

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2021.04.017

# AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合纳米材料 对香兰素的电催化研究

钮金芬, 王 凯, 马璋腾斐, 姚秉华, 余晓皎

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 为了建立一种新型的食品中香兰素的快速测定方法, 论文通过高温煅烧法制得块体 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 而后进行超声剥离得到片状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。以硝酸银为原料, 使用聚乙烯吡咯烷酮和柠檬酸钠为稳定剂和分散剂, 水合肼为还原剂, 通过化学还原法, 将硝酸银还原在片状的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 溶液中, 制备了 Ag-NWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料。将所得复合材料修饰于玻碳电极上, 采用微分脉冲伏安扫描 (DPV) 研究了香兰素在其表面的电催化行为, 筛选出 AgNWs 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的最佳质量比为 15%。在 pH5.80 的 PBS 缓冲溶液中, 于 0.7 V (vs. SCE) 处产生一灵敏的氧化峰, 其峰电流与香兰素的浓度在 3 ~ 95 μmol/L 的范围内具有良好的线性关系。对实际样品进行加标回收率测定, 结果表明: 回收率可达 96.83% ~ 101.9%, 该修饰电极具有对香兰素较好的电催化效果, 结果满意。

**关键词:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; AgNWs; 电催化; 香兰素

**中图分类号:** O657.72

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-4710(2021)04-0588-07

## Preparation of AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanomaterials and their electrocatalysis for vanillin

NIU Jinfen, WANG Kai, MA Zhangtengfei, YAO Binghua, YU Xiaojiao

(Faculty of Sciences, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The preparation of AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanomaterials and their electrocatalytic performance for vanillin are mainly studied. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is prepared by high temperature calcination. AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite nanomaterials are prepared by reducing silver nitrate in flaky g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> solution by the chemical reduction method using polyvinyl pyrrolidone and sodium citrate as stabilizers and dispersants and hydrazine hydrate as reducing agent. The obtained catalyst is modified on a glassy carbon electrode, with the electrochemical catalytic performance of vanillin evaluated. The ratio of AgNWs and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the catalytic performance of the catalyst are studied. The AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at the optimum synthesis mass ratio of AgNWs to g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> of 15% is screened out. In the linear range of 3 ~ 95 μmol/L, the AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> have the best electrocatalytic effect on vanillin. After the determination of the standard addition recovery rate of the actual sample, the recovery rate reaches 96.83% ~ 101.9%.

**Key words:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; AgNWs; electrocatalysis; vanillin

石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 具有适宜的价带、优良的热力学和化学稳定性和导带位置, 适用于光催化、光伏太阳能电池和电化学传感器等领域<sup>[1]</sup>。而在众

多类型的纳米金属中, 纳米银线粒子 (AgNWs) 因为它的优异的电导率和氧化稳定性, 常常被用来作为修饰电极的合成材料。此外, 它还拥有小尺寸效应、

收稿日期: 2020-10-15; 网络出版日期: 2021-07-19

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1294.N.20210719.1544.004.html>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21978232, 22072114); 陕西省自然科学基金资助项目 (2017JQ2033)

第一作者: 钮金芬, 女, 博士, 副教授, 研究方向为纳米材料。E-mail: niujinfen@xaut.edu.cn

广谱抗菌性及量子尺寸效应等,所以它在催化剂、电子行业医疗等方面都有广泛的利用空间<sup>[2-3]</sup>。纳米银线粒子具有催化效应,粒子尺寸较小,高比表面积的特点,更容易与溶液中的物质接触反应,并且有更多的活性位点。当纳米银线粒子与石墨相氮化碳形成复合材料时,二者之间的共轭耦合效应可以有效提高电子在复合材料的传递<sup>[4-6]</sup>。

香兰素广泛应用在食品添加剂和医疗行业中,能给人一种积极愉快的情绪体验,具有抗癫痫和抗焦虑的作用。它还可用作食品工业中的抗氧化剂,并具有抗菌作用,还可以防止紫外线对皮肤的伤害。但是高剂量的香兰素会对人的肝脏和肾脏造成潜在的损害<sup>[7]</sup>,因此寻找一种简易、快速的香兰素检测方法对于食品中香兰素的检测具有重要的作用。

