和测试液中不同处出现了明显的还原峰(图1中c,d曲线),综合溶液中存在的离子,可以看出在-0.3 V附近重合的还原峰为Cu<sup>2+</sup>还原峰,在-0.55 V附近为Cl<sup>-</sup>还原峰,在-0.7 V附近为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的还原峰。实验结果表明,铜层修饰在玻碳电极上,对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>有明显的电催化还原作用。

2.2.2 参数优化

为了改善电极的灵敏性,对玻碳电极上进行方波

伏安扫描检测硝酸根含量过程中涉及的硫酸铜浓度, pH值和电解质KCl浓度这三个参数进行优化。考察不同参数对硝酸根还原电流的影响,实验的测试液中的硝酸钾含量均为1 mmol/L,结果如图2所示。从图2中可以看出当硫酸铜浓度为0.005 mol/L, pH值为1时,氯化钾浓度为1 mmol/L时响应电流最大,因此在后续的试验中,电极的这三个参数分别设置在以上三个数值上。

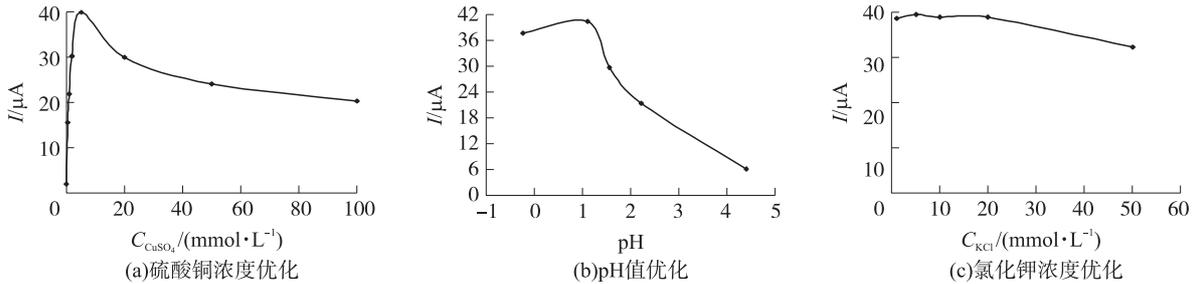


图2 测试参数优化

2.3 方波伏安法检测硝酸根含量

用玻碳电极在5 mmol/L CuSO<sub>4</sub>溶液和1 mmol/L KCl溶液以及不同浓度的硝酸钾溶液(调节pH=1)中进行方波伏安法扫描(扫描参数设置与3.2.1中相同),考察硝酸根浓度与还原电流大小的关系实现硝酸根的检测。如图3(a)所示为电极在10 μmol/L ~ 5 500 μmol/L KNO<sub>3</sub>溶液中检测的方波扫描曲线,在

-0.7 V附近处可以看到明显的还原峰。图3(b)为曲线中相应的峰电流值与测试液中KNO<sub>3</sub>浓度的关系曲线,可以看出峰电流值与KNO<sub>3</sub>浓度大致成线性关系。细致的分为在10 μmol/L ~ 1 000 μmol/L和1 000 μmol/L ~ 5 500 μmol/L的硝酸钾溶液范围内,峰电流值与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度成良好的线性关系,拟合曲线以及相应的函数关系如图3(c)和3(d)所示。

