

## 无酶光电化学法快速检测酒类中的乙醇含量

李百川<sup>1</sup> 王伟杰<sup>1</sup> 许书翰<sup>1</sup> 陈晓梅<sup>1\*</sup> 陈曦<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(集美大学食品与生物工程学院 厦门 361021) <sup>2</sup>(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

**摘要** 建立了应用于酒类中乙醇含量快速检测的无酶光电化学方法。通过水热法在 FTO 表面生长垂直板状 WO<sub>3</sub> 阵列(VAP-WO<sub>3</sub>) ,利用 SEM、EDX 和 XRD 技术分别表征 VAP-WO<sub>3</sub> 的形貌、元素组成和晶格特征。光电化学实验结果表明,乙醇对 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 电极的光电流有明显增强作用。实验考察了钨酸钠反应量、偏置电压、缓冲溶液 pH 值对 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 电极检测乙醇光电性能的影响。在优化的条件下,乙醇的检测线性方程为  $\Delta I = 6.773 + 0.0494 C_{\text{Ethanol}}$  ( $\mu\text{g/mL}$ ) 线性范围为 20.0~160.0  $\mu\text{g/mL}$ ,检出限为 7.3  $\mu\text{g/mL}$ 。此外,VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 电极在乙醇检测中表现出良好的可重复使用性能和较高的选择性。将本方法应用于市场在售酒类中乙醇含量的检测,测定值与国标法的测定结果相符,并与酒精度的标注值相吻合,样品的加标回收率为 93.9%~107.0%。

**关键词** 光电化学; 氧化钨; 乙醇; 白酒

### 1 引言

酒精度又称酒度,是指酒中乙醇在 20℃ 时的体积百分含量<sup>[1,2]</sup>,例如 50 度(% vol)表示在 20℃ 时 100 mL 酒中含乙醇 50 mL。在酒的生产 and 销售过程中,酒精度均是一项重要的质量和技术指标。各类酒的产品标准都对酒精度有明确的要求,并规定产品测量结果与标签值的误差范围在  $\pm 1.0^\circ$  以内<sup>[3]</sup>。酒精度常见的检测方法有密度瓶法<sup>[1]</sup>、密度计法<sup>[1]</sup>、气相色谱法<sup>[4]</sup>、红外光谱法<sup>[5,6]</sup>等。如我国在《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》(GB 5009.225-2016)中指出,第一法为密度瓶法;第二法为酒精计法<sup>[1]</sup>。这两种方法均需对酒预先蒸馏,除去杂质后,再对酒精水溶液进行测定,检测耗时长、受人为因素影响大。气相色谱法<sup>[4]</sup>和红外光谱法<sup>[5,6]</sup>虽然检测精度高,但需大型仪器设备和专业的操作人员,检测成本高,无法满足现场快速检测的要求。近年来,随着生物技术的不断发展,出现了大量基于酶技术的乙醇传感器,如电化学生物传感器和光纤传感器<sup>[7-10]</sup>。基于酶催化的专一性和灵敏性,这些传感器在对乙醇检测中表现出较高的选择性和较低的检出限<sup>[11,12]</sup>。然而,由于酶自身固有的一些缺点,如酶活性随使用时间延长而降低,受温度和 pH 值影响大<sup>[13]</sup>,以及为了保证修饰上的酶能有较好的活性,需要采取繁琐的制备步骤等,这些都影响了传感器的稳定性和重现性,使得基于酶技术的乙醇传感器在实际应用中受到了很大的限制。因此,亟需开发更为简便、快速、灵敏的乙醇检测新方法。

