

陈林林, 范天娇, 李伟, 等. 金纳米粒子修饰电极循环伏安法测定食品中的碘 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(1): 288–294. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030386

CHEN Linlin, FAN Tianjiao, LI Wei, et al. Determination of Iodine in Food by Gold Nanoparticles Modified Electrode Cyclic Voltammetry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(1): 288–294. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030386

# 金纳米粒子修饰电极循环伏安法 测定食品中的碘

陈林林<sup>1\*</sup>, 范天娇<sup>1</sup>, 李伟<sup>1</sup>, 郑凤鸣<sup>1</sup>, 杨茜瑶<sup>1</sup>, 张佳欣<sup>1</sup>, 辛嘉英<sup>1,2</sup>

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江哈尔滨 150028;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃兰州 730000)

**摘要:** 为寻求一种快速、简便、灵敏的食品中碘的测定方法, 利用循环伏安法 (CV) 构建金纳米粒子修饰电极检测碘离子 ( $I^-$ ) 体系。利用甲烷氧化菌素 (Mb) 原位还原纳米金 (Mb@AuNPs), 电沉积法制备自组装修饰电极。通过透射电子显微镜对 Mb@AuNPs 表征, CV 考察碘离子的电化学行为。确定碘离子检测的优化条件为: 电沉积扫描速率 0.11 V/s、扫描圈数 30 圈、缓冲溶液浓度 0.05 mol/L、缓冲溶液 pH 6.5。氧化峰电流与  $I^-$  浓度在 0.01~10.00  $\mu\text{mol/L}$  范围内有良好的线性关系,  $R^2$  为 0.9992, 检出限为 2.88 nmol/L (S/N), 定量限为 9.60 nmol/L, 该方法检测不同食品中碘含量的加标回收率为 96.22%~103.57%。结果表明该修饰电极对  $I^-$  的测定具有良好的精密度、稳定性和重现性, 以及较好的抗干扰能力, 符合测定方法要求, 可用于实际样品中碘的测定。

**关键词:** 甲烷氧化菌素, 纳米金, 循环伏安, 电极, 碘离子, 自组装

中图分类号: TS207

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)01-0288-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021030386



本文网刊:

## Determination of Iodine in Food by Gold Nanoparticles Modified Electrode Cyclic Voltammetry

CHEN Linlin<sup>1\*</sup>, FAN Tianjiao<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, ZHENG Fengming<sup>1</sup>, YANG Xiyao<sup>1</sup>, ZHANG Jiaxin<sup>1</sup>, XIN Jiaying<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China;

2. State Key Laboratory of Oxo Synthesis & Selective Oxidation Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** In order to find a rapid, simple and sensitive method for determination of iodine in food, a gold nanoparticle modified electrode was constructed by cyclic voltammetry (CV) to detect iodine ion ( $I^-$ ). In situ reduction of gold nanoparticles (Mb@AuNPs) using methanobactin (Mb), and the self-assembled modified electrode was prepared by electrodeposition. Mb@AuNPs was characterized by transmission electron microscope (TEM), the electrochemical behavior of iodine ion ( $I^-$ ) was investigated by CV. The optimized conditions for iodine ion detection were as follows: Electrodeposition scanning rate 0.11 V/s, number of scanning cycles 30, buffer concentration 0.05 mol/L, buffer pH 6.5. There was a good linear relationship between oxidation peak current and  $I^-$  concentration in the range of 0.01~10.00  $\mu\text{mol/L}$ ,  $R^2$  was 0.9992. The detection limit was 2.88 nmol/L (S/N), and the quantitation limit was 9.60 nmol/L. The recoveries of iodine content in different foods were 96.22%~103.57%. The results show that the modified electrode has good precision, stability, reproducibility and anti-interference ability for the determination of  $I^-$ , which meets the requirements of the determination method and can be used for the determination of  $I^-$  in practical samples.

**Key words:** methanobactin (Mb); gold nanoparticle (AuNPs); cyclic voltammetry; electrode; iodine ion; self-assemble

收稿日期: 2021-03-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21573055); 黑龙江省财政厅、中央支持地方高校改革发展资金人才培养支持计划项目 (304017); 哈尔滨商业大学校级科研项目 (18XN079); 哈尔滨市应用技术与开发项目 (2014RFQXJ115); 哈尔滨商业大学博士科研启动项目 (12DL010)。

作者简介: 陈林林 (1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品科学, E-mail: chenlinlin2013@126.com。

碘是维持人体正常生命活动必要的微量元素之一, 在甲状腺功能和形态的维持方面具有重要作用<sup>[1]</sup>, 人们通过加碘食盐或一些海产品、酱类食品、乳制品等含碘食品摄入碘<sup>[2]</sup>, 但是, 人体对碘的摄入量无论过多还是过少都是有害的<sup>[3]</sup>。碘缺乏与碘过量都会引起甲状腺肿大等疾病<sup>[4]</sup>。因此, 通过对食品中碘含量的测定, 控制人体碘的摄入量对人体健康十分重要。

