

# 纳米片 FeSe 基电化学传感器用于 压裂返排液中痕量亚硝酸根的快速检测

张翔<sup>1,2</sup>, 吕海燕<sup>1,2</sup>, 吕宝强<sup>1,2</sup>, 吕小明<sup>1,2</sup>, 李娥<sup>3</sup>, 徐春丽<sup>4</sup>, 苏小东<sup>3</sup>

(1. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 西安 710021;

2. 中国石油天然气集团公司长庆油田分公司油气技术研究院, 西安 710021;

3. 重庆科技大学化学化工学院, 重庆 401331; 4. 中央储备粮南充直属库有限公司, 南充 637000)

**摘要** 利用水热法将含氧官能团的碳点(CDs)生长在介质阻挡放电(DBD)改性的柔性碳布(CC)上, 构建了稳定且具有均匀锚定位点的 CDs/CC 超亲水基底材料. 进一步通过简便快速的微波法在该基底上生长片状的 FeSe 纳米材料, 构建了 FeSe/CDs/CC 亚硝酸盐电化学传感器, 并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)及能量色散光谱(EDS)等手段进行了表征. 电化学性能测试结果表明, CDs 和 FeSe 的修饰显著提高了 CC 的电荷转移电阻. 在最佳检测条件下, 氧化峰电流与 0.3~10  $\mu\text{mol/L}$  和 10~1000  $\mu\text{mol/L}$  范围内亚硝酸盐浓度呈良好的线性关系, 灵敏度分别为 5477.80 和 1828.84  $\mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L}) \cdot \text{cm}^2$ , 检出限为 0.11  $\mu\text{mol/L}$ . 此外, 该传感器具有优异的抗干扰能力、长期稳定性、重复性和重现性, 对压裂返排液中亚硝酸盐检测的加标回收率在 97.75%~103.12% 之间.

**关键词** 硒化铁/碳点/碳布(FeSe/CDs/CC); 亚硝酸盐; 电化学传感器; 压裂返排液

中图分类号 O657

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250140

## Nanosheet FeSe-based Electrochemical Sensor for Rapid Detection of Trace Nitrite Ions in Fracturing Flowback Fluid

ZHANG Xiang<sup>1,2</sup>, LYU Haiyan<sup>1,2</sup>, LYU Baoqiang<sup>1,2</sup>, LYU Xiaoming<sup>1,2</sup>,

LI E<sup>3</sup>, XU Chunli<sup>4\*</sup>, SU Xiaodong<sup>3\*</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low Permeability Oil and Gas Fields, Xi'an 710021, China;

2. Research Institute of Oil & Gas Technology, Changqing Oilfield Branch Company,

PetroChina, Xi'an 710021, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering,

Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China;

4. Central Reserve Grain Nanchong Depository Company Limited, Nanchong 637000, China)

**Abstract** A stable CDs/CC superhydrophilic substrate material with uniform anchoring sites was constructed by growing carbon dots (CDs) containing oxygen functional groups on dielectric barrier discharge (DBD)-modified flexible carbon cloth (CC) using a hydrothermal method. The FeSe/CDs/CC nitrite electrochemical sensor was further constructed by growing flaky FeSe nanomaterials on this substrate by a simple and rapid microwave method, and was characterised by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy

收稿日期: 2025-05-13. 网络首发日期: 2025-09-03.

联系人简介: 苏小东, 男, 博士, 教授, 主要从事电化学分析方面的研究. E-mail: 2008004@cqust.edu.cn

徐春丽, 女, 硕士, 主要从事电化学分析方面的研究. E-mail: 1782512021@qq.com

基金项目: 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室开发课题(批准号: CQYT-CQYQY-2023-JS-1247)资助.

Supported by the National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low Permeability Oil and Gas Fields Development Project, China(No.CQYT-CQYQY-2023-JS-1247).

(XPS) and energy dispersive spectrometer (EDS). The electrochemical performance results showed that the successful modification of CDs and FeSe significantly improved the charge transfer resistance of CC. Under the optimal detection conditions, the oxidation peak current showed a good linear relationship with the nitrite concentration in the ranges of 0.3—10  $\mu\text{mol/L}$  and 10—1000  $\mu\text{mol/L}$ , with the sensitivities of 5477.80  $\mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L}) \cdot \text{cm}^2$  and 1828.84  $\mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L}) \cdot \text{cm}^2$ , and the detection limit of 0.11  $\mu\text{mol/L}$ , respectively. In addition, the sensor possessed excellent immunity to interferences, long-term stability, repeatability and reproducibility, and the recoveries of nitrite spiked in the fracture flowback fluid were in the range of 97.75%—103.12%.

**Keywords** FeSe/CDs/CC; Nitrite; Electrochemical sensor; Fracture flowback fluid

亚硝酸根常用于自生气压裂体系, 当未反应的亚硝酸根随返排液返回地面进入地表水时, 会导致自然水体中亚硝酸盐含量的增加, 过量的亚硝酸盐会造成水体植物的过度生长, 降低水中的溶解氧, 水生动物会因水体中氧气不足或亚硝酸盐中毒而死亡, 最终破坏水体的生态系统. 因此, 定期定量、快速、准确地检测水体中的亚硝酸盐含量对维持生态系统平衡和保护环境具有深远意义. 为此, 已经研发了包括比色法<sup>[1]</sup>、分光光度法<sup>[2]</sup>、离子色谱法<sup>[3]</sup>、荧光法<sup>[4]</sup>和原子吸收光谱法<sup>[5]</sup>等在内的多种传统检测技术. 但传统的检测方法通常存在成本高昂、携带不便和预处理复杂等问题, 不适合现场迅速检测. 近年来, 新型亚硝酸盐传感器的出现, 如电化学传感器<sup>[6]</sup>和荧光传感器<sup>[7]</sup>, 极大地促进了检测设备的小型化进程.

碳布(CC)因其独特的大孔结构、柔软和优异的热稳定性等特点而受到关注<sup>[8]</sup>, 与传统的玻碳电极相比, CC可避免使用高分子黏合剂带来的材料脱落问题, 以及丝网印刷电极带来的机械稳定性差、易刮擦损坏等问题, 在柔性设计、高比表面积及可扩展性方面具有不可替代的优势. 但商用CC具有较强的疏水性和较小的表面积, 制约了其在电化学传感方面的应用, 因此研究者致力于开发改性方法以改善CC亲水性和提高CC与敏感材料的作用位点. 包括使用强酸溶液对CC进行亲水改性, 如, Zhang等<sup>[9]</sup>将CC用体积比为3:1的浓硝酸/浓硫酸混合溶液室温下浸泡3 d, Liu等<sup>[10]</sup>使用6 mol/L的硝酸浸泡24 h, 均使CC亲水性显著提高. 为缩短改性时间, 研究者利用其它辅助技术协同处理, 如Zhe等<sup>[11]</sup>和Long等<sup>[12]</sup>分别用120°C硝酸和盐酸处理2 h, Zhang等<sup>[13]</sup>和Dang等<sup>[14]</sup>利用1 mol/L和0.5 mol/L稀酸再结合电化学方法实现了碳材料亲水改性目的. 酸及结合辅助技术改性方法可赋予CC良好的亲水性, 但这种方法会显著改变碳材料的基本结构和表面形貌, 影响固有性质, 且处理速度慢, 废弃的处理液对环境有较大的负面影响. 为了避免污染性化学试剂的使用, Zhu等<sup>[15]</sup>, Zhang等<sup>[16]</sup>和Li<sup>[17]</sup>分别利用高温煅烧碳纤维纸、碳纤维和CC等碳材料使其具有更高的缺陷边缘、更多的含氧官能团、更高的粗糙度和更好的润湿性, 进而增强了电极材料的电催化活性. 但高温煅烧过程不仅会损伤材料的表面形态、颜色和机械性能, 还会降低材料的耐腐蚀性能, 导致材料的损耗和浪费. 与以上亲水处理方法相比, 介质阻挡放电(DBD)等离子体处理法因其高效性、能耗低及无污染等优点而具有广泛的应用前景. 如, Lubis等<sup>[18]</sup>采用DBD技术在1.5 kV电压下对活性炭处理1 min即可显著改善其亲疏水性. Mou等<sup>[19]</sup>利用DBD技术对活性炭表面进行放电处理, 使其表面由疏水性变为亲水性. DBD技术还避免了化学溶剂的使用和高温处理可能带来的材料损坏. 然而, 亲水基团的均匀性会影响后续材料分布的均匀性和稳定性, 酸改性较均匀但会带来环境问题, DBD改性较环保但均匀性难以保证, 因此需要开发更环保、更简单且均匀的改性方法.