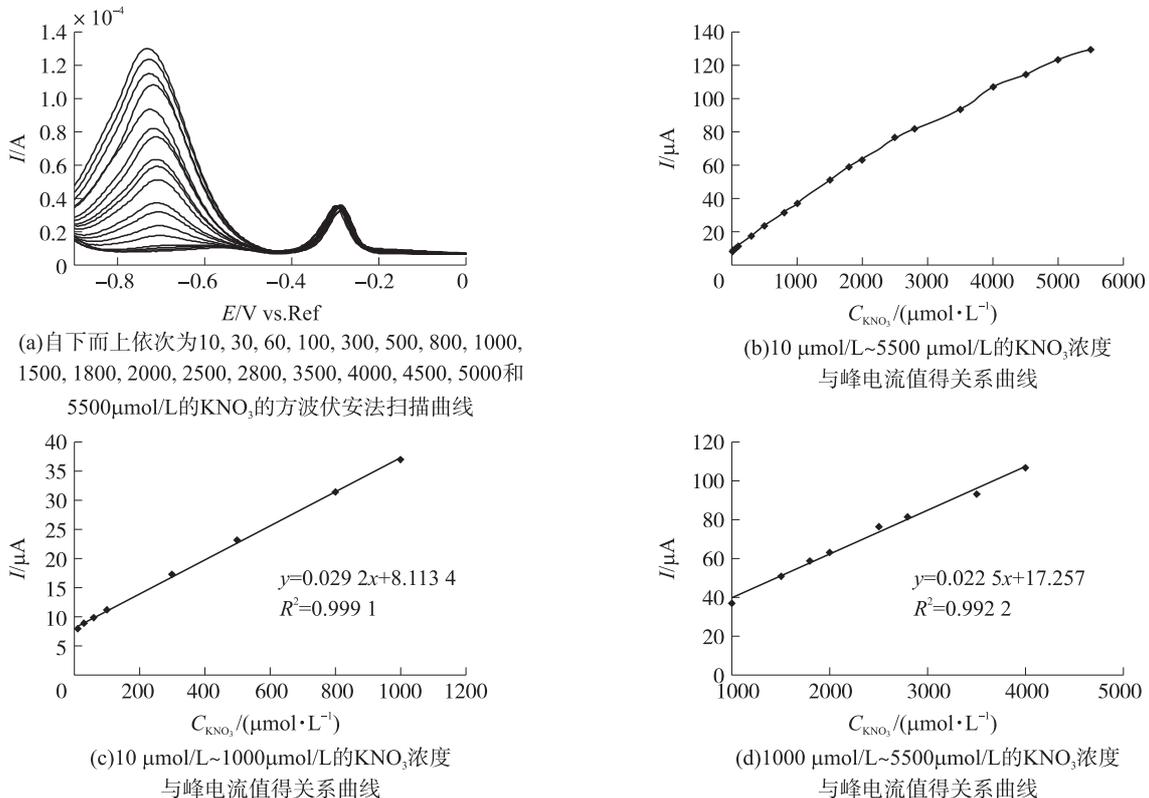


图3 电流响应与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度的关系曲线

## 2.4 重复性及干扰性测试

为了考察电极的重复性,在同一条件下,用同一根玻碳电极分别在两种浓度(800  $\mu\text{mol/L}$  和 1 000  $\mu\text{mol/L}$ )硝酸根溶液中连续六次测试,比较电流响应,其相对标准误差(RSD)分别为 5.46% 和 7.17%,表明此种铜镀电极具有良好的重复性。

为了考察水质中常见离子对  $\text{NO}_3^-$  铜镀电极的干扰性,在含 1 000  $\mu\text{mol/L}$  硝酸钾的硫酸铜测试溶液(0.005 mol/L  $\text{CuSO}_4$  溶液,1 mmol/L  $\text{KCl}$  溶液,硫酸调节  $\text{pH}=1$ )中,分别加入 4 倍(4 000  $\mu\text{mol/L}$ )的  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 等干扰离子。测试的扫描曲线如图 4 所示,当测试液中加入了一个很大的信号,分析认为  $\text{NO}_2^-$  的还原电位与  $\text{NO}_3^-$  的还原电位较接近且在酸性水溶液不稳定易氧化成  $\text{NO}_3^-$ ,使溶液中硝酸根浓度增加,所以测定的电流相应增大。所以在实际的应用中,测试前应该去除水样中的  $\text{NO}_2^-$ ,以免干扰。而当溶液中分别含有  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 等离子时,响应信号较未加入干扰离子时基本保持不变(如表 1 所示)。说明电极对  $\text{NO}_3^-$  的选择性较好,除  $\text{NO}_2^-$  有严重的干扰。