目前, 碘的测定方法主要有氧化还原滴定法<sup>[5]</sup>、荧光光谱法<sup>[6]</sup>、高效液相色谱法<sup>[7]</sup>、分光光度法<sup>[8]</sup>、电化学方法<sup>[9-10]</sup>等。由于 I<sup>-</sup>能够引起铜纳米粒子的荧光猝灭, WANG 等<sup>[11]</sup>利用聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)完成了超灵敏、无标记的 I<sup>-</sup>检测, 该方法的检出限为 0.45 μmol/L。SONG<sup>[12]</sup>根据 I<sup>-</sup>诱导 CQDs/AuNPs 聚集, 导致颜色和吸光度的变化, 基于 CQDs/AuNPs 复合物, 建立了一种检出限为 2.3 μmol/L 的 I<sup>-</sup>的比色检测方法。在食品检测领域中电化学一直是近些年来的研究热点<sup>[13-14]</sup>。QIN 等<sup>[15]</sup>利用银纳米结构的高表面积和快速电子转移速率提高了电极的响应信号, 采用循环伏安法进行 I<sup>-</sup>的定量研究, 线性范围为 50 μmol/L~20.2 mmol/L。TRÉSOSOR 等<sup>[9]</sup>研究了 I<sup>-</sup>在复合电极上的电化学还原行为, 研制了一种银基固体碳糊电极, 用于碘的灵敏测定, 检出限为 3.7×10<sup>-9</sup> mol/L。上述荧光和比色的方法存在着检测成本偏高、灵敏度较差等缺点, 电化学方法具有工艺流程简单、检测成本低、检测速率快、灵敏度高等优点。此外, 纳米材料, 尤其是金属纳米材料由于具有高比表面积、电催化作用并能够加快电子传质速率而被广泛的应用于电极表面的修饰<sup>[16-17]</sup>, 也为电极检测提供更好地分析性能。虽然已经展现了一定的优越性, 但在食品中碘的测定上仍然存在着电极修饰过程复杂, 稳定性较差等不足。

为了探究灵敏度更高, 操作更简便, 成本低的 I<sup>-</sup>检测方法, 本研究利用甲烷氧化菌素(Methanobactin, Mb)原位还原纳米金(Mb@AuNPs)制备修饰电极用于食品中 I<sup>-</sup>的测定。其中, Mb 是由甲烷氧化菌分泌的小肽, 并具有类过氧化物酶活性<sup>[18]</sup>, 因此可加速 I<sup>-</sup>在电极表面的氧化还原反应。此外, Mb 可作为还原剂与稳定剂将 Au(III)还原成 Au(0), 形成纳米金(AuNPs)。该反应过程中, 形成的 Mb@AuNPs 十分稳定。因此, 采用电沉积的方法将 Mb@AuNPs 自组装修饰在金电极表面, 进而构建一种电极组装简便、稳定性好、灵敏度高、检出限低的食品中碘的测定方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

甲基弯菌 *M. trichosporium* OB3b 由清华大学提供, 本实验室 4 °C 保存; 氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>)溶液阿拉丁试剂有限公司; 甲烷氧化菌素(Mb) 实验室发酵培养<sup>[19]</sup>; 铁氰化钾(K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>])、亚铁氰化钾(K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>])、磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)、磷酸二氢

钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、碘化钾(KI)、氯化钾(KCl) 天津市天力化学试剂有限公司; 中盐食盐、海天黄豆酱、飞鹤奶粉 均由超市购买; 实验中所用试剂 均为分析纯。

Pt 213 铂电极、R0302 氯化银电极 天津艾达试剂公司; CHI660A 型电化学工作站、φ=3 mm 金盘电极 上海辰华仪器公司; JEM-2100 透射电子显微镜 上海化科实验器材有限公司; PB-10 pH 计 赛丽朵思公司; HNY-100B 恒温培养振荡器 天津市欧诺仪器仪表有限公司; R-20 旋转蒸发仪 上海一恒科学仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 Mb@AuNPs 的制备 将实验室培养和纯化的 Mb<sup>[20]</sup> 与 HAuCl<sub>4</sub> 溶液以 1:3 的比例混合, Mb 浓度经铬天青法<sup>[21]</sup>测定为 0.26 mmol/L, 混合后根据刘丰源<sup>[22]</sup>的优化条件在 60 °C 水浴加热 2 h 颜色变为蓝紫色取出, 放置于 4 °C 环境中备用。采用透射电子显微镜分析 Mb@AuNPs 的表观形貌特征。

1.2.2 自组装电极的制备与表征 根据文献<sup>[23]</sup>进行裸电极的制备, 将抛光的裸电极置于 Mb@AuNPs 溶液中, 以 0.1 V/s 的扫描速率, 在-0.6~0.4 V 电位窗口, CV 扫描 30 圈, 将上述电极置于电解液中, 并通过循环伏安法<sup>[24]</sup>在-0.2~0.6 V 电位窗口范围内对其进行电化学性能表征, 获得 Mb@AuNPs 自组装修饰电极。