光电化学(Photoelectrochemistry, PEC)分析以光作为激发信号,以电流作为检测信号,具有灵敏度高、响应快速、设备简单、易微型化等优点,在生物分析、食品分析和环境分析等领域备受关注<sup>[14,15]</sup>。由于 PEC 涉及光电材料的光子吸收、光子激发、载流子电荷分离、电子迁移等过程,因此光电材料的选择至关重要。三氧化钨(WO<sub>3</sub>)的禁带宽度为 2.5~2.8 eV,紫外-可见光吸收边带为 430~500 nm,因此具有良好的可见光响应,在光催化和光电化学传感领域备受关注<sup>[16]</sup>。目前,已有关于利用 WO<sub>3</sub> 构建乙醇气敏传感器的报道,Chen 等<sup>[17]</sup>利用 WO<sub>3</sub> 纳米片附着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面,在 260~360℃ 时对乙醇有良好的响应,线性范围为 2~300 g/m<sup>3</sup>。Sun 等<sup>[18]</sup>利用 MoO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> 复合材料构建乙醇气敏传感器,在 320℃ 下对乙醇的检出限低至 0.5 g/m<sup>3</sup>。Li 等<sup>[19]</sup>利用空心球状 WO<sub>3</sub> 降低乙醇气敏传感器的检测温度,实现 250℃ 检测乙醇的目的,但该方法的检出限高于 10 g/m<sup>3</sup>。这些气敏传感器虽然成本低廉、制造简单,但选择性较

2018-03-16 收稿; 2018-06-20 接受

本文系国家自然科学基金项目( Nos. 21675062, 21305050) 和福建省自然科学基金项目( No. 2017J05024) 资助

\* E-mail: xmchen@jmu.edu.cn

差,且气敏元件必须在高温下工作,传感器的稳定性不够理想,这些都限制了气敏传感器在实际体系中的广泛应用。相比于气敏传感器,PEC 传感器简便、快速、成本低,且在常温下即可以实现检测,因此具有广阔的应用前景。目前,尚未有利用  $\text{WO}_3$  构建 PEC 传感器检测乙醇的报道。

本研究通过水热法在 FTO(掺杂 F 的  $\text{SnO}_2$ ) 导电玻璃上生长垂直板状的  $\text{WO}_3$  阵列(VAP- $\text{WO}_3$ ),利用乙醇对 VAP- $\text{WO}_3$  光生空穴的捕获促进 VAP- $\text{WO}_3$  电子-空穴对的分离,从而增强 VAP- $\text{WO}_3$ /FTO 电极的光电流,实现对乙醇含量的方便、快速、低成本、高灵敏检测,并将所构建的光电化学体系应用于 5 种酒类样品中酒精含量的检测。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

CHI660b 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),150 W 模拟日光氙灯光源(北京纽比特科技有限公司),马弗炉(上海跃进医疗器械厂),反应釜(南京瑞尼克科技开发有限公司),S-4800 扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司),X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)。铂片电极夹、Ag/AgCl 参比电极、铂丝辅助电极均购于武汉高仕睿联科技有限公司。

二水合钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、一水合草酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、HCl、无水乙醇(分析纯,购自西陇科学股份有限公司)。FTO 导电玻璃( $\text{SnO}_2$  厚度  $(300 \pm 50)$  nm,方阻  $15 \Omega$ ,厚度 1.1 mm)购自深圳华南湘城科技有限公司。5 种酒类样品均购自学校周边超市。

### 2.2 实验方法

**2.2.1 电极的制作** 将 FTO 玻璃切割成  $1.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ (长 $\times$ 宽),分别用丙酮、乙醇和超纯水超声清洗 3 次,氮气吹干备用。采用文献[20]报道的水热法在 FTO 表面生长 VAP- $\text{WO}_3$ ,并对文献的合成方案做了适当的调整。具体步骤如下:称取 0.4 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  于烧杯中,加入 30 mL 超纯水搅拌溶解,将 10 mL HCl(3 mol/L)缓慢滴加到上述溶液中,持续搅拌至产生黄色沉淀。加入 0.2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  搅拌至黄色沉淀溶解,再添加 30 mL 超纯水搅拌 30 min,得到澄清溶液。将 FTO 架在反应釜侧壁中,缓慢加入上述澄清溶液 15 mL。将反应釜置于  $120^\circ\text{C}$  烘箱中水热反应 12 h。待温度降至室温后,取出 FTO,用超纯水润洗后,于  $60^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 2 h,再置于  $450^\circ\text{C}$  马弗炉中焙烧 1 h,此时,FTO 表面由黄色变为黄白色,得到 VAP- $\text{WO}_3$ /FTO。