目前,香兰素的测定方法主要有气相色谱-质谱联用<sup>[7]</sup>、毛细管电泳法<sup>[8]</sup>、光度法<sup>[9]</sup>、液相色谱法、固相萃取-液相色谱法<sup>[10]</sup>、液相色谱法-质谱联用<sup>[11]</sup>等。与上述方法相比,电化学分析方法具有操作简单、耗时短、分析成本低等优点<sup>[12-14]</sup>,一些修饰电极如纳米金修饰电极<sup>[15]</sup>等已被用于香兰素的检测中。但是目前还未有利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基修饰电极进行食品中香兰素测定的相关报道,利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 良好的电学和光学性能将有助于开发出用于替代传统检测方法的新型电化学传感器。

本文基于纳米银线颗粒比表面积大、电催化性和生物相容性好的特点,设计了 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰玻碳电极(GC),并且详细研究了香兰素在该修饰电极上的电化学反应,成功地研制出一种新型香兰素电化学传感器,建立了一种测定香兰素的新方法,结果表明该修饰电极可以应用于对食品中香兰素的检测,并具有较低的检出限、良好的稳定性和较强的抗干扰能力,在实际样品的测定中取得较为满意的结果,具有一定实际应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

香兰素(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>),水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O),氯化钠(NaCl),氯化钾(KCl),硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>),氯化钙(CaCl<sub>2</sub>),九水合硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O),氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>),硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),苯甲酸(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>),葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)和磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)购买自国药集团化学试剂有限公司。三聚氰胺(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>,天津市化学试剂厂),硝酸银(AgNO<sub>3</sub>,天津市富宇精细化工有限公司),聚乙烯吡咯烷酮((C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>,

天津市大茂化学试剂厂)和柠檬酸钠(天津化学试剂厂)所有试剂均为分析纯。百事可乐购买自西安百事可乐饮料有限公司,巧克力购买自玛氏食品有限公司,奶糖购买自旺旺(中国)投资有限公司。水源为去二级去离子水(自制)。

### 1.2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的制备

将称量好的 10 g 三聚氰胺放到刚玉坩埚内,先在 50 °C 条件下干燥 1 h,然后在加盖的条件下,从 20 °C 开始,以 5 °C/min 的升温速度,达到 550 °C 后,恒温煅烧 2 h,得到淡黄色块状的固体,即为块状 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。在上述实验的基础上,将 0.5 g 块状的 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 放入水和乙醇溶液中,通过超声剥离 8 h 后离心分离,所得固体样品用超纯水和乙醇各清洗三次,80 °C 条件下烘干 10 h,所得催化剂为片状 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,记为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

### 1.3 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合催化剂的制备

称取 30 mg 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分散于 20 mL 超纯水和 10 mL 异丙醇的混合溶液中,进行超声分散 1 h,然后依次加入一定质量的 AgNO<sub>3</sub>、10 mg 聚乙烯吡咯烷酮、5 mg 的柠檬酸钠,通氮气 20 min,然后迅速滴加 2 mL 水合肼(此过程需要注意密封和持续搅拌,防止 AgNWs 团聚)。通过改变 AgNO<sub>3</sub> 的加入质量(2.5 mg、8.4 mg、15 mg、19 mg、47 mg、88 mg)分别制得不同比例的 AgNWs 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5%、15%、25%、30%、50%、65%)复合催化剂,并将所得催化剂记为 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-X(X 代表所加入 AgNO<sub>3</sub> 的理论 Ag 产量所占总质量的百分比)。

### 1.4 修饰电极的制备

修饰电极制备前,裸玻碳电极需要在涂有 0.05 μm 的氧化铝抛光粉悬浊液的麂皮抛光垫上,以顺时针、逆时针以及“8”字型垂直摩擦,以对玻碳电极进行抛光,再使用超纯水和无水乙醇把玻碳电极清洗干净,实验结束同样需要上述步骤进行电极的清洗。

取 12 mg 催化剂置于 5 mL 离心管中,后加入 1 mL 超纯水进行超声混合分散,而后移取 10 μL 分散液均匀滴到玻碳电极上,即得到不同催化剂修饰电极,以下实验若无特殊说明,所有的工作电极均为此方法制备。