1.2.3 Mb@AuNPs 自组装修饰电极检测 I<sup>-</sup>的条件优化

1.2.3.1 电沉积圈数对 I<sup>-</sup>检测的影响 以 0.1 V/s 的扫描速率 CV 扫描 10、20、30、40、50 圈将 Mb@AuNPs 修饰于裸金电极表面, 制备 Mb@AuNPs 自组装修饰电极, 将上述制备好的电极分别置于 0.02 mol/L 的碘化钾(KI)溶液中, 在 pH7.0 的 0.1 mol/L 磷酸钠盐 PBS 缓冲液与 KI 溶液 3:1 体积比混合的溶液中, 再以 0.1 V/s 的扫描速率在电位窗口为 0~0.7 V 的范围内 CV 扫描 2 圈, 得到 I<sup>-</sup>在修饰电极表面的响应信号, 以峰电流为标准选择电沉积圈数。

1.2.3.2 缓冲溶液浓度对 I<sup>-</sup>检测的影响 以上述选择的电沉积圈数修饰 Mb@AuNPs 电极, 置于 0.02 mol/L 的碘化钾(KI)溶液分别于 pH7.0 的 0.02、0.05、0.1、0.15、0.2 mol/L PBS 溶液中进行 I<sup>-</sup>的测定, 选择较优的 PBS 浓度。

1.2.3.3 缓冲溶液 pH 对 I<sup>-</sup>检测的影响 选择上述最优电沉积圈数以及缓冲液浓度, 将修饰电极置于 pH6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 的缓冲溶液中进行 I<sup>-</sup>检测, 选择较优的体系 pH。

1.2.3.4 扫描速率对 I<sup>-</sup>检测的影响 在上述选定的修饰电极与检测体系条件下, 以 0.04、0.06、0.08、0.10、0.12 V/s 的扫描速率在电位窗口为 0~0.7 V 的范围内 CV 扫描。根据峰电流的变化, 优化检测条件, 判断反应类型。

1.2.4 I<sup>-</sup>的电化学检测 配制浓度分别为 0.01、0.1、1、2、5、10 μmol/L 的 KI 溶液,将 Mb@AuNPs 自组装修饰电极分别置于不同浓度 I<sup>-</sup>与 pH7.0 的 0.1 mol/L 磷酸盐 PBS 缓冲液 3:1 混合的溶液中,利用 CV 法,在电位窗口为 0~0.7 V,0.1 V/s 扫速条件下,进行 I<sup>-</sup>的检测。建立循环伏安扫描的氧化峰电流(A)与检测 I<sup>-</sup>浓度的标准曲线;测定空白加样数据 20 次,计算出检出限(LOD)和定量限(LOQ)。

1.2.5 抗干扰实验 利用电流-时间 I-t 曲线的方法,在缓冲溶液中加入两次 0.001 mol/L KI 溶液,随后加入 KI 溶液 100 倍浓度的钙离子(Ca<sup>2+</sup>)、钾离子(K<sup>+</sup>)、锌离子(Zn<sup>2+</sup>)、硫酸根离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sup>-</sup>、葡萄糖、氯化钠(NaCl)、溴离子(Br<sup>-</sup>),观察 I-t 曲线电流变化,考察其对检测结果的影响,评价自组装修饰电极抗干扰性能。

1.2.6 重复性、稳定性与重现性实验 在 I<sup>-</sup>检测体系中连续 CV 扫描 8 次;修饰电极在 20 d 内在 I<sup>-</sup>检测体系中 CV 扫描;平行制备 8 根相同的修饰电极依次对 I<sup>-</sup>检测,根据扫描结果确定方法的精密度、稳定性与重现性。

1.2.7 加标回收实验 依据文献<sup>[25-26]</sup>对加碘盐进行预处理:将 10.0 g 加碘盐与 0.10 g 抗坏血酸于棕色容量瓶中沸水定容至 100 mL,使加碘盐中的碘酸根(IO<sub>3</sub><sup>-</sup>)还原为 I<sup>-</sup>;对其他食品进行的预处理:参考文献<sup>[27-28]</sup>方法,将粉碎黄豆酱、奶粉取 0.5 g 置于坩埚中,依次加入 1.0 mL 1 mol/L 的氢氧化钾(KOH)溶液,0.5 mL 1 mol/L 硫代硫酸钠溶液与 10 g/L 抗坏血酸溶液,马弗炉温度 550 °C 灰化 40 min,冷却,加水溶解、过滤备用。

选择加碘盐、黄豆酱、奶粉作为实际样品,采用标准加入法,考察 Mb@AuNPs 自组装修饰电极在实际样品检测中的检测性能,于 3 mL 经预处理的样品中加入 20 mg/kg 的 KI 标准溶液,计算方法的加标回收率。

### 1.3 数据处理

所有实验均重复 3 次,利用 SPSS 17.0 软件采用 Duncan's 新复极差检验法进行显著性差异分析,显著性水平  $P < 0.05$ ,并运用 Origin 2017 绘制数据图。

## 2 结果与分析

### 2.1 Mb@AuNPs 表征

将制备好的待测样品滴加到带有碳膜的铜网上,自然冷却风干后利用透射电镜扫描,图 1A~C 为不同放大倍数下 Mb 原位还原 AuNPs 复合纳米粒子的透射电镜图谱,制备的 Mb@AuNPs 形状近似为圆球形,粒径多为 10~15 nm,平均粒径为 12.94 nm,分散性较好,Mb 包覆在 AuNPs 表面,避免了 AuNPs 之间的聚集<sup>[29]</sup>,使形成的 Mb@AuNPs 更稳定。