碳点(CDs)具有独特的特征, 如量子尺寸、优异的生物相容性、酶样活性、高活性面积和丰富的亲水基团, 如羟基、羧基或氨基官能团, 在电化学传感中应用广泛. 此外, 将CDs应用于电化学传感器, 可加快传感界面与电极间电子传递过程, 有利于氧化还原反应<sup>[20]</sup>. Ferreira等<sup>[21]</sup>发现CDs与纳米材料之间的协同效应可优化电极与溶液之间的电子传递, 展现出优异的电催化性能和较低的检出限(LOD). 在CC基底上修饰不同纳米结构材料以提高对亚硝酸盐电催化和电分析的性能也受到关注. 其中, 过渡金属硒化物因具有导电性好、化学稳定性高等优点已被用于多个领域. 在众多的金属硒化物中, FeSe和FeSe<sub>2</sub>因其卓越电子特性和经济实惠性而备受关注<sup>[22]</sup>. Song等<sup>[23]</sup>采用水热法合成了双金属硒

化物( $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-FeSe}_2\text{@C}$ )复合材料,并将其滴涂在玻碳电极上作为乙酰胆碱酯酶电化学生物传感的电极材料. Zhe 等<sup>[11]</sup>采用一步水热法在 200 °C 下处理 12 h,在硝酸改性的 CC 上负载了 FeSe 纳米棒,由于 FeSe 纳米棒与 CC 之间的协同作用,该传感器表现出优异的电化学性能,可用于腌菜样品中亚硝酸盐的检测.然而,过渡金属硒化物材料的制备过程较繁琐,还需借助高分子黏合剂将其固定,而直接生长在 CC 基底上所用时间过长.因此,急需发展快速稳定且能直接生长 FeSe 的基底电极材料.

本文利用绿色高效的 DBD 等离子体技术对疏水 CC 进行改性,通过水热法在 CC 上生长 CDs,形成具有更多锚定位点超亲水性 CDs/CC 柔性电极基底材料;再利用微波合成法直接在 CDs/CC 基底上生长 FeSe,从而构建了 FeSe/CDs/CC 亚硝酸盐电化学传感器.通过表征手段证实了电极的制备,采用电化学方法评估了 FeSe/CDs/CC 传感器的性能,通过对压裂返排液中亚硝酸盐的分析,验证了 FeSe/CDs/CC 传感器实际应用的可行性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

CC 由苏州晟尔诺科技有限公司提供.乙二胺、一水柠檬酸、亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )、十二水磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、二水磷酸二氢钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、氯化钾(KCl)、尿素[ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ]、七水硫酸镁( $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、九水硝酸铁[ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]和碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )由成都科隆化学品有限公司提供.无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )、六水氯化铁( $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、1,2-丙二醇、硒粉(Se)、氢氧化钠(NaOH)、铁氰化钾( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )、亚铁氰化钾( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )和葡萄糖购于上海麦克林生化科技股份有限公司.用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  制备了 pH=5.0~9.0 的 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)作为支撑电解质.所用试剂均为分析纯,未经纯化即可直接使用.

Thermo scientific Apreo 2C 型扫描电子显微镜(SEM),日本岛津公司;K-ALPHA 型 X-射线光电子能谱仪(XPS)和 OXFORD ULTIM Max65 型能谱仪(EDS),美国赛默飞公司;Rigaku Ultima IV 型 X-射线衍射仪(XRD),日本理学公司;DBD-50 型等离子体,南京苏曼等离子体科技有限公司;SDC-200S 型接触角测量仪,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;Discover 2.0 型微波合成仪,芝加哥商业交易所(CME);T6 型紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;CHI 760E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司.电化学实验采用三电极体系:裸 CC 或修饰的 CC 电极(CC, 1 cm $\times$ 1 cm)为工作电极,Ag/AgCl(3 mol/L KCl)为参比电极,Pt 片为对电极.

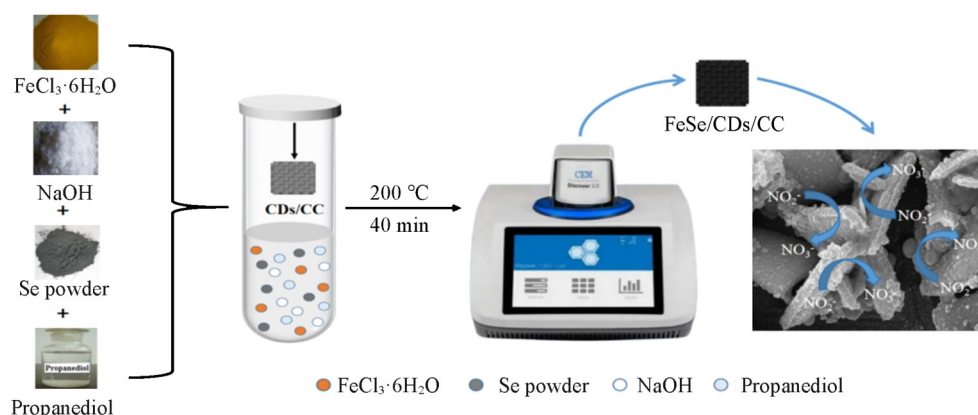
### 1.2 实验过程

1.2.1 CC 的预处理 首先,把 CC 处理成 1 cm $\times$ 1 cm 尺寸大小,依次用无水乙醇、丙酮和去离子水进行超声清洗,然后于 60 °C 干燥备用.将 CC 置于 DBD 放电石英介质板中,设置放电电压为 10 kV,放电频率为 8 kHz,放电时间为 14 min 以及空气流速为 150 mL/min,在此条件下进行 CC 初步的亲水改性处理.

1.2.2 CDs/CC 电极材料的制备 在 25 mL 反应釜中加入 0.48 g 乙二胺、0.46 g 一水柠檬酸和 10 mL 蒸馏水,超声分散溶解 10 min;将经 DBD 等离子体处理后的 CC 放入反应釜中,置于 220 °C 烘箱中反应 5 h,将 CDs/CC 用蒸馏水冲洗多次并烘干备用.

1.2.3 FeSe/CDs/CC 电极材料的制备 取 0.45 g 氢氧化钠、0.24 g  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 15 mL 1,2-丙二醇混合并加热溶解,待放置室温后加入 0.03 g 硒粉,通过磁力搅拌将硒粉分散均匀后,加入 CDs/CC 材料,在微波合成仪中于 200 °C 反应 40 min 后取出(Scheme 1),用无水乙醇冲洗数次,于 60 °C 烘干.