**2.2.2 检测体系** 光电化学实验利用铂片电极夹固定 VAP- $\text{WO}_3$ /FTO 作为工作电极,以铂丝电极为辅助电极,Ag/AgCl 为参比电极。测定时调节氙灯光源强度为  $100 \text{ mW/cm}$ ,偏置电压为 1.0 V,工作电极在 0.05 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH = 5.0)中测得的光电流强度为空白,在乙醇-PBS 溶液中测得的光电流强度扣去空白值即得光电流增强值( $\Delta I$ )。

**2.2.3 标准溶液的配制** 用 0.05 mol/L PBS(pH = 5.0)稀释无水乙醇,得到 200 mg/mL 乙醇母液,于  $4^\circ\text{C}$  保存。一系列不同浓度的乙醇标准溶液由母液逐级稀释所得,且现配现用。

**2.2.4 实际样品处理** 白酒样品直接用酒精计国标法检测;另取白酒样品,用 0.05 mol/L PBS 缓冲液(pH = 5.0)稀释 10000 倍,利用光电化学法检测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 VAP- $\text{WO}_3$ /FTO 的表征

由 FTO(图 1A)、VAP- $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /FTO(图 1B)、VAP- $\text{WO}_3$ /FTO(图 1C)的 SEM 图可见,水热反应后,FTO 表面生长了高密度的 VAP- $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  阵列(图 1B),每片  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的长和宽分别约为 800 nm 和 100 nm;高温焙烧脱水后, $\text{WO}_3$  表面略为疏松,但仍保持很好的垂直板状结构(图 1C)。图 1C 插图为 VAP- $\text{WO}_3$ /FTO 电极的截面图,可见 VAP- $\text{WO}_3$  垂直生长在 FTO 电极的表面,高度约为 800 nm。图 1D 为电子探针-X 射线能量色散谱(EDX),可见反应产物的主要组成元素为 W、Sn 和 O,其中 Sn 主要来自 FTO 基底,这验证了  $\text{WO}_3$  的顺利合成。

图 2 为反应产物的 XRD 表征结果,黑色曲线为空白 FTO 的 XRD 谱图,红色和蓝色曲线分别为

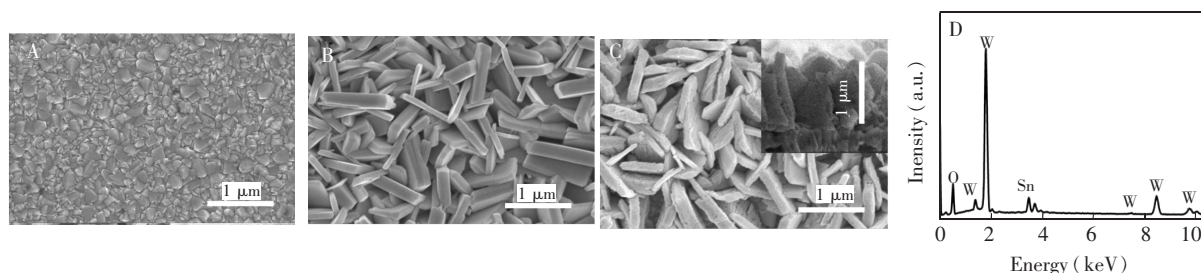


图 1 (A) FTO, (B) VAP-WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/FTO 和 (C) VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 的扫描电镜照片,图 C 插图为 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 的截面 SEM 图; (D) VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 的 EDX 谱图