### 1.5 实际样品处理

根据文献<sup>[16]</sup>对实际样品进行处理:百事可乐先经过超声仪(300 W,40 KHz)进行超声 10 min,过滤后直接使用。

称取 5 g 奶糖和巧克力分别溶于 20 mL 的乙醇溶液中,待其完全溶解后以 9 000 r/min 的转速离心

5 min, 取上层清液移入 25 mL 的容量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度待用。

### 1.6 磷酸缓冲液配置

称取适量的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  固体, 分别搅拌溶解, 在 2 个 250 mL 的容量瓶中配制成 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液, 后按比例配得 pH 为 5.8 的磷酸盐缓冲溶液 (PBS, 0.1 mol/L)。

### 1.7 样品的表征

采用 X 射线衍射相分析 (phase analysis of X-ray diffraction, XRD) 对所制备材料的晶相进行分析。

本实验使用的 X 射线衍射仪型号为 XRD-6100, 其阴极的工作电压为 40 kV, 阳极靶材为 Cu, 对材料的扫描范围设定为  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌进行表征。

本实验使用 VEGA3 SBH 型扫描电子显微镜对所制备材料的形貌进行分析, 采用透射电子显微镜对催化剂的内部结构进行分析, 使用 FEI Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜对所制备样品进行表征。

### 1.8 电化学实验

电化学实验采用三电极体系进行电化学测定, 见图 1, 以玻碳电极或修饰电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极, 所有测定均在 CHI660B 电化学工作站进行, 以 0.1 mol/L, pH=5.8 的 PBS 溶液为电解质, 用计时电流法, 开路电位为起始电位, 0.3 V 为终止电位, 电解 120 s, 后静置 30 s, 再进行循环伏安扫描 (CV) 和微分脉冲伏安扫描 (DPV)。

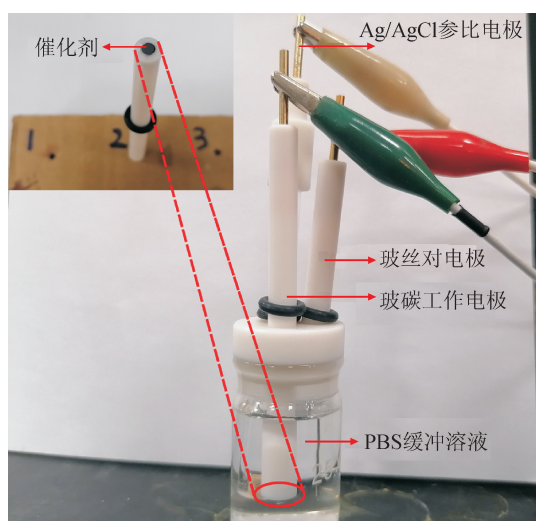


图 1 测定香兰素浓度三电极体系实物图  
Fig. 1 Three electrode system for determination of vanillin concentration

实验前, 修饰电极需在空白 PBS 缓冲液中进行循环伏安扫描, 直至电流处于稳定状态。每次测完后仍需在空白 PBS 缓冲液中扫描 10 圈恢复电极表面活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

为了对所制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和 AgNWs 以及 AgNWs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合催化剂进行物相分析, 了解所制备催化剂内部的晶体结构, 对所制备的材料进行 XRD 分析, 结果见图 2。由图 2 可见  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  样品在 XRD 图谱中能观察到位于  $13.1^\circ$  的 (100) 晶面和  $27.5^\circ$  的 (002) 晶面, (100) 晶面是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的庚嗟环的结构, 而 (002) 晶面则是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  层层堆叠表现出的结构<sup>[16]</sup>, 这两个晶面暴露的比例则可以用这两个峰的强度来表示。

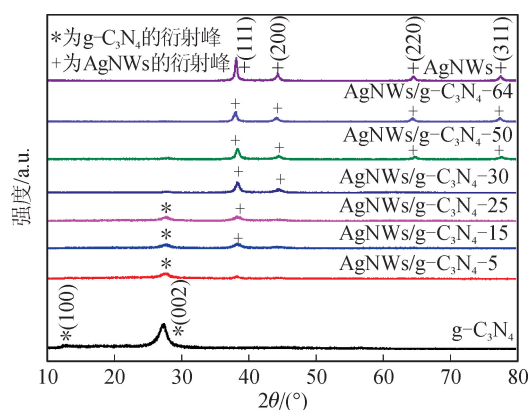


图 2  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与 AgNWs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -X 复合催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and AgNWs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -X samples