1.2.4 电化学测试方法 所有电化学检测均采用三电极体系:参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为铂片电极,工作电极为未处理裸 CC 和经修饰的 CC;测试电解液为 0.1 mol/L PBS 缓冲溶液和含有 5.0 mmol/L  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  的 0.1 mol/L KCl 溶液.采用循环伏安(CV)法,在含有 1 mmol/L 亚硝酸盐的 0.1 mol/L PBS 缓冲溶液中,设定电位范围为 0.6~1.0 V,扫速为 50 mV/s 进行测试.考察了电极对亚硝酸盐的反应是否具有特异性响应以及是否可逆,通过改变扫描速率来研究电极与亚硝酸盐的反应机



**Scheme 1** Preparation and electrochemical oxidation of nitrite of FeSe/CDs/CC electrode

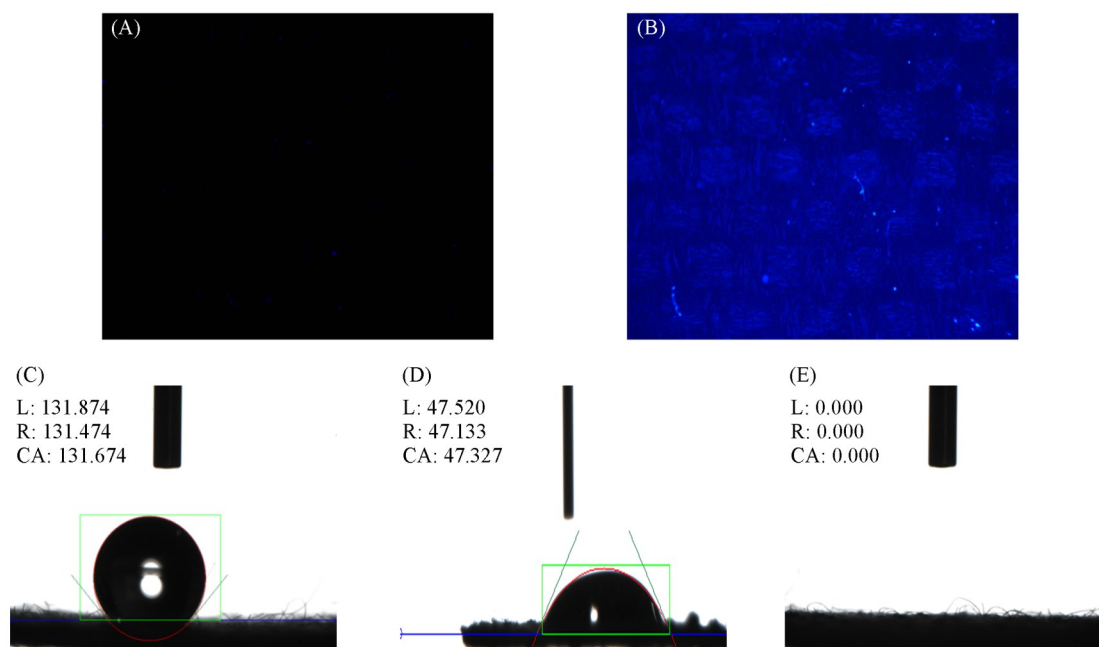
理, 以及电化学表面的动力学反应过程. 此外, 利用 CV 法对传感器的重复性、重现性和稳定性进行了评价. 在 0.1 mol/L PBS 缓冲溶液中通过计时安培 ( $i-t$ ) 法, 设定电压范围为 0.75~0.95 V, 确定最佳检测电压; 并在最佳检测电压下对传感器的灵敏度、线性范围、检出限 (LOD) 及抗干扰性等电化学性能进行了测试. 采用电化学交流阻抗法 (EIS) 在 5.0 mmol/L [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 的 0.1 mol/L KCl 溶液中, 设定测试频率为 0.01 Hz~10<sup>6</sup> Hz, 在开路电压条件下探究了工作电极的导电性和动力学过程.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极材料的表征

为验证 CDs 在 CC 上是否成功生长以及生长的均匀性, 对未改性裸 CC 和 CDs/CC 在紫外光照射下进行倒置荧光显微镜图像拍摄. 由图 1(A) 可见, 裸 CC 表现出无蓝色荧光信号. 由图 1(B) 可见, CDs/CC 与裸 CC 相比可看到均匀的蓝色荧光信号, 表明 CDs 在 CC 上成功接枝生长且分布均匀. 这有利于提高生长 FeSe 纳米材料的均匀性, 进而提高传感器的稳定性和重现性.

通过接触角数值大小可判断电极材料的亲疏水性. 图 1(C)~(E) 分别示出未改性裸 CC、DBD 改性



**Fig. 1** Inverted fluorescence micrographs of bare CC(A) and CDs/CC(B), contact angles of unmodified bare CC(C), DBD modified CC(D) and CDs/CC(E)

CC和CDs/CC的接触角大小. 可见, 未改性裸CC的接触角为 $131.674^\circ$ , 表现出明显的疏水性; DBD改性CC的接触角数值明显降低, 为 $47.327^\circ$ , 表明DBD改性可使CC达到亲水的目的; CD<sub>s</sub>/CC的亲水性得到显著提升, 接触角为 $0^\circ$ , 表现为超亲水性. 这归因于水热法生长CD<sub>s</sub>后在CC表面引入了大量的含氧官能团和氨基官能团, 使得CC亲水性增强, 活性位点增多, 这为FeSe的生长提供了良好的锚定位点.

利用扫描电子显微镜表征了未改性裸CC, CD<sub>s</sub>/CC和FeSe/CD<sub>s</sub>/CC的形貌. 由图2可知, 未改性裸CC和CD<sub>s</sub>/CC表面光滑, 碳纤维呈柱状整齐排列; 生长在CD<sub>s</sub>/CC上的FeSe呈方形纳米片状. 使用EDS光谱法分析了复合材料中的元素分布. 由图2(D)可知, 电极材料含有C, O, Fe, Se 4种元素, 其原子百分比: C 76.51%, O 17.65%, Fe 3.11%, Se 2.71%. 此外, 利用TEM-EDS联用技术对CD<sub>s</sub>/CC材料的元素进行表征. 由图2(I)~(K)可知, 原位生长CD<sub>s</sub>后CC表面富含C, N, O元素, 其N原子百分比为2.08%, 在FeSe/CD<sub>s</sub>/CC电极材料中未出现N是因为CD<sub>s</sub>尺寸很小( $<10\text{ nm}$ )且含量少, 被生长的FeSe覆盖了. 通过元素映射光谱图进一步分析了复合材料中元素的分布情况. 图2(E)~(H)显示, O, Fe, Se元素均匀分布在CC上的, 此结果证明FeSe/CD<sub>s</sub>/CC电极材料的成功制备.