Fig.1 Scanning electron microscopy (SEM) images of (A) FTO, (B) VAP-WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/FTO and (C) VAP-WO<sub>3</sub>/FTO, Inset shows a cross-sectional SEM image of VAP-WO<sub>3</sub>/FTO; (D) energy dispersive X-ray (EDX) spectra of VAP-WO<sub>3</sub>/FTO. VAP-WO<sub>3</sub>, vertical plate-like WO<sub>3</sub> arrays

VAP-WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/FTO 焙烧前和焙烧后的 XRD 谱图。与标准卡的比对结果表明,焙烧前的衍射峰符合 WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 的标准卡 (JCPDS no. 43-0679); 高温脱水后的衍射峰符合 WO<sub>3</sub> 的标准卡 (JCPDS no. 83-0950)<sup>[16]</sup>。XRD 表征结果进一步表明 WO<sub>3</sub> 的顺利合成。

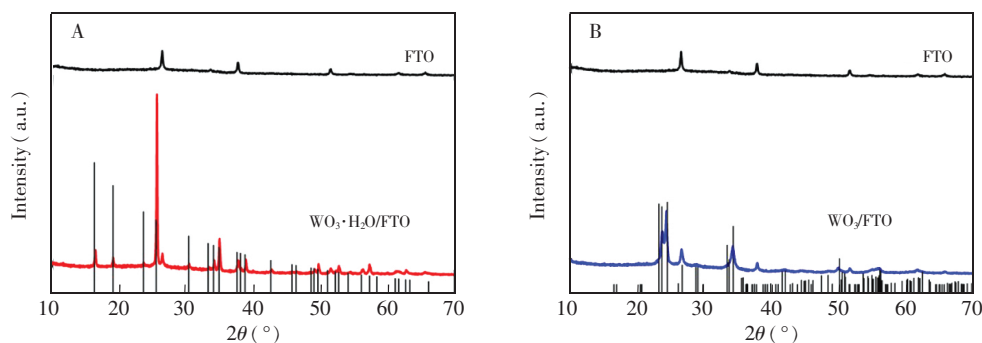


图 2 VAP-WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/FTO (A) 和 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO (B) 的 XRD 图

Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of (A) VAP-WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/FTO and (B) VAP-WO<sub>3</sub>/FTO

### 3.2 传感器检测乙醇的可行性及原理

考察了不同电极在加入乙醇前后的光电响应。如图 3 所示,在空白溶液中,FTO 电极本身无光电流;表面修饰 VAP-WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 后,表现出一定的可见光响应,产生 14.2 μA 的光电流;而经过焙烧后,VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 电极的光电流进一步增大为 23.8 μA。研究表明<sup>[20-23]</sup> 相比于传统的 WO<sub>3</sub> 纳米晶薄膜,VAP-WO<sub>3</sub> 的垂直板状结构可更有效地提高可见光吸收率,从而表现出更好的光电化学性能。红色曲线为加入乙醇后各个电极的光电响应,从图 3 可见,VAP-WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O/FTO 和 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 电极的光电流都增强,其中后者增强更为明显,约为前者的 8 倍,说明乙醇可以很好地敏化 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 电极的光电响应。基于此可构建乙醇的光电化学传感体系,实现对乙醇的灵敏检测。

在基于 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 电极的光电化学体系中,可见光照射引起 VAP-WO<sub>3</sub> 的电子-空穴对分离,光生电子传递到外加电路,产生光电流,如图 4 所示。在电解液中加入乙醇后,还原性的乙醇可捕获 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 光电极表面产生的光生空穴,从而进一步促进电子-空穴对的分离,增强光电流。利用增强的光电流强度和乙醇浓度在一定范围内的线性关系,可实现乙醇含量检测。