在图 2 AgNWs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合催化剂的 XRD 图谱中可以看出  $38.1^\circ$ 、 $44.3^\circ$ 、 $64.2^\circ$  以及  $77.5^\circ$  衍射峰分别表示 AgNWs 的 (111)、(200)、(220) 以及 (311) 衍射晶面<sup>[17]</sup>。位于  $27.5^\circ$  的特征峰是  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 (002) 衍射晶面, 表现出  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  层层堆叠的性质, 这是因为片状  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在 van der Waals 力的作用下发生了聚集和卷曲, 但该处峰强度十分低, 并且随着 Ag 的复合比例增加而降低, 这说明负载了 AgNWs 后, 片状结构变得更为稳定。

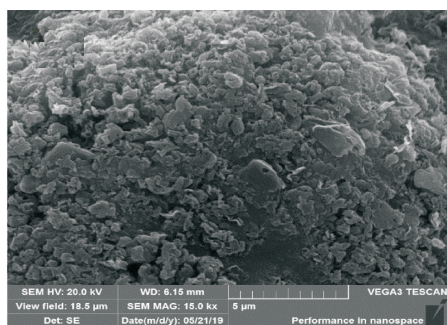
### 2.2 SEM 和 TEM 分析

为了观测到所制备样品的微观形貌和内部结构, 对其进行 SEM 和 TEM 分析, 见图 3。

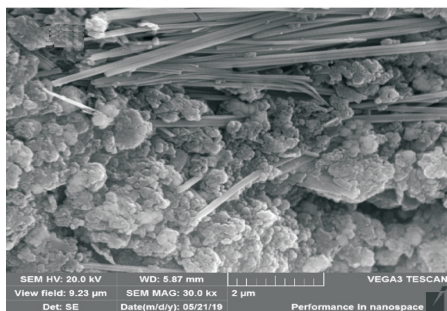
图 3(a)~(c) 分别为片状  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 SEM 谱图以及 AgNWs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -15 复合催化剂的 SEM 谱图

和 TEM 谱图。

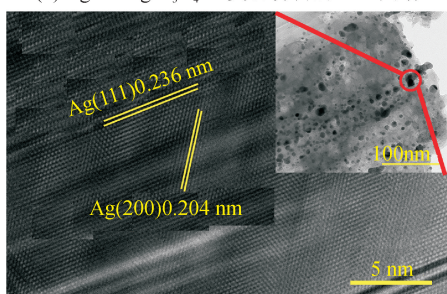
由图 3 可见,AgNWs 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分散均匀,尺寸较小,AgNWs 直径约为 30 nm,大多数 AgNWs 长度大于 2 μm,有少部分团聚,右边可以看到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 被剥离成了片状结构,呈现出单层或少数多层的结构。由图 3(c)中可以观测到 0.236 nm 和 0.204 nm 的晶格间距,这归属于 AgNWs 的(111)和(200)晶面间距,而由图 3(c)插图中可以看出 AgNWs 均匀负载在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面。



(a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的SEM图谱



(b) AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-15复合材料的SEM图谱



(c) AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-15复合材料的TEM图谱

图 3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-15 复合材料的 SEM 图谱以及 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-15 复合材料的 TEM 图谱

Fig. 3 SEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and the TEM image of AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-15

### 2.3 电催化实验分析

#### 2.3.1 不同修饰电极对香兰素电催化的研究

分别以裸玻碳电极, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰电极以及不同复合比例的 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-X 修饰玻碳电极为工作电极,在香兰素浓度为 10 μmol/L 的 PBS 溶液中

进行微分脉冲伏安扫描(DPV),结果见图 4。

从图 4 可看出,裸玻碳电极对 10 μmol/L 香兰素的 PBS 溶液只有微小的氧化峰,说明裸玻碳电极对香兰素有微弱的催化效果, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰电极在 0.7 V 处有明显的响应峰,而 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂比单一的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料在对香兰素的电催化过程中表现出更加优异的性能,特别是对于 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-15 和 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-30 催化剂,峰电流强度比单一片状的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 增强了一整个数量级。