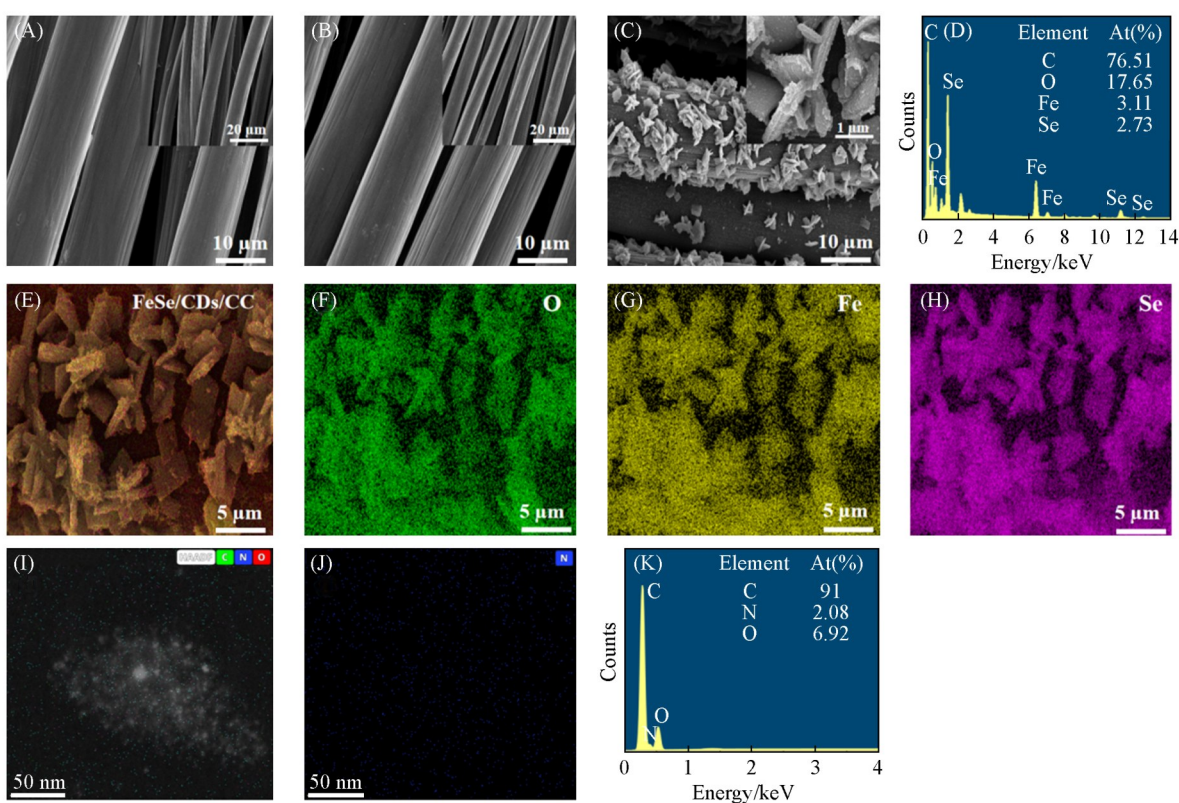


Fig. 2 SEM images of unmodified bare carbon cloth(A), CD<sub>s</sub>/CC(B) and FeSe/CD<sub>s</sub>/CC(C), EDS spectra of FeSe/CD<sub>s</sub>/CC(D), elemental mapping of FeSe/CD<sub>s</sub>/CC(E), O(F), Fe(G), Se(H), CD<sub>s</sub>/CC(I), N(J) and EDS spectra of CD<sub>s</sub>/CC(K)

通过XRD表征验证了各电极材料的晶体组成. 如图3(A)所示,  $26.16^\circ$  (002)和 $43.92^\circ$  (101)处的峰归属于石墨碳(JCPDS#75-1621)的特征衍射峰<sup>[24]</sup>, 且生长CD<sub>s</sub>后并未引入额外的物质. 此外,  $16.2^\circ$  (001),  $28.76^\circ$  (101),  $37.64^\circ$  (111)和 $47.52^\circ$  (112)处的峰归属于FeSe(JCPDS#85-0735)的特征衍射峰<sup>[25]</sup>, 这证实了FeSe的形成且纯度较高.

采用XPS分析了FeSe/CD<sub>s</sub>/CC电极材料的价态. 如图3(B)所示, 电极材料中含有C, O, Fe和Se元素, 与EDS结果相符. 图3(C)为C<sub>1s</sub> XPS谱图, 284.49, 285.52和289.00eV处的峰值分别属于C—C, C—OH和COOH<sup>[26]</sup>; 图3(D)为O<sub>1s</sub> XPS谱图, 532.25和530.9 eV处的峰分别归属于C—OH和COOH<sup>[27]</sup>. 这说明水热法在CC表面生长CD<sub>s</sub>可引入大量的含氧官能团, 为生长FeSe材料提供了良好的

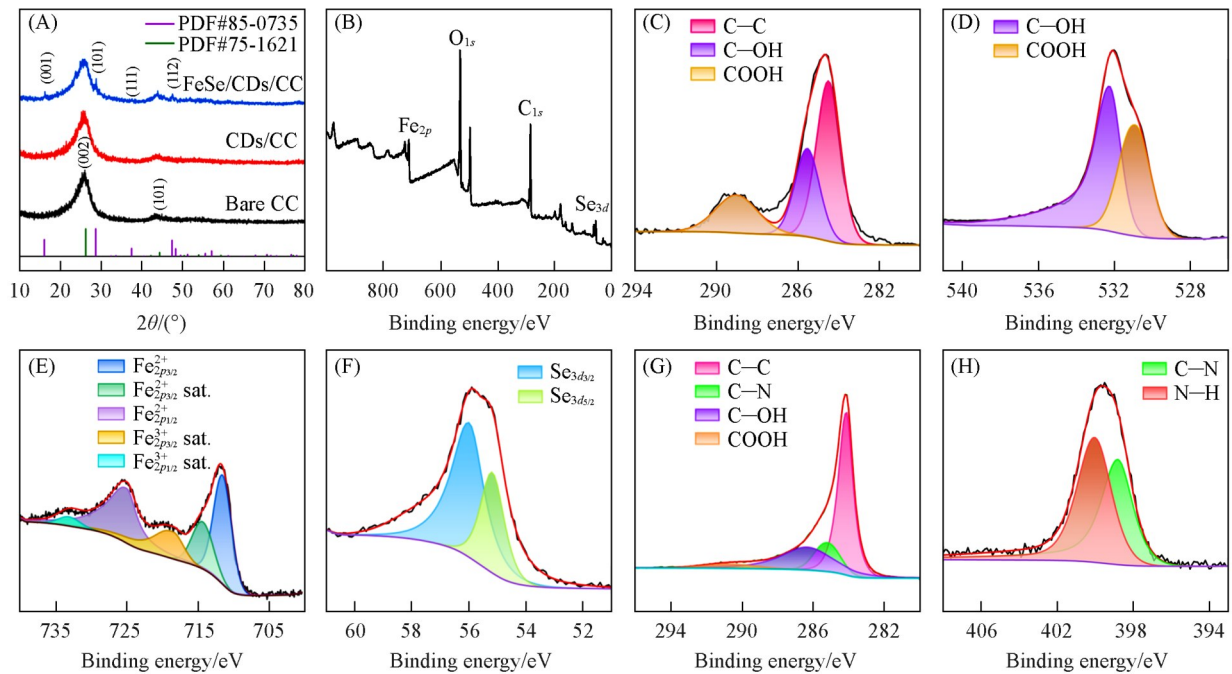


Fig. 3 X-Ray diffractograms of bare CC, CDs/CC, FeSe/CDs/CC(A), XPS full spectrum of FeSe/CDs/CC(B), FeSe/CDs/CC fine spectrum of  $C_{1s}$ (C),  $O_{1s}$ (D),  $Fe_{2p}$ (E),  $Se_{3d}$ (F), and XPS spectra of CDs/CC electrodes of  $C_{1s}$ (G),  $N_{1s}$ (H)

亲水基底. 图3(E)为 $Fe_{2p}$ 光谱, 其中 $Fe_{2p_{3/2}}$ 和 $Fe_{2p_{1/2}}$ 的结合能分别为711.0和725.05 eV, 来源于 $Fe^{2+}$ <sup>[28]</sup>, 714.36, 718.58和733.15 eV处的峰分别归属于 $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ 和 $Fe^{3+}$ 的卫星峰<sup>[29]</sup>, 其中 $Fe^{3+}$ 可能是由于 $Fe^{2+}$ 在空气中被氧化所致<sup>[30]</sup>. 图3(F)为 $Se_{3d}$ 光谱, 56.00和55.20 eV的2个强峰分别归属于 $Se_{3d_{3/2}}$ 和 $Se_{3d_{5/2}}$ 轨道, 两峰的能量间隔为0.8 eV, 这与标准观测值非常吻合, 表明硒的价态为-2( $Se^{2-}$ )<sup>[31]</sup>. 此结果说明FeSe/CDs/CC电极材料已制备, 与上述表征结果一致.

为进一步证实水热法原位生长CDs可引入氨基官能团, 对CDs/CC电极的 $C_{1s}$ 和 $N_{1s}$ 进行了分峰拟合. 如图3(G)所示, 285.2 eV处的峰对应C—N<sup>[32]</sup>, 图3(H)中398.8和400.0 eV处的峰归属于C—N和N—H<sup>[33]</sup>, 由此证明生长CDs后引入了氨基官能团, 这与CDs/CC材料的TEM-EDS结果一致.