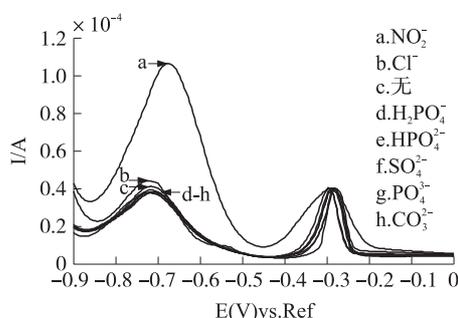


图 4 电极对 4000  $\mu\text{mol/L}$  的  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和 1 000  $\mu\text{mol/L}$   $\text{KNO}_3$  混合液的响应曲线

表 1 电极的抗干扰性分析

加入的干扰离子	测得电流大小/ $\mu\text{A}$	偏差/ $\mu\text{A}$	相对偏差/%
无	40.99	0	0%
$\text{NO}_2^-$	106.20	65.21	159.0876%
$\text{Cl}^-$	43.81	2.82	6.8797%
$\text{CO}_3^{2-}$	37.60	-3.39	-8.2703%
$\text{PO}_4^{3-}$	37.95	-3.04	-7.4164%
$\text{HPO}_4^{2-}$	38.16	-2.83	-6.9041%
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	39.07	-1.92	-4.6841%
$\text{SO}_4^{2-}$	38.01	-2.98	-7.2701%

## 3 总结

本文提出了采用方波伏安法在玻碳电极上更新铜层催化还原  $\text{NO}_3^-$ , 实现硝酸根的检测。在 10  $\mu\text{mol/L}$  ~ 5 500  $\mu\text{mol/L}$  的硝酸根浓度范围内有很好的灵敏性和线性度。实验表明,该电极表现出良好的重现性和抗干扰能力且此敏感膜制备方法简单,省时可控。时时更新的铜层可以有效的保证在水溶液中测量时,铜膜不易被氧化而影响硝酸根的测量。本文制备的电极可与流动法结合对进一步应用于环境水质在线检测具有很重要的研究价值。

### 参考文献:

- [1] Gamboa J C M, Peña R C, Paixão T R L C, et al. A Renewable Copper Electrode as an Amperometric Flow Detector for Nitrate Determination in Mineral Water and Soft Drink Samples[J]. Talanta, 2009, 80(2): 581-585.
- [2] Oliveira S M, Lopes T I M S, Rangel A O S S. Sequential Injection Determination of Nitrate in Vegetables by Spectrophotometry with Inline Cadmium Reduction[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2007, 38(3-4): 533-544.
- [3] Zhan X Q, Li D H, Zheng H, et al. A Sensitive Fluorimetric Method for the Determination of Nitrite and Nitrate in Seawater by a Novel Red-Region Fluorescence Dye[J]. Analytical Letters, 2001, 34(15): 2761-2770.
- [4] Ianoul A, Coleman T, Asher S A. UV Resonance Raman Spectroscopic Detection of Nitrate and Nitrite in Wastewater Treatment Processes[J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(6): 1458-1461.
- [5] Suzuki O, Watanabe K, Okamoto N, et al. Simultaneous Analysis of Nitrite and Nitrate in whole Blood by Ion Chromatography[J]. Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, 2005, 28(19): 3077-3085.
- [6] Gupta V K, Singh L P, Chandra S, et al. Anion Recognition through Amide-Based Dendritic Molecule: A Poly(vinyl chloride) Based Sensor for Nitrate Ion[J]. Talanta, 2011, 85(2): 970-974.
- [7] 陈薇, 秦琳琳, 吴刚, 等. 硝酸根离子选择电极建模[J]. 传感技术学报, 2007, 20(1): 14-17.
- [8] Molodkina E B, Ehrenburg M R, Polukarov Y M, et al. Electroreduction of Nitrate Ions on Pt(111) Electrodes Modified by Copper Adatoms[J]. Electrochimica Acta, 2010, 56(1): 154-165.
- [9] Solak A O, Gülser P, Gökmeöe E, et al. A New Differential Pulse Voltammetric Method for the Determination of Nitrate at a Copper Plated Glassy Carbon Electrode[J]. Mikrochimica Acta, 2000, 134(1-2): 77-82.
- [10] Shimazu K, Goto R, Piao S Y, et al. Reduction of Nitrate Ions on Tin-Modified Palladium Thin Film Electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 601(1-2): 161-168.
- [11] Wang Y, Qu J H, Liu H J. Preparation and Electrochemical Properties of the Pd-Modified Cu Electrode for Nitrate Reduction in Water[J]. Chinese Chemical Letters, 2006, 17(1): 61-64.
- [12] Ma L, Li H L, Cai C L. Electrocatalytic Reduction of Nitrate by Foreign Pb Adatoms[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(18):