### 3.3 检测条件优化

考察了 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的加入量、偏置电压、缓冲溶液 pH 值对 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 检测乙醇效果的影响。结果表明,制备过程中,Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 加入量少于 0.4 g,形成的 VAP-WO<sub>3</sub> 附着在 FTO 表面,但密度不够,导致 ΔI 较小;而 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 加入量过多,VAP-WO<sub>3</sub> 厚度过大,影响对可见光的吸收,也造

成  $\Delta I$  降低。偏置电压小于 1.0 V 时,  $\Delta I$  随电压增大而增强, 在 1.0 V 时, 光生电子-空穴分离效率达到饱和,  $\Delta I$  达到最大, 并趋于稳定。缓冲液 pH 值在 3.0~5.0 时, 乙醇增强光电流效果较好, 而 pH>5.0 时, 可能由于溶液中的  $\text{OH}^-$  会与乙醇争夺光生空穴, 造成  $\Delta I$  降低。最终选择  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为 0.4 g 时制得的  $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$  为传感电极、偏置电压为 1.0 V、pH=5.0 的 PBS 缓冲溶液为最佳检测条件。

### 3.4 传感器对乙醇的检测性能

在上述优化好的实验条件下, 乙醇在浓度为 20.0~160.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内与  $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$  电极上增强的光电流 ( $\Delta I$ ) 之间呈良好的线性关系, 如图 5 所示。线性方程为  $\Delta I = 6.773 + 0.0494C_{\text{Ethanol}}$  ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) ( $R^2=0.9920$ ) 检出限为 7.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

与乙醇电化学酶传感器相比, 基于  $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$  的光电化学传感器无需繁琐的电极修饰过程, 且不易受温度、pH 值的影响。如表 1 所示, 本传感器检测乙醇的线性范围与检出限优于大部分的乙醇电化学酶传感器。

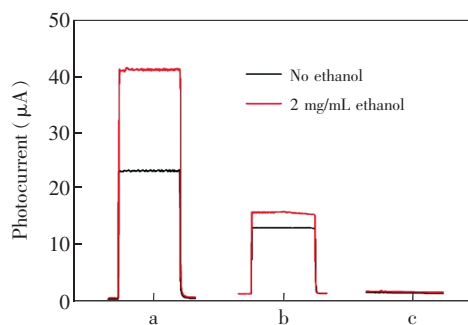


图 3 在 PBS 中加入 2 mg/mL 乙醇前(黑色)及后(红色)利用  $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$  (a)、 $\text{VAP-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{FTO}$  (b) 和  $\text{FTO}$  (c) 测得的  $i-t$  曲线。偏置电压 1.0 V; 0.05 mol/L PBS pH=5.0; 氙灯 100 mW/cm

Fig. 3  $i-t$  curves of  $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$  (a),  $\text{VAP-WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{FTO}$  (b) and  $\text{FTO}$  (c) in PBS with (red) and without (black) 2 mg/mL ethanol. Bias potential 1.0 V; 0.05 mol/L PBS, pH = 5.0; Xe lamp 100 mW/cm

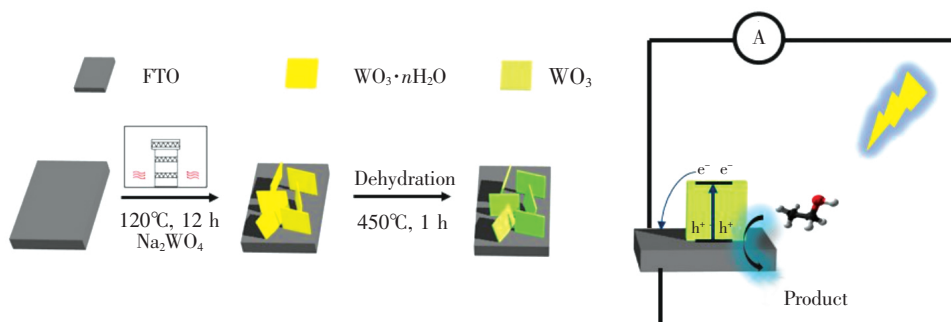


图 4 基于  $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$  电极检测乙醇的 PEC 反应机理