## 2.2 FeSe/CDs/CC 电极的电化学性能

图4(A)示出了裸CC, CDs/CC和FeSe/CDs/CC电极在0.1 mol/L KCl与5 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 混合溶液中的CV图. 可见, 与裸CC相比, CDs/CC电极和FeSe/CDs/CC电极具有较高的氧化峰电流和还原峰电流, 表明CDs/CC电极和FeSe/CDs/CC电极对亚硝酸盐表现出优异的电子传递效率. 这是由于在CC上生长CDs增强了CC的亲水性, 又基于超亲水性CDs/CC材料更有利于微波法生长FeSe, 使电

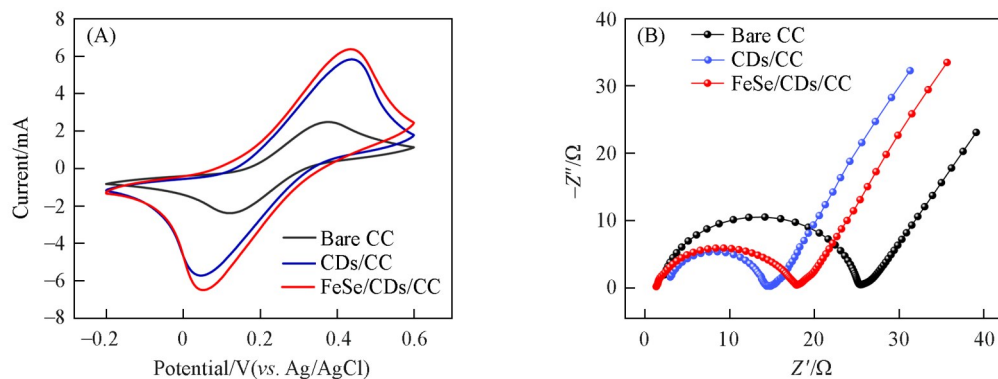


Fig. 4 CVs(A) and EIS spectra(B) of different electrodes

极获得了丰富的活性位点. 电化学阻抗谱法可以表征电极材料的电子传递电阻, 阻抗图的直线部分表示电子转移过程受扩散控制, 半圆部分表示受动力学控制, 圆弧半径越大, 表明材料对电子阻碍作用越大<sup>[34]</sup>. 图4(B)示出了不同电极的奈奎斯特图, 根据拟合数据得到裸CC电极、CDs/CC电极和FeSe/CDs/CC电极的电荷转移电阻分别为23.08, 11.36和16.52  $\Omega$ , 表明相对于裸CC, 生长CDs和FeSe后导电性能、电催化活性和界面性能得以提升, 更有利于电极电流信号的检测. 但相对CDs/CC电极材料而言, FeSe/CDs/CC阻抗值有所增大, 可能的原因是生长FeSe后使得介质厚度变大, 进而导致电阻增大.

### 2.3 电解液 pH 对 FeSe/CDs/CC 电化学性能的影响

氢离子( $H^+$ )物质的量浓度的负对数即为溶液的pH, 亚硝酸盐的电化学氧化反应过程中有 $H^+$ 参与, 因此, 进行电化学法检测亚硝酸盐时, 溶液的酸、碱性对电化学检测具有重要影响. 如图5(A)所示, 在含有1 mmol/L亚硝酸盐的0.1 mol/L PBS缓冲溶液中进行不同pH条件下(pH=5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0)的CV测试. 如图5(B)所示, 相同亚硝酸盐含量下, FeSe/CDs/CC电极电流随着pH的增大而表现出先增大后减小的趋势, 在pH=7.0时达到顶峰. 这是因为在酸性介质中,  $NO_2^-$ 阴离子可以转变成 $NO_3^-$ 阴离子, 而电流由于缺乏电活性物质而衰减<sup>[35]</sup>.  $NO_2^-$ 电氧化是一个质子控制的过程, 在碱性环境下质子的缺乏会阻止 $NO_2^-$ 电氧化反应, 从而降低了CV测试的电流响应<sup>[36]</sup>. 当pH>7.0时, 由于缺少质子, 阳极峰值电流降低, 阻碍了亚硝酸盐的氧化过程. 因此, 选择在pH=7.0的溶液中对 $NO_2^-$ 的分析检测.

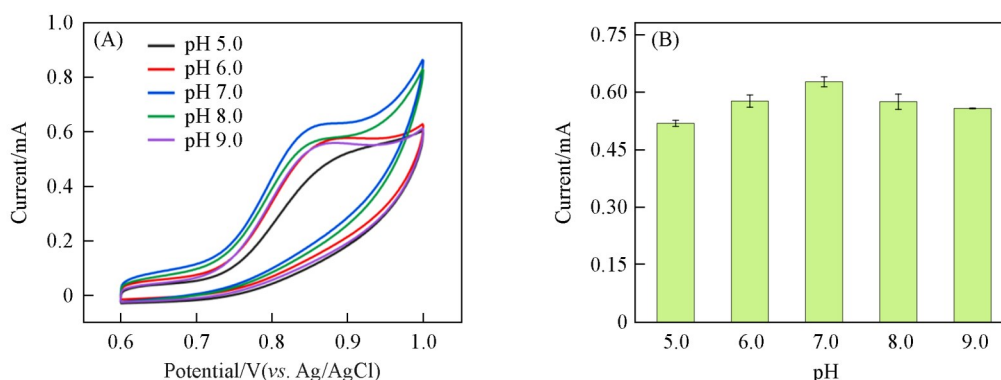


Fig. 5 CV curves of FeSe/CDs/CC electrodes at different pH values(A) and line graphs of oxidation peak current values corresponding to different pH values(B)

### 2.4 FeSe/CDs/CC 电极对亚硝酸盐的电化学测定

通过CV法测试了FeSe/CDs/CC电极是否能催化亚硝酸盐. 图6(A)表明, FeSe/CDs/CC电极在含有1 mmol/L亚硝酸盐的0.1 mol/L PBS介质中出现了明显的阳极峰, 而在未含亚硝酸盐的0.1 mol/L PBS介质中则无明显的氧化还原峰出现, 这表明FeSe/CDs/CC电极对亚硝酸盐有特定的催化作用. 为了验证电极的协同效应, 对比了裸CC、CDs/CC与FeSe/CDs/CC在相同介质中亚硝酸盐的电流响应. 图6(A)显示, 裸CC电极和CDs/CC电极的电流值均低于FeSe/CDs/CC, 表明FeSe/CDs/CC电极材料的催化性能更好. 这主要归因于CDs增强了亲水性和FeSe增大了活性表面积, 两者协同作用加快了电子传输速率, 使亚硝酸盐可以与更多的活性位点结合, 增大催化电流响应值.

在不同的扫描速率(10~100 mV/s)下, 研究了亚硝酸盐在FeSe/CDs/CC上的检测机制. 如图6(B)所示, 随着扫描速率的增加, 亚硝酸盐的氧化峰电位发生正移, 峰电流也逐渐增加, 氧化峰电流也与扫描速率的平方根呈线性关系[图6(C)], 其线性方程为 $y=1.8269x+0.077(R^2=0.990)$ , 这表明亚硝酸盐在FeSe/CDs/CC上的氧化反应是一个扩散控制过程. 此外, 氧化峰电位与 $\ln v$ 呈线性关系[图6(D)], 其线性方程为 $E_{pa}=0.0472\ln v+1.016(R^2=0.997)$ , 它们之间的关系可以用下式表示<sup>[37]</sup>:

$$E_{pa}=E^0+(RT/\alpha nF)\ln(RT k^0/\alpha nF)+(RT/\alpha nF)\ln v \quad (1)$$

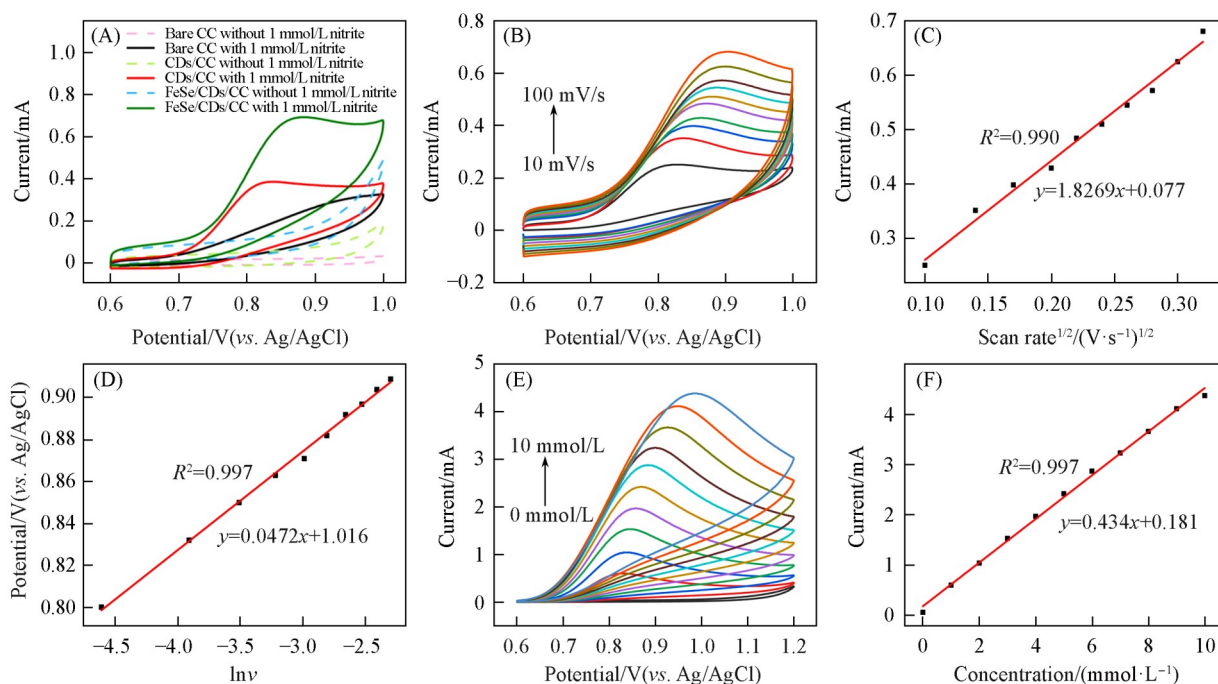
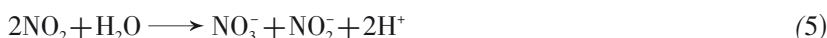


Fig. 6 CV curves of different electrodes with and without added nitrite(A), CV curves of FeSe/CDs/CC electrodes with different scanning rates(B), linear plot of oxidation peak current values versus the square root of scanning rate(C), linear plot of oxidation peak potential versus the logarithm of the scanning rate(D), CV plots of the FeSe/CDs/CC electrodes at different nitrite concentrations in the CV plots(E) and linear plot of oxidation peak current value versus nitrite concentration(F)

式中,  $E^0$  (V) 是标准电极电势;  $\alpha$  是转移系数;  $k^0$  ( $s^{-1}$ ) 是非均相电子转移速率常数;  $T$  是温度 (298.15 K);  $R$  是理想气体常数 [8.314 J/(mol·K)];  $F$  为法拉第常数 (96485 C/mol);  $n$  为转移电子数. 根据  $E_{pa}$  与  $\ln v$  的线性关系斜率, 计算得出  $\alpha n$  为 0.544. 然后, 根据下式计算  $\alpha$  [38]:

$$|E_{p/2} - E_p| = 1.875(RT/\alpha F) \quad (2)$$

式中,  $E_{p/2}$  是半峰电位, 计算得  $\alpha = 0.4915$ ; 对于亚硝酸盐在 FeSe/CDs/CC 电极表面的氧化反应,  $n$  为 1.107  $\approx$  1, 表明该过程为单电子反应. 因此, 亚硝酸盐在 FeSe/CDs/CC 电极上的电催化氧化机理可推导如下式 [39]:



首先, 亚硝酸盐吸附在 FeSe/CDs/CC 电极表面形成  $[\text{FeSe/CDs/CC}(\text{NO}_2^-)]$  [式(3)]; 随后,  $[\text{FeSe/CDs/CC}(\text{NO}_2^-)]$  失去 1 个电子得到  $\text{NO}_2$  [式(4)];  $\text{NO}_2$  在溶液中发生歧化反应, 生成  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  [式(5)]; 最终,  $\text{NO}_2^-$  又转化为  $\text{NO}_3^-$ , 成为可能的唯一产物 [式(6)].

图 6(E) 示出了在 50 mV/s 扫速下加入不同浓度亚硝酸盐时 FeSe/CDs/CC 电极的 CV 图. 可见, 氧化峰电位和阳极峰电流值均随着亚硝酸盐浓度的增大而增大. 图 6(F) 显示阳极峰电流值与亚硝酸盐浓度呈良好的线性关系, 其线性方程为  $y = 0.434x + 0.181$ ,  $R^2 = 0.997$ , 由此可证明, FeSe/CDs/CC 电极在较宽的浓度范围内对亚硝酸盐具有良好的活性和检测能力.

## 2.5 方法学验证

2.5.1 灵敏度、线性范围和检出限 通过  $i-t$  法评估了 FeSe/CDs/CC 材料电极的灵敏度、线性范围和检出限. 上文已探讨了 0.75~0.95 V 外加电压对电流反应的作用, 目的是确定测定亚硝酸盐的最佳外加电压. 如图 7(A) 所示, 电流反应会随着外加电压的上升而增强, 但当外加电压超过 0.85 V 时, 会出现

明显的噪音干扰,显著降低了亚硝酸盐稳定性检测的准确性.因此,后续亚硝酸盐检测实验选择 0.85 V 电压进行.图 7(B)显示,采用 *i-t* 法在优化电压下从低浓度到高浓度检测亚硝酸盐,所得电流-时间曲线呈现规则的上升阶梯形状,图 7(B)内插图显示低浓度下仍然有电流响应,表明该电极具备低浓度检测能力.图 7(C)显示,亚硝酸盐浓度在 0.3~10  $\mu\text{mol/L}$  范围内的线性方程为  $y=5477.80x+50.453$ ,  $R^2=0.991$ ,对应的灵敏度为  $5477.80 \mu\text{A} \cdot \text{mmol/L} \cdot \text{cm}^2$ ;图 7(D)显示,亚硝酸盐浓度在 10~1000  $\mu\text{mol/L}$  范围时的线性方程为  $y=1828.84x+126.70$ ,  $R^2=0.994$ ,对应的灵敏度为  $1828.84 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L}) \cdot \text{cm}^2$ . FeSe/CDs/CC 亚硝酸盐传感器的 LOD 为 0.11  $\mu\text{mol/L}$  ( $S/N=3$ ),说明用于检测亚硝酸盐的 FeSe/CDs/CC 电化学传感器具备高灵敏性、低的检出下限以及广泛的线性范围.