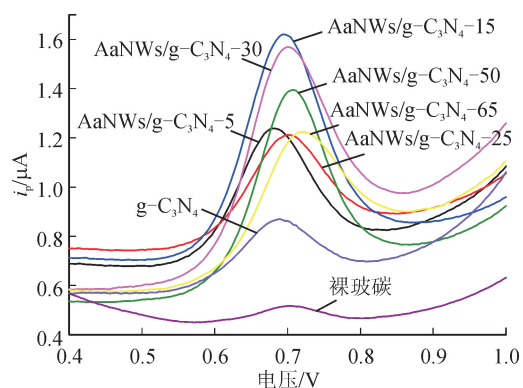


图 4 不同复合比例的 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-X 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰电极在 10 μmol/L 香兰素的 PBS 溶液中(0.1 mol/L, pH=5.8)的 DPV 扫描图

Fig. 4 DPV of vanillin(the concentration of vanillin is of 10<sup>-5</sup> mol/L) on AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-X and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-X modified electrode in PBS (0.1 mol/L, pH=5.8)

图 5 所示为经不同 AgNWs 修饰剂用量的 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-X 复合材料与响应峰电流的大小关系图。

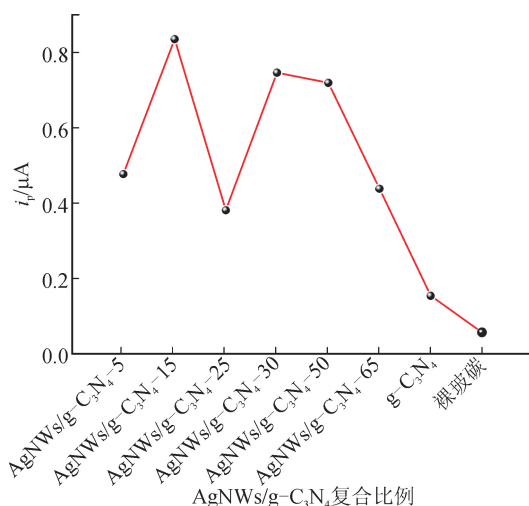


图 5 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-X 与香兰素峰电流(*i<sub>p</sub>*)变化关系图

Fig. 5 Relationship between the ratio of AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-X and vanillin peak current (*i<sub>p</sub>*)

从图 5 可以看出随着 AgNWs 含量的不断增加, 香兰素的响应峰电流也在不断增加。这是因为当修饰剂量较少时, 活性位点会首先随着 AgNWs 在  $g-C_3N_4$  中含量的增大而增大, 则香兰素的响应电流也会随之增加。当 AgNWs 在  $g-C_3N_4$  中含量达到一定量时, 电活性位点到达了饱和程度, 响应峰电流不会再增大。AgNWs 含量过高会导致  $g-C_3N_4$  在表面的含量减少, 也证明 AgNWs/ $g-C_3N_4$  对香兰素的电催化时二者的协同作用导致, 二者之间有一个最佳的配比。而当 AgNWs 的含量为 25% 时会出现一个低谷, 这可能是由于材料的特异性引起的。本研究中二者的最佳配比是 AgNWs 的含量为 15%。

### 2.3.2 AgNWs/ $g-C_3N_4$ 修饰电极对不同浓度香兰素溶液的电催化研究

以 AgNWs/ $g-C_3N_4$ -15 修饰电极为工作电极, 对不同浓度香兰素的 PBS 溶液中进行微分脉冲伏安扫描(DPV), 结果见图 6。图 6 中香兰素溶液浓度分别为  $3 \mu\text{mol/L}$ 、 $6 \mu\text{mol/L}$ 、 $9 \mu\text{mol/L}$ 、 $15 \mu\text{mol/L}$ 、 $30 \mu\text{mol/L}$ 、 $45 \mu\text{mol/L}$ 、 $75 \mu\text{mol/L}$  以及  $95 \mu\text{mol/L}$ 。

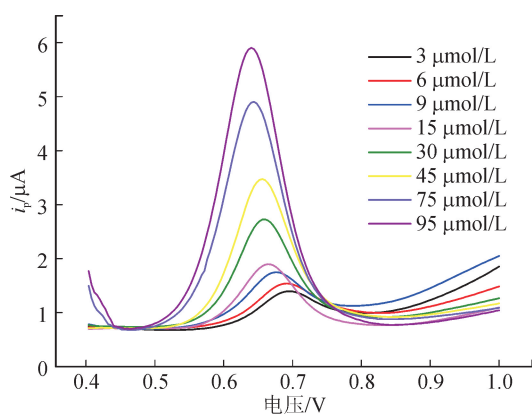


图 6 不同浓度香兰素在 AgNWs/ $g-C_3N_4$ -15 修饰电极上的 DPV 扫描图  
( $0.1 \text{ mol/L}$  PBS,  $\text{pH}=5.8$ )