### 2.2 Mb@AuNPs 自组装修饰电极表征

由图 2 可知,通过 CV 的方法对 Mb@AuNPs 自

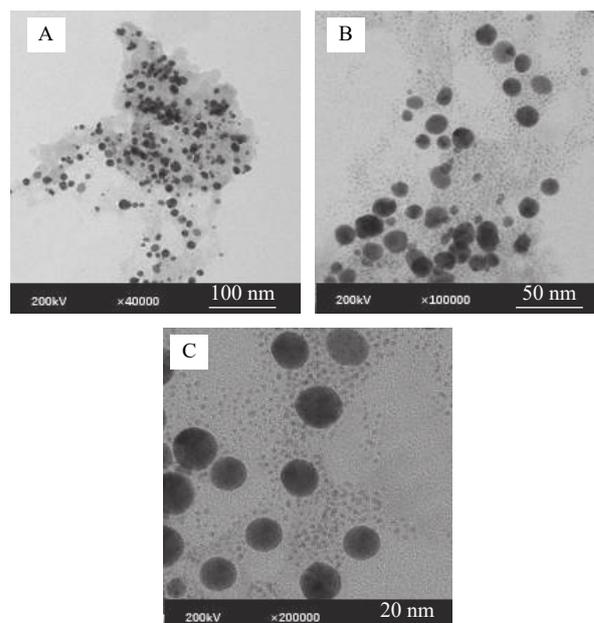


图 1 Mb@AuNPs 透射电子显微镜图

Fig.1 TEM images of Mb@AuNPs

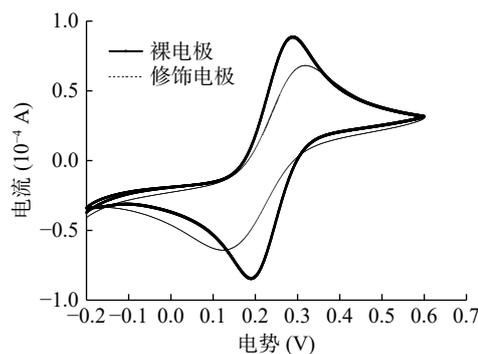


图 2 修饰电极的 CV 图谱

Fig.2 CV responses of modified electrode

组装修饰电极进行表征,修饰后的电极与裸电极相比,氧化还原峰电流从  $0.888 \times 10^{-4}$  A 降低到  $0.634 \times 10^{-4}$  A,说明 Mb@AuNPs 已成功修饰到了电极表面,这可能是由于 Mb@AuNPs 在电极表面形成了一层有序致密的自组装膜,Mb@AuNPs 膜可阻碍电极表面与电解液间的电子传递,从而导致氧化还原峰电流的降低<sup>[30]</sup>。

### 2.3 Mb@AuNPs 自组装修饰电极检测 I<sup>-</sup>的优化条件

2.3.1 沉积圈数对修饰电极 I<sup>-</sup>检测的影响 由图 3 可知,该 CV 图谱存在氧化还原峰电流,表明 I<sup>-</sup>在电极表面的反应过程可逆。不同扫描圈数修饰电极检测 I<sup>-</sup>的峰电流存在显著差异( $P < 0.05$ ),扫描圈数 10~50 圈修饰电极检测 I<sup>-</sup>氧化峰电流先增大后减小。扫描圈数 10~30,氧化峰电流从  $4.77 \times 10^{-5}$  A 上升至  $7.14 \times 10^{-5}$  A,扫描 30 圈后,电流响应下降,由  $7.14 \times 10^{-5}$  A 下降至  $4.74 \times 10^{-5}$  A。随着扫描圈数的增加,Mb@AuNPs 修饰到电极表面形成的膜更加致密,电子的阻碍作用增强,但是扫描圈数增加至

30 圈后, 可能是由于沉积圈数的增加降低了电极的电化学活性表面积, 这是由于大尺寸纳米粒子对电催化活性的负面影响所致<sup>[31]</sup>。因此, 可以认为扫描圈数为 30 圈的修饰电极检测效果较好。

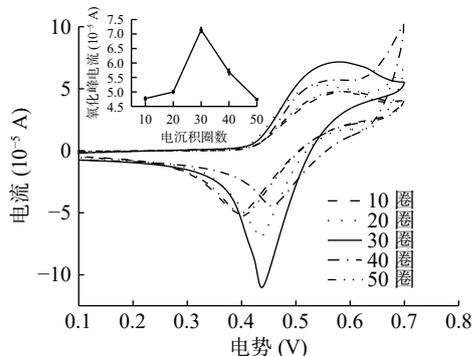


图 3 不同电沉积圈数的影响

Fig.3 Influence of different number of electrodeposition cycles

**2.3.2 缓冲溶液 PBS 浓度对 I 检测的影响** 由图 4 可知, 在检测体系中分别加入不同浓度的 PBS 缓冲溶液, PBS 浓度为 0.02~0.05 mol/L 循环伏安曲线的氧化峰电流随 PBS 溶液浓度的增加而增大, 从  $7.10 \times 10^{-5}$  A 上升到了  $8.44 \times 10^{-5}$  A; PBS 浓度为 0.05~0.2 mol/L 循环伏安曲线的氧化峰电流随 PBS 溶液浓度的增加而降低, 从  $8.44 \times 10^{-5}$  A 降低到  $4.53 \times 10^{-5}$  A; 缓冲溶液 PBS 浓度为 0.05 mol/L 时, I 在修饰电极上呈现出了最优的电流响应。随着缓冲溶液浓度的升高缓冲容量会有一定程度的增大, 进而促进电极表面的电子传递速率, 增大氧化还原峰信号, 但由于 I 在电极表面的反应过程可逆, 当 PBS 缓冲溶液的浓度超过一定的限度时, 可能会对反应产生抑制作用而降低电流响应<sup>[32]</sup>。因此, 可选择缓冲溶液浓度 0.05 mol/L 为检测体系的较优条件。