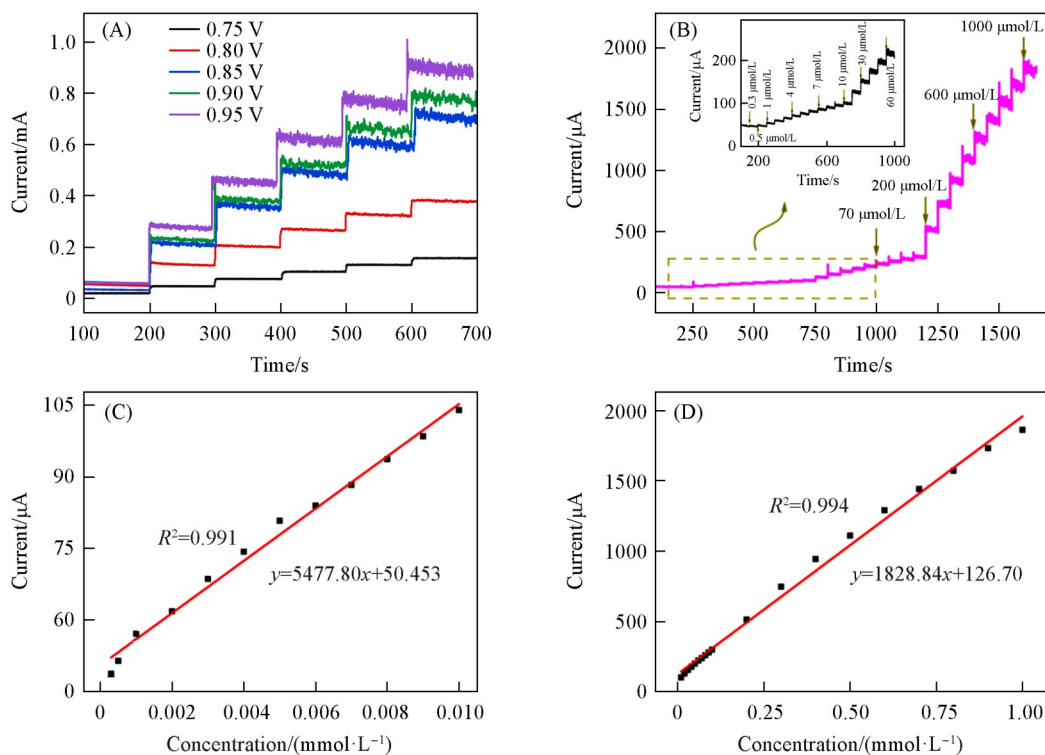


Fig. 7 Current response of FeSe/CDs/CC with continuous addition of 0.1 mmol/L nitrite in the range of 0.75—0.95 V(A), plot of current response of FeSe/CDs/CC electrode to nitrite(B), linear plots of the response current values versus nitrite concentration(C, D)

Inset: partial enlarged images.

2.5.2 抗干扰性、重复性、重现性和稳定性 为了研究 FeSe/CDs/CC 电极对  $\text{NO}_2^-$  的选择性和抗干扰性,选择一些常见存在的离子作为干扰物质代表进行测试,干扰离子浓度为 1 mmol/L ( $\text{NO}_2^-$  浓度的 100 倍).在均匀搅拌的条件下,每间隔 50 s 依次向 0.1 mol/L PBS 溶液中加入亚硝酸钠和干扰物质,通过 *i-t* 法获得电流-时间曲线.从图 8(A)可知,加入  $\text{NO}_2^-$  后出现了明显的电流响应,而加入干扰物质后电流值并没有明显变化,这是因为制备的 FeSe/CDs/CC 电极对  $\text{NO}_2^-$  具有特异性,当干扰物质存在时也仅对  $\text{NO}_2^-$  有特异的催化氧化作用,表明该传感器有良好的选择性,可用于实际样品的检测.

为检验电极材料的重现性,在相同条件下制备了 6 个 FeSe/CDs/CC 电极,检测了该电极对 1 mmol/L 亚硝酸盐的电流值.如图 8(B)所示,6 个 FeSe/CDs/CC 电极的氧化峰电流值无显著变化,相对标准偏差  $RSD=1.61\%$ .如图 8(C)所示,对于重复性,通过对同一个 FeSe/CDs/CC 电极进行 6 次循环伏安扫描,  $RSD=2.08\%$ .以上结果说明 FeSe/CDs/CC 电极具有良好的重现性和重复性.

为了考察 FeSe/CDs/CC 电极的稳定性,将制备的 FeSe/CDs/CC 电极置于自封袋中,于室温、干燥条件下保存.使用该 FeSe/CDs/CC 电极作为工作电极,每间隔 6 d 在含有 1 mmol/L 亚硝酸盐的 0.1 mol/L PBS 缓冲液中对  $\text{NO}_2^-$  进行检测,记录获得的氧化峰电流值.如图 8(D)所示,30 d 后电流信号为最初响

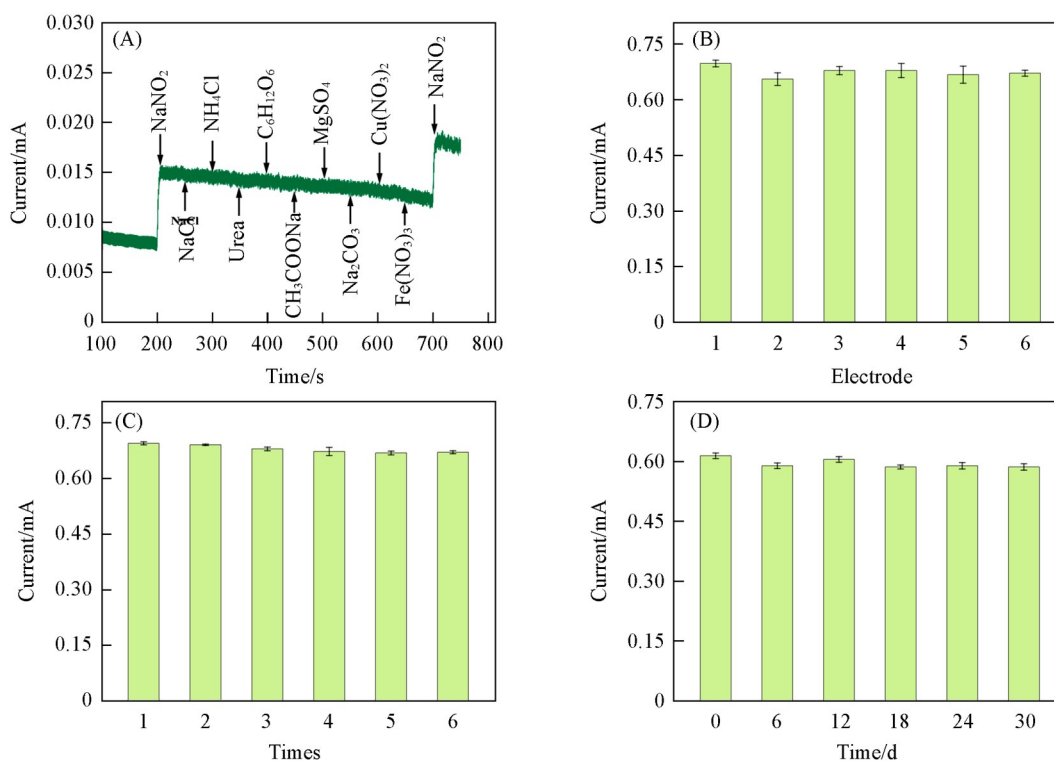


Fig. 8 Interference immunity of FeSe/CDs/CC electrodes(A), reproducibility(B), repeatability(C), stability(D)

应电流信号的 95.44%，表明 FeSe/CDs/CC 电极具有优异的长期稳定性。

## 2.6 压裂返排液中亚硝酸盐的测定

为验证 FeSe/CDs/CC 电极的实际应用价值，在优化的条件下使用制备的 FeSe/CDs/CC 电极对压裂返排液进行了检测，压裂返排液用滤膜进行预处理。如表 1 所示，压裂返排液中亚硝酸盐的加标回收率在 97.75%~103.12% 之间，RSD 均小于 1.3%。还采用国标(GB5009.33-2016)规定的分光光度法对样品进行了测定，其结果与电化学传感器法得出的测量值高度吻合。上述结果表明，所构建的 FeSe/CDs/CC 电化学传感器具有较高的检测精度和可靠性，对实际样品分析具有较大的可行性。