- 2773-2775.
- [13] Atmeh M, Alcock-Earley B E. A Conducting Polymer/Ag Nanoparticle Composite as a Nitrate Sensor[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(11):1341-1347.
- [14] 胡敬芳, 孙楫舟, 边超, 等. 基于三维纳米银修饰电极的硝酸根微型传感芯片研究[J]. *化学学报*, 2012, 70(3):291-296.
- [15] Fajerweg K, Ynam V, Chaudret B, et al. An Original Nitrate Sensor Based on Silver Nanoparticles Electrodeposited on a Gold Electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(10):1439-1441.
- [16] Simpson B K, Johnson D C. Electrocatalysis of Nitrate Reduction at Copper-Nickel Alloy Electrodes in Acidic Media[J]. *Electroanalysis*, 2004, 16(7):532-538.
- [17] Reyter D, Bélanger D, Roué L. Elaboration of Cu-Pd Films by Co-electrodeposition: Application to Nitrate Electroreduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry. C*, 2008, 113(1):290-297.
- [18] 张秀玲, 田昀. 基于聚吡咯纳米线的硝酸根离子传感器的研究[J]. *传感技术学报*, 2006, 19(2):309-317.
- [19] Can F, Ozoner S K, Ergenekon P, et al. Amperometric Nitrate Biosensor Based on Carbon Nanotube/Polypyrrole/Nitrate Reductase Biofilm Electrode[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2012, 32(1):18-23.
- [20] 李洋, 孙楫舟, 边超, 等. 基于铜纳米簇的硝酸根微传感器的研究[J]. *分析化学*, 2011, 39(11):1621-1628.
- [21] Davis J, Wilkins S J, Compton R G, et al. Electrochemical Detection of Nitrate at a Copper Modified Electrode under the Influence of Ultrasound[J]. *Electroanalysis*, 2000, 12(17):1363-1367.
- [22] Paixao T R L C, Cardoso J L, Bertotti M. Determination of Nitrate in Mineral Water and Sausage Samples by Using a Renewable in Situ Copper Modified Electrode[J]. *Talanta*, 2007, 71(1):186-191.



何蒙蒙(1987-),女,江苏徐州人,硕士研究生,主要研究方向是电化学传感器, hemengmenghmm@126.com;



杨慧中(1955-),女,教授,江苏无锡人。2001年毕业于华东理工大学,获得博士学位。2003年7月晋升教授,现任江南大学物联网学院教授、博士生导师,检测与过程控制研究所所长职务。主要从事复杂工业过程的检测、建模与优化控制的研究和检测与过程控制等方面的教学工作,在国内外专业杂志上发表学术论文100多篇。主持和参加国家级项目2项,主持省部级重点项目2项,获得省部级奖1项、省部级教学成果奖2项, yhz\_jn@163.com。