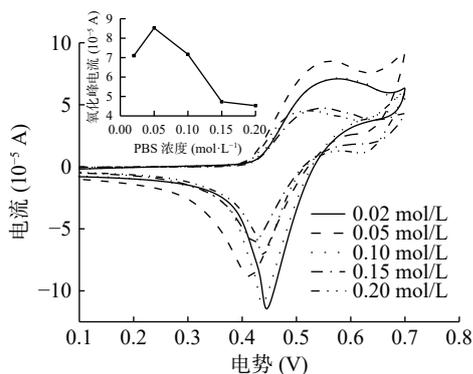


图 4 不同缓冲溶液 PBS 浓度的影响

Fig.4 Effect of PBS concentration in different buffer solutions

**2.3.3 缓冲溶液 pH 对 I 检测的影响** 由图 5 可知, 在检测体系中分别加入不同 pH 的 PBS 缓冲溶液。pH6.0~8.0 的范围内, I 在修饰电极上的电信号响应先增大后减小, 这表明修饰电极的电化学性质在很大程度上取决于检测体系的 pH。如图 5 所示, 氧化峰电流在 pH6.0~6.5 呈上升趋势, 当 pH 为 6.5 时氧化

峰电流值达到最大, 并且当 pH 进一步加大时氧化峰电流减小。这可能是由于质子参与了 I 在电极上的氧化还原反应<sup>[33]</sup>, 当 pH>6.5 时, 由于缺少质子, 导致 I 在修饰电极上发生氧化反应的难度增加。因此, 为了提高检测的灵敏度, 可以选择 pH6.5 为检测体系缓冲溶液的较优条件。

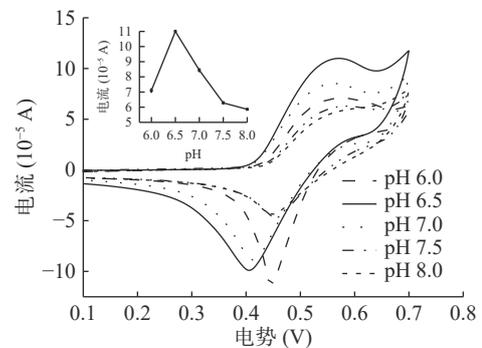


图 5 不同缓冲溶液 pH 的影响

Fig.5 Effect of pH value of different buffer solutions

**2.3.4 扫描速率对 I 检测体系的影响** 为了了解电极反应的控制步骤, 利用 CV 研究了扫描速率对 0.02 mol/L I 在修饰电极中催化氧化的影响, 由图 6 可知, 峰值电流  $I_p$  与扫描速率  $V$  之间的电位关系可以获得电化学信息, 通过 CV 图谱可知, 在 0.04~0.12 V/s 扫速范围内氧化峰电流与扫描速率成正比, 在扫速增加的同时, 电位增大, 氧化峰电位右移。峰电流与扫描速率的平方根之间建立的线性方程为  $I_p = 35.286v^{1/2} - 0.1369(V^{1/2} \cdot S^{-1/2})$  ( $R^2 = 0.9996$ ), 线性关系良好, 这些特征与 JIGYASA 等<sup>[34]</sup> 的实验结果一致, 表明电子在电极自组装膜表面的转移过程是控制扩散过程<sup>[33]</sup>。

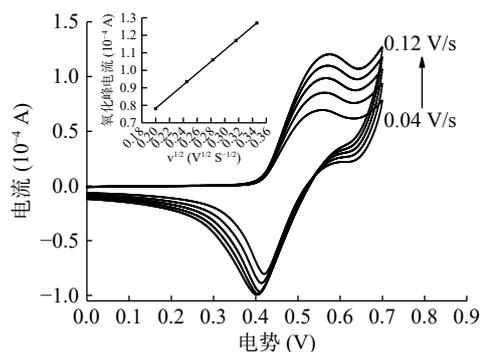


图 6 不同扫描速率的影响

Fig.6 Influence of different scanning rate

## 2.4 标准曲线与检出限

如图 7 所示, 随着 I 浓度的升高, 氧化还原峰电流出现了明显的升高, I 浓度  $C$  与峰电流  $I_p$  之间存在明显的线性关系, 利用 Origin 软件拟合可得到线性回归方程为  $I_p = 11.65C + 0.00514$ , 线性范围为 0.01~10  $\mu\text{mol/L}$ , 决定系数  $R^2 = 0.9992$ , 说明 I 浓度与峰电流的线性关系良好。