Table 1 Electrochemical and spectrophotometric detection of nitrite in fracturing flowback fluid

| Sample                    | UV-Vis/<br>( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Detected by our<br>method/( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Added/<br>( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Found/<br>( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Recovery(%) | RSD(%)<br>( $n=3$ ) |
|---------------------------|--|---|---|---|-------------|---------------------|
| Fracturing flowback Fluid | 0.47   | 0.49  | 10  | 10.37   | 98.80       | 1.27                |
|                           | 0.47   | 0.49  | 20  | 20.04   | 97.75       | 0.83                |
|                           | 0.47   | 0.49  | 25  | 26.27   | 103.12      | 0.65                |

## 3 结 论

利用清洁绿色的 DBD 技术对疏水 CC 进行改性，再结合水热法生长 CDs 得到亲水性优异的 CDs/CC 基底，避免了污染性化学试剂的使用，最后利用微波法一步合成了 FeSe/CDs/CC 电极材料，极大地缩短了电极制备时间并简化制备过程。基于三电极体系使用该复合材料构建了非酶亚硝酸盐电化学传感器，利用 EIS 阻抗谱法验证了其具有低的电荷转移电阻，表明 FeSe/CDs/CC 对亚硝酸盐具有优异的电化学催化活性并加快电子传递速率。基于 CDs 和 FeSe 的协同作用，该传感器具有高灵敏度、宽线性范围和低 LOD。同时还表现出抗干扰性、重复性、重现性和长期稳定性好等优势，在检测压裂返排液时，其加标回收率为 97.75%~103.12%，说明所制备的 FeSe/CDs/CC 电化学传感器具备很大的应用潜力。

参 考 文 献

- [ 1 ] Sepahvand M., Ghasemi F., Hosseini H M S., *Food Chem. Toxicol.*, **2021**, *149*, 112025
- [ 2 ] Narayana B., Sunil K., *EJAC*, **2009**, *4*(2), 204—214
- [ 3 ] Helaleh M. I. H., Korenaga T., *J. Chromatogr. B.*, **2000**, *744*(2), 433—437
- [ 4 ] Ohta T., Arai Y., Takitani S., *Anal. Chem.*, **1986**, *58*(14), 3132—3135
- [ 5 ] Roohparvar R., Shamspur T., Mostafavi A., Bagheri H., *Anal. Chem.*, **2018**, *142*, 135—139
- [ 6 ] Li Y., Zhang X., Sun Y., Yang Z., Liu J., *Int. J. Electrochem.*, **2023**, *18*(6), 100097
- [ 7 ] Li R., Li L., Wang B., Yu L., *Nanomaterials*, **2021**, *11*(11), 3126
- [ 8 ] Zhang J., Zhang X., Gao J., Zhao C., Suo H., *Microchem. J.*, **2024**, *197*, 109795
- [ 9 ] Zhang J., Sun B., Zhang X., Gao J., Zhang L., Zhao C., Suo H., *Mater. Chem. Phys.*, **2023**, *303*, 127763
- [ 10 ] Liu Y., Wang C., Zhang Y., Zeng X., Li J., Yang M., Huo D., Hou C., *Anal. Chim. Acta.*, **2024**, *1307*, 342627
- [ 11 ] Zhe T., Li R., Wang Q., Shi D., Li F., Liu Y., Liang S., Sun X., Cao Y., Wang L., *Sens. Actuators. B*, **2020**, *321*, 128452
- [ 12 ] Long L., Liu X., Chen L., Wang S., Liu M., Jia J., *Electrochim. Acta*, **2019**, *308*, 243—252
- [ 13 ] Zhang H., Yu Y., Shen X., Hu X., *New J. Chem.*, **2020**, *44*(5), 1993—2000
- [ 14 ] Dang V. H., Yen P. T. H., Giao N. Q., Phong P. H., Ha V. T. T., Duy P. K., Hoel C., *Electroanalysis*, **2018**, *30*(10), 2222—2227
- [ 15 ] Zhu W., Zhang Y., Gong J., Ma Y., Sun J., Li T., Wang J., *ACS Sensors*, **2019**, *4*(11), 2980—2987
- [ 16 ] Zhang Z., Zhang T. Yang D., Yang Y., Zhao X., Fan Y., Zhang J., Yang J.H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, *12*(2), 112218
- [ 17 ] Li W., Wu T., Zhang S., Liu Y., Zhao C., Liu G., Wang G., Zhang H., Zhao H., *Chem. Commun.*, **2018**, *54*(79), 11188—11191
- [ 18 ] Lubis R. W., Saraswati T. E., Setiawan U. H., Kusumandari K., *Mater. Sci. Eng.*, **2019**, *578*(1), 012010
- [ 19 ] Mou Y., Zuo C., Wu Y., Wang H., Hou Y., Su X., *J. Indian Chem. Soc.*, **2024**, *101*(1), 101112
- [ 20 ] Zhuang Z., Lin H., Zhang X., Qiu F., Yang H Y., *Microchim. Acta*, **2016**, *183*, 2807—2814
- [ 21 ] Ferreira J. A., Name L. L., Lieb L. C., Tiba D. Y., Silva M. M., Oliveira A. C., Canevari T. C., *Curr. Nanosci.*, **2024**, *20*(1), 31—46
- [ 22 ] Jing B., You S., Ma Y., Xing Z., Chen H., Dai Y., Zhang C., Ren N., Zou J., *Appl. Catal.*, **2019**, *244*, 465—474
- [ 23 ] Song D., Huang X., Han M., Xu X., Li G., Wang X., Zhao Y., Gao F., *Sens. Actuators B*, **2023**, *394*, 134484
- [ 24 ] Ma Y., Wang Y., Xie D., Gu Y., Zhang H., Wang G., Zhang Y., Zhao H., Wong P. K., *ACS Appl. Mat. Interfaces*, **2018**, *10*(7), 6541—6551
- [ 25 ] Muralidhar M., Furutani K., Kumar D., Koblishka M. R., Rao M. S. R., Murakami M., *Phys. Status Solidi.*, **2016**, *213*(12), 3214—3220
- [ 26 ] Kuo C. C., Chou S. C., Chang Y. C., Hsieh Y. C., Wu P. W., Wu W. W., *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*(7), H365
- [ 27 ] Yin Y., Huang X., Wang W., Liu X., *Solid State Sci.*, **2023**, *136*, 107109
- [ 28 ] Zhong W., Tu W., Feng S., Xu A., *J. Alloys Compd.*, **2019**, *772*, 669—674
- [ 29 ] Li J., Li Y., Yang Y., Zhao P., Fei J., Xie Y., *Food Chem.*, **2024**, *435*, 137651
- [ 30 ] Wang X., Zhou Y., Liu M., Chen C., Zhang J., *Electrochim. Acta*, **2019**, *297*, 197—205
- [ 31 ] Ghalawat M., Poddar P., *Langmuir*, **2020**, *36*(8), 2012—2022
- [ 32 ] Yin Y., Huang X., Wang W., Liu X., *Solid State Sci.*, **2023**, *136*, 107109
- [ 33 ] Omer K M., Sartin M., *Opt. Mater.*, **2019**, *94*, 330—336
- [ 34 ] Sardinha A. F., Almeida D. A. L., Ferreira N. G., *J. Mater. Res. Technol.*, **2020**, *9*(5), 10841—10853
- [ 35 ] Lin A. J., Wen Y., Zhang L. J., Lu B., Li Y., Jiao Y. Z., Yang H. F., *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*(3), 1030—1036
- [ 36 ] Rosca V., Beltramo G. L., Koper M. T. M., *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, *566*(1), 53—62
- [ 37 ] Rana D. S., Kalia S., Kumar R., Thakur N., Singh D., Singh R. K., *Mater. Chem. Phys.*, **2022**, *287*, 126283
- [ 38 ] Li R., Li F., Zhe T., Li M., Liu Y., Wang L., *Sens. Actuators B*, **2021**, *342*, 130061
- [ 39 ] Zhe T., Li R., Li F., Liang S., Shi D., Sun X., Wang L., *Food Chem.*, **2021**, *340*, 127953

(Ed.: F, K)