Fig. 6 DPV of vanillin at different concentrations on AgNWs/ $g-C_3N_4$ -15 modified electrode  
( $0.1 \text{ mol/L}$  PBS,  $\text{pH}=5.8$ )

图 7 为香兰素浓度与其峰电流的线性相关曲线, 由图 7 可知当以 AgNWs/ $g-C_3N_4$ -15 材料修饰的玻碳电极为工作电极, 香兰素浓度和响应峰电流有着较好的线性相关性, 在  $3 \sim 95 \mu\text{mol/L}$  的浓度范围内, 线性回归方程为:  $i_p = 0.04986c + 0.3842$  ( $i_p$  的单位为  $\mu\text{A}$ ,  $c$  的单位为  $\mu\text{mol/L}$ ), 相关系数  $R^2 = 0.9983$ 。最低检测限为  $6.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ , 而 GB2760-2014 规定香兰素食品添加国家标准的  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , 该方法检测限低于国家标准, 可以应用于实际样品测定。

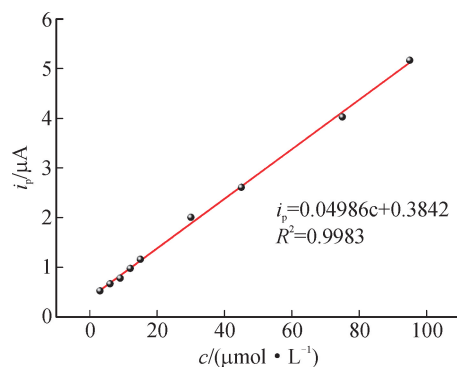


图 7 不同浓度香兰素溶液与峰电流( $i_p$ )关系图  
Fig. 7 Relationship between the concentration of vanillin and peak current ( $i_p$ )

### 2.3.3 干扰实验与稳定性

实验考察了饮料、巧克力和奶糖中常见的金属离子和共存物质对香兰素伏安行为的影响, 对香兰素测定各种共存物质的干扰情况进行了研究。当相对测量误差  $< 5\%$  时, 50 倍的柠檬酸、维生素 C、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 20 倍的苯甲酸和葡萄糖等不干扰测定, 见表 1。因此该修饰电极可以用于实际样品中香兰素的测定。

表 1 干扰离子对 AgNWs/ $g-C_3N_4$ -15 测定香兰素的影响

Tab. 1 Effect of interfering ions on vanillin measured by AgNWs/ $g-C_3N_4$ -15

干扰物	浓度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
柠檬酸	500	97.31
维生素 C	500	96.42
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	500	102.6
$\text{NaCl}$	500	99.58
$\text{KCl}$	500	96.75
$\text{NaNO}_3$	500	98.81
$\text{CaCl}_2$	500	101.4
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	500	98.56
$\text{ZnCl}_2$	500	95.58
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	500	97.65
苯甲酸	200	100.4
葡萄糖	200	101.7

用 AgNWs/ $g-C_3N_4$ -15 修饰电极为工作电极, 对  $10 \mu\text{mol/L}$  香兰素的 PBS 溶液进行三次测量来评估电化学传感器的重复性。后将该修饰电极置于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  冰箱中保存 2 d 后, 在相同条件下平行测定香兰素 3 次, 从表 2 测试结果可知, AgNWs/ $g-C_3N_4$ -15 对

香兰素的检测具有良好的稳定性。

表2 AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-15对香兰素检测的稳定性  
Tab.2 Reproducibility of AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on vanillin

$i_{p0}/\mu A$	$i_p/\mu A$	RSD/%	2 d后 $i_{p0}/\mu A$	2 d后 $i_p/\mu A$	2 d后 RSD/%
0.869 5			0.826 8		
0.808 8	0.837 2	2.49	0.844 1	0.829 6	1.09
0.833 4			0.817 8		