计算可得该方法的检出限为 2.88 nmol/L, 定量

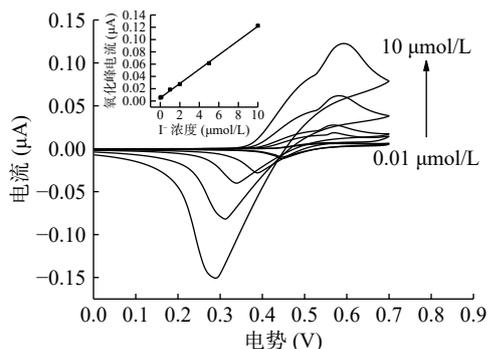


图7 修饰电极对不同浓度I<sup>-</sup>标准溶液响应  
Fig.7 Response of modified electrode to different concentrations of I<sup>-</sup> standard solution

限可达 9.60 nmol/L, 低于国标方法<sup>[35]</sup> 与相关研究结果(如表 1), 且电极构建较简便。

表1 Mb@AuNPs 自组装修饰电极与其它  
电化学检测方法比较

Table 1 Mb@AuNPs comparison of self-assembled decorated electrode with other electrochemical detection methods

电极组装材料	方法	线性范围(mmol/L)	LOD(μmol/L)	文献
CC-I-ISE	E-t	0.001~100	0.1	[36]
silver microwire	CSV	0.00001~0.0001	0.003	[10]
PtTMeOPP/GC	E-t	0.1~100	8	[37]
IrOx/GC	CV	1~4.6	0.5	[38]
PLG-GO/GCE	DPV	0.0005~1	0.1	[39]
Mb@AuNPs/Au	CV	0.00001~0.01	0.00288	本研究

### 2.5 抗干扰性能

为探究该修饰电极检测 I<sup>-</sup> 的选择性, 在检测体系中分别加入 100 倍浓度的干扰离子, 研究其对检测结果的影响, 结果如图 8 所示, 在 0.001 mol/L 的 KI 溶液中加入 100 倍浓度的 K<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、葡萄糖、NaCl 等的检测结果与未加入相比, 添加干扰物之后 I-t 曲线峰电流无明显变化, Ca<sup>2+</sup>、Br<sup>-</sup> 对修饰电极有轻微的电位响应, 但是对检测结果的无明显影响, 可证明该修饰电极对 Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、葡萄糖、NaCl 与 Br<sup>-</sup> 的催化性能, 即上述物质对 I<sup>-</sup> 的检测结果影响较小, 表明该电极在 I<sup>-</sup> 的检测上具有较强的抗干扰能力。

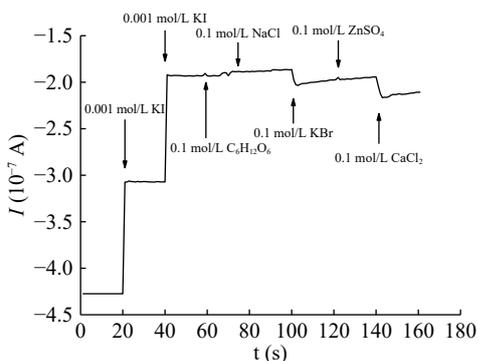


图8 干扰物质对修饰电极检测I<sup>-</sup>的影响  
Fig.8 The influence of interfering substance on the detection of I<sup>-</sup> in modified electrode

### 2.6 重复性、稳定性与重现性

用循环伏安法研究了 Mb@AuNPs 电极的稳定性、重现性和重复性。在 1 mmol/L I<sup>-</sup> 溶液中使用相同的修饰电极进行 8 次重复试验, 氧化峰电流的相对标准偏差为 2.06%, 可证明该修饰电极的重复性良好。通过在 20 d 内测试该电极对 I<sup>-</sup> 的电化学响应, 测定电极的稳定性, 制备的电极电流响应约为初始电极响应的 81%。对 8 根平行制备的电极进行分析, 测定的电流响应标准偏差(RSD)为 2.53%, 可证实修饰电极的重现性。

### 2.7 加标回收率

对加碘盐、奶粉以及黄豆酱进行碘的电化学方法定量, 进行加标回收实验, 得到结果如表 2 所示。

表2 检测方法的加标回收率

Table 2 Recovery rate of standard addition of detection method

实际样品	测定值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
加碘盐	29.67	20	47.79	96.22	2.83
奶粉	0.43	20	21.16	103.57	2.12
黄豆酱	33.81	20	52.92	98.35	4.95

于 3 mL 经预处理的样品中添加 20 mg/kg I<sup>-</sup> 标准样品进行分析并计算回收率, 结果如表 2, 回收率为 96.22%~103.57%, 相对标准偏差 RSD 在 2.12%~4.95%, 加碘食盐、奶粉和黄豆酱中的碘含量符合国家标准添加量。表明该方法稳定可靠, 可用于实际样品中碘含量的测定。

## 3 结论

基于电沉积方法制备甲烷氧化菌素原位还原纳米金 Mb@AuNPs 自组装修饰电极, 通过循环伏安法考察 I<sup>-</sup> 在修饰电极上的电化学行为, 得到修饰电极检测体系的优化条件。在该条件下修饰电极对 I<sup>-</sup> 的检测性能良好, I<sup>-</sup> 浓度与氧化峰电流间具有良好的线性关系, 检出限与相关文献相比相对较低, 且该电极具有良好的重现性、精密度和稳定性以及较强的抗干扰能力。可实现对实际食品样品的检测, 且电极制备方法简单、易操作, 可为食品中碘测定方法的改进提供依据。