### 2.3.4 实际样品分析实验

将巧克力、奶糖和百事可乐样品制备成分析样品后,移取样品溶液1 mL到电解池中,加入到空白PBS溶液中,摇匀,以AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-15修饰电极为工作电极,采用DPV法进行加标回收实验,重复测定3次。然后加入一定浓度的香兰素溶液,再次进行3次测定实验,方法的回收率结果见表3。从表3中结果可以看出,巧克力和奶糖样品的回收率可达96.83%~101.9%,而可口可乐样品中的香兰素并不能被检测出来,这可能是由于饮料中香兰素的含量过低<sup>[16,18]</sup>,超出该方法的检测限所致。这表明该电化学法能够准确,快速,高灵敏的测定部分实际样品中香兰素的含量。

表3 样品中香兰素含量的测定和回收率(n=3)

Tab.3 Determination and recovery of vanillin in samples (n=3)

样品	检测量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测得量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %
奶糖	12.81	10	22.65	98.40
	12.09	20	31.94	99.25
	12.56	30	42.26	99.00
巧克力	5.55	10	15.23	96.83
	5.86	20	26.25	101.9
	5.74	30	35.12	97.93
可乐	未检出	10	9.87	98.74
	未检出	20	20.03	100.1
	未检出	30	29.88	99.62

## 3 结 论

本研究研制出一种新型香兰素电化学传感器,建立了一种测定香兰素的新方法,该方法可以用于实际样品中香兰素的测定。

论文首先使用高温煅烧法制备了块状C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,然

后使用超声法对其剥离制备了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。利用化学还原法,以AgNO<sub>3</sub>为银源,直接还原纳米银粒子到片状的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>上,制备了AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>电极修饰材料,并将其用于香兰素的电催化研究。

电催化实验结果表明,AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>修饰材料具有比单一g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>更好的电催化活性。复合催化剂具有优越的电性能是由于AgNWs与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合后二者之间的共轭耦合效应,C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>孔缺陷可以减弱AgNWs的团聚,同时AgNWs的存在又避免了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>分子自身的堆叠,同时复合材料又保持了大比表面积的特点,因而AgNWs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料对香兰素具有更加优良的电催化效果。

### 参考文献:

[1] 郑先君,陈萍萍,赵梦,等. Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>三元复合光催化剂的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2019,47(12):191-195.  
ZHENG Xianjun, CHEN Pingping, ZHAO Meng, et al. Study on synthesis and property of Cu<sub>2</sub>O/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> ternary photocatalyst[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(12): 191-195.

[2] 刘锦涛,马运柱,刘文胜,等. 多形貌纳米银粒子的制备工艺研究[J]. 功能材料,2018,49(7):7197-7203.  
LIU Jintao, MA Yunzhu, LIU Wensheng, et al. Study on the preparation technology of multi-morphology nano silver particles[J]. Functional Materials, 2018, 49(7): 7197-7203.

[3] 胥靖,杨健君,钟建,等. 高均匀柔性纳米银线透明导电薄膜的制备及其性能研究[J]. 光子学报, 2018,47(11):148-153.  
XU Jing, YANG Jianjun, ZHONG Jian, et al. Preparation and performance research of highly homogeneous silver nanowire transparent conductive films on the flexible substrate [J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(11): 148-153.

[4] YU Chengde, WANG Ping, WANG Xuefei, et al. Silver-melamine nanowire-assisted synthesis of net-like AgCl-Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly efficient photocatalytic degradation ability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806, 263-271.

[5] ZHANG Shouwei, LI Jiangxi, WANG Xiangke, et al. Rationally designed 1D Ag@AgVO<sub>3</sub> nanowire/graphene/protonated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet heterojunctions for enhanced photocatalysis via electrostatic self-assembly and photochemical reduction methods [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(18):10119-10126.