### 参考文献

[1] OPAZO M C, CORONADO-ARRÁZOLA I, VALL-EJOS O P, et al. The impact of the micronutrient iodine in health and diseases[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 13(1): 1-14.  
 [2] OYUNCHIMEG D, BYAMBATOGTOKH B, YAMADA C. Activities and achievements in the elimination of iodine deficiency disorders[J]. International Congress, 2004, 1267(1): 127-130.  
 [3] MORSETH M S, AAKRE I, BARIKMO I, et al. High iodine content in local animal milk and risk of exceeding EFSA upper intake level for iodine among Saharawi women[J]. PloS One, 2019, 14(2): 1-11.  
 [4] ZIMMERMANN M B. Iodine and the iodine deficiency dis-

- orders[J]. *Present Knowledge in Nutrition*, 2020, 25(1): 429–441.
- [ 5 ] NAMEKAR S B, LOKHANDE S P, JADHAV G R, et al. Estimation of Iodine content by iodometric titration and spectrophotometric evaluation method in commercially Available salts[J]. *Indian Journal of Nutrition & Dietetics*, 2017, 54(4): 465–476.
- [ 6 ] HOU Wenli, CHEN Yuan, LU Qiujun, et al. Silver ions enhanced AuNCs fluorescence as a turn-off nanoprobe for ultrasensitive detection of iodide[J]. *Talanta*, 2018, 180(17): 144–149.
- [ 7 ] JENNY N, LAWRENCE P, DONG S, et al. Simultaneous analysis of iodine and bromine species in infant formula using HPLC-ICP-MS[J]. *Journal of AOAC International*, 2019, 102(4): 1199–1204.
- [ 8 ] ARAYA M, SAMANTHA G, SEBASTIÁN P. Iodine and iodate determination by a new spectrophotometric method using N, N-dimethyl-p-phenylenediamine, validated in veterinary supplements and table salt[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(2): 205–211.
- [ 9 ] TRÉSOSOR K M, STÉPHANIE P, MACOURS P, et al. Highly sensitive determination of iodide by ion chromatography with amperometric detection at a silver-based carbon paste electrode[J]. *Talanta*, 2008, 76(3): 540–547.
- [ 10 ] ESPADA-BELLIDO E, BI Z, SALAÜN P, et al. Determination of iodide and total iodine in estuarine waters by cathodic stripping voltammetry using a vibrating silver amalgam microwire electrode[J]. *Talanta*, 2017, 174(17): 165–170.
- [ 11 ] NING Wang, LU Ga, JUN Ai. Synthesis of novel fluorescent copper nanomaterials and their application in detection of iodide ions and catalysis[J]. *Analytical Methods*, 2018, 11(1): 44–48.
- [ 12 ] SONG Juanjuan, ZHAO Li, WANG Yesheng, et al. Carbon quantum dots prepared with chitosan for synthesis of CQDs/AuNPs for iodine ions detection[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(12): 1043–1053.
- [ 13 ] LIU Xu, GAO Hui, SUN Dengming, et al. Determination of trace of iodide at a poly-l-methionine modified glassy carbon electrode[J]. *Revue Roumaine De Chimie*, 2019, 64(4): 311–316.
- [ 14 ] TITRETIR S, ERDOGDU G, KARAGZLER A. Determination of iodide ions at poly(3-methylthiophene)-modified electrode by differential pulse stripping voltammetry[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 61(6): 592–595.
- [ 15 ] QIN Xia, WANG Huicai, MIAO Zhiying, et al. Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide[J]. *Talanta*, 2011, 84(3): 673–678.
- [ 16 ] MASATAKE Haruta A, MASAKAZU Daté B. Advances in the catalysis of Au nanoparticles[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 222(1-2): 427–437.
- [ 17 ] PENG Xiange, WAN Gengping, WU Lihong, et al. Peroxidase-like activity of Au@TiO<sub>2</sub> yolk-shell nanostructure and its application for colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2018, 257(10): 166–177.
- [ 18 ] 辛嘉英, 姜加良, 张帅, 等. 甲烷氧化菌素-铜配合物催化过氧化氢氧化对苯二酚[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(5): 1233–1239. [ XIN Jiaying, JIANG Jialiang, ZHANG Shuai, et al. Oxidation of hydroquinone by hydrogen peroxide catalyzed by methanogen copper complex[J]. *Journal of chemistry of Colleges and Universities*, 2013, 34(5): 1233–1239. ]
- [ 19 ] 张伟. 甲烷氧化菌素模拟 SOD 的光谱学与电化学研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2018. [ ZHANG Wei. Spectroscopic and electrochemical study of methane oxidation toxin simulating SOD [D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2018. ]
- [ 20 ] BEHLING L A, HARTSEL S C, LEWIS D E, et al. NMR, mass spectrometry and chemical evidence reveal a different chemical structure for methanobactin that contains oxazolone rings[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38): 12604–12605.
- [ 21 ] 陈林林, 韩可, 李伟, 等. 铬天青 S 法结合高效液相色谱法测定甲烷氧化菌素含量[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(13): 148–153. [ CHEN Linlin, HAN Ke, LI Wei, et al. Determination of methanotrophin by chrome azurol S method combined with high performance liquid chromatography[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2019, 40(13): 148–153. ]
- [ 22 ] 刘丰源. 微量铜的甲烷氧化菌素功能化纳米金检测研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2020. [ LIU Fengyuan. Detection of trace copper by methanobactone functionalized gold nanoparticles [D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2020. ]
- [ 23 ] 杨洋, 崔磊磊, 姚颖悟. 电沉积法制备二氧化铅电极的研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(9): 29–34. [ YANG Yang, CUI Leilei, YAO Yingwu. Research progress of lead dioxide electrode prepared by electrodeposition[J]. *Electroplating and Finishing*, 2018, 40(9): 29–34. ]
- [ 24 ] EVANS D H, O'CONNELL K M, PETERSEN R A, et al. Cyclic voltammetry[J]. *Journal of Chemical Education*, 1983, 60(4): 290–293.
- [ 25 ] 杨彦丽, 林立, 寇琳娜. 电感耦合等离子体质谱-离子色谱法检测食盐中的碘[J]. *分析化学*, 2010, 38(9): 1381–1381. [ YANG Yanli, LIN Li, KOU Linna. Determination of iodine in salt by inductively coupled plasma mass spectrometry ion chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 38(9): 1381–1381. ]
- [ 26 ] MACHADO A, MESQUITA R B R, OLIVEIRA S, et al. Development of a robust, fast screening method for the potentiometric determination of iodide in urine and salt samples[J]. *Talanta*, 2017, 167(6): 688–694.
- [ 27 ] 陈光, 寇琳娜, 周培非, 等. 离子色谱-安培检测器测定食品中的碘[J]. *食品科学*, 2010, 31(18): 292–294. [ CHEN Guang, KOU Lina, ZHOU Congfei, et al. Determination of iodine in food by ion chromatography with amperometric detector[J]. *Food Science*, 2010, 31(18): 292–294. ]
- [ 28 ] 周贤亚. 海带中碘含量的测定[J]. *广东化工*, 2018, 45(13): 276–276. [ ZHOU Xianya. Determination of iodine content in kelp[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(13): 276–276. ]
- [ 29 ] XIN Jiaying, CHENG Dandan, ZHANG Lanxuan, et al. Methanobactin-mediated one-step synthesis of gold nanoparticles[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(11): 21676–21688.
- [ 30 ] 窦博鑫, 辛嘉英, 王振兴, 等. 甲烷氧化菌素功能化金纳米

- 层层自组装修饰电极上过氧化氢的催化还原[J]. 分子催化, 2017, 31(6): 534-543. [ DOU Boxin, XIN Jiaying, WANG Zhenxing, et al. Catalytic reduction of hydrogen peroxide on layer by layer self-assembled gold electrode functionalized with methanobactone[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 31(6): 534-543. ]
- [ 31 ] 赵燕荣. 基于电化学传感器的吗啡检测方法研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2009: 21. [ ZHAO Yanrong. Study on detection method of morphine based on electrochemical sensor [D]. Suzhou: Suzhou University, 2009. ]
- [ 32 ] 叶耘峰. 基于碳纳米金复合材料电化学检测 BHA [J]. 食品工业, 2020, 41(11): 293-296. [ YE Yunfeng. Electrochemical detection of BHA based on carbon nano gold composite[J]. *Food Industry*, 2020, 41(11): 293-296. ]
- [ 33 ] CHEN Huanyin, YANG Tao, LIU Faqian, et al. Electrodeposition of gold nanoparticles on Cu-based metal-organic framework for the electrochemical detection of nitrite[J]. *Sensors and Actuators*, 2019, 286(18): 401-407.
- [ 34 ] JIGYASA, PRATIBHA, RAJPUT J K. Alkali metal (Na/K) doped graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for highly selective and sensitive electrochemical sensing of nitrite in water and food samples[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 878(16): 1572-1580.
- [ 35 ] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准食品中碘的测定: GB 5009.267-2020 [S].北京: 中国标准出版社, 2020 [ National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration of market supervision and administration. Determination of iodine in food safety national standard food: GB 5009.267-2020[S]. Beijing: China Standard Press, 2020. ]
- [ 36 ] CINCY J, MILJA T E, PRATHISH K P. Fabrication of a flexible carbon cloth based solid contact iodide selective electrode[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(20): 2947-2956.
- [ 37 ] DANA V, NICOLETA P, GHEORGHE F C, et al. Potentiometric sensors for iodide and bromide based on Pt(II)-porphyrin[J]. *Sensors*, 2018, 18(7): 2297-2314.
- [ 38 ] LAZAROVA Y, YANNA I, SHTEREV T, et al. Highly sensitive electrochemical detection of iodate based on glassy carbon electrode modified with iridium oxide[J]. *Monatshefte Fur Chemie*, 2018, 149(11): 1955-1962.
- [ 39 ] 任蓉. 碘的电化学研究及测定 [D]. 淮北: 淮北师范大学, 2020. [ REN Rong. Electrochemical study and determination of iodine [D]. Huaibei: Huaibei Normal University, 2020. ]