[6] 李筱玲,邓寒霜,赵艳艳. Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂的构建及降解7-氨基头孢烷酸机理[J]. 化工进展,2020,39(9):

- 3716-3722.
- LI Xiaoling, DENG Hanshuang, ZHAO Yanyan. Preparation of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst and its 7-ACA degradation mechanism[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(9): 3716-3722.
- [7] 吴秉宇,费婷,罗辰,等. 固相萃取-气相色谱/质谱联用法测定卷烟主流烟气中的香兰素和乙基香兰素[J]. *分析试验室*, 2020, 39(1): 77-81.
- WU Bingyu, FEI Ting, LUO Chen, et al. Determination of vanillin and ethyl vanillin in mainstream cigarette smoke by solid phase extraction-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2020, 39(1): 77-81.
- [8] 陈星,关瑾,王慧泽,等. 毛细管区带电泳法同时分离测定香兰素和邻位香兰素异构体[J]. *色谱*, 2010, 28(11): 1111-1114.
- CHEN Xing, GUAN Jin, WANG Huize, et al. Simultaneous separation and determination of vanillin and *o*-vanillin by capillary zone electrophoresis[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2010, 28(11): 1111-1114.
- [9] 张国文,倪永年. 多元校正-光度法同时测定食品中的香兰素和乙基麦芽酚[J]. *分析科学学报*, 2005, 21(1): 20-23.
- ZHANG Guowen, NI Yongnian. Simultaneous spectrophotometric determination of vanillin and ethyl maltol in food by multivariate calibration approach[J]. *Journal of Analytical Science*, 2005, 21(1): 20-23.
- [10] 陈波,徐明敏,金米聪. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定化妆品中香兰素和乙基香兰素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2017, 27(10): 1389-1392, 1395.
- CHEN Bo, XU Mingmin, JIN Micong. Determination of vanillin and ethyl vanillin in cosmetics by high-performance liquid chromatography with solid-phase extraction[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2017, 27(10): 1389-1392, 1395.
- [11] 刘强欣,张虹,胡云强,等. 改良 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定植物油中香兰素·甲基香兰素和乙基香兰素[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(11): 198-201.
- LIU Qiangxin, ZHANG Hong, HU Yunqiang, et al. Simultaneous determination of vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin in vegetable oils by improved QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Anhui Agriculture Science*, 2020, 48(11): 198-201.
- [12] 庄晓娟,张佩君,阮雪丹,等. 香兰素在 Cu-PTFE 复合电极上的电还原行为[J]. *广州化工*, 2015, 43(15): 59-62, 133.
- ZHUANG Xiaojuan, ZHANG Peijun, RUAN Xuedan, et al. Electro-reduction behavior of vanillin on Cu-PTFE composite electrode[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(15): 59-62, 133.
- [13] 吕显,杜海军,纪少凡,等. 香兰素在电话化玻碳电极上的电化学行为及其伏安法测定[J]. *分析科学学报*, 2013, 29(4): 543-546.
- LÜ Yi, DU Haijun, JI Shaofan, et al. Electrochemical behavior of vanillin at electro-activated glassy carbon electrode and its voltammetric determination[J]. *Journal of Analytical Science*, 2013, 29(4): 543-546.
- [14] REN Zhen, ZHOU Dunfan, ZHANG Liheng, et al. ZnSn(OH)<sub>6</sub> photocatalyst for methylene blue degradation: electrolyte-dependent morphology and performance[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(39): 10849-10856.
- [15] 方佳丽,刘梦琴,许志锋,等. 香兰素在纳米金修饰电极上的电化学反应[J]. *衡阳师范学院学报*, 2016, 37(3): 169-172.
- FANG Jiali, LIU Mengqin, XU Zhifeng, et al. Electrochemical behavior of vanillin at gold nanoparticles modified carbon paste electrode[J]. *Journal of Hengyang Normal University*, 2016, 37(3): 169-172.
- [16] 邱萍,倪永年. 微分脉冲溶出伏安法测定食品中的香兰素[J]. *南昌大学学报(理科版)*, 2002, 26(2): 124-127.
- QIU Ping, NI Yongnian. Differential pulse stripping voltammetric determination of vanillin in food samples[J]. *Journal of Nanchang University (Nature Science)*, 2002, 26(2): 124-127.
- [17] 李平,张孝贤,斯颖,等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> 复合材料的构筑及其光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(3): 566-574.
- LI Ping, ZHANG Xiaoxian, SI Ying, et al. Constructing and photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> composites[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(03): 566-574.
- [18] 鲁芳,毛青青,吕家根. 高效液相色谱-化学发光测定食品中的香兰素[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(24): 61-66.
- LU fang, MAO Qingqing, LÜ Jiagen. Determination of vanillin by high performance liquid chromatography with chemiluminescence detection[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(24): 61-66.

(责任编辑 王绪迪)