Fig.4 Photoelectrochemical (PEC) reaction mechanism for detection of ethanol on the basis of  $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$  electrode

表 1 不同传感器检测乙醇的线性范围与检出限比较

Table 1 Comparison of linear range and limit of detection of various sensors for detection of ethanol

| 电极修饰材料<br>Electrode modification materials                                 | 线性范围<br>Linear range<br>( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) | 检出限<br>Limit of detection<br>( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) | 参考文献<br>Reference |
|--|---|--|-------------------|
| 纳米金修饰丝网印刷电极<br>Screen-printed carbon electrodes modified by AuNPs          | 46.0~460.0  | -  | [9]               |
| 多壁碳纳米管-铂纳米颗粒纳米复合材料<br>Multi-walled carbon nanotubes/platinum nanoparticles | 11.5~138.0  | 0.9  | [10]              |
| 戊二醛/乙醇脱氢酶/中性红/金纳米/多壁碳纳米管修饰丝网印刷碳电极<br>GA/ADH/PNR/AuNP/MWCNT/SPCE            | 14.7~46.0   | 4.4  | [11]              |
| 乙醇氧化酶/炭黑/普鲁士蓝纳米粒子修饰丝网印刷电极<br>AOx/CB/PBNPs/SPE                              | 92.0~460.0  | 23.9   | [12]              |
| 氧化钨/FTO 电极 $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$ electrode                          | 20.0~160.0  | 7.3  | 本工作 This Work     |

考察了电极的批重现性以及单片电极的可重复使用性能。在不同批次电极的重现性考察中, 连续合成 10 批  $\text{VAP-WO}_3/\text{FTO}$ , 每批 5 片电极, 从每批中随机选取 2 片, 在上述优化好的条件下检测

100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 乙醇的光电响应,结果如图 6 显示,相对标准偏差(RSD)为 1.8%,说明电极的批次重现性较好。在单片电极的可再生性能评价中,利用一片电极连续测定 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 乙醇 20 次,每次测试后用超纯水冲洗电极,氮气吹干,再进行第二次测试,结果表明,使用 20 次后,VAP- $\text{WO}_3/\text{FTO}$ 的光电流仍能保持初始值的 92%左右,RSD=3.0%,说明电极具有良好的可再生性能。

根据实际样品中可能存在的干扰组分<sup>[24]</sup>,实验考察了 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 乙醇和浓度均为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的甲醇、乙二醇、乙酸、乙酸乙酯在 VAP- $\text{WO}_3/\text{FTO}$  电极上的光电响应。如图 7 所示,这 4 种干扰物的信号分别为乙醇信号的 4.5%、4.0%、1.3%和 3.4%。4 种干扰组分和乙醇共存时,测量结果为乙醇信号的 105.6%,说明干扰组分对基于 VAP- $\text{WO}_3/\text{FTO}$  构建的乙醇光电传感体系影响较小。

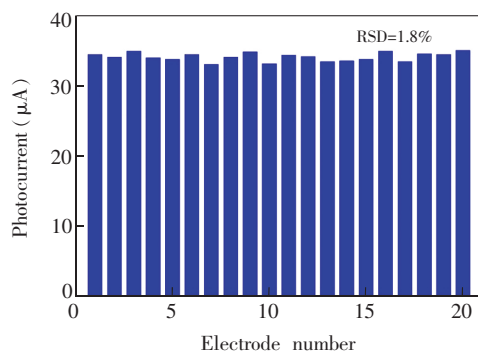


图 6 不同批次电极对 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 乙醇的检测结果。偏置电压 1.0 V; 0.05 mol/L PBS, pH=5.0; 氙灯 100 mW/cm<sup>2</sup>  
Fig. 6 Results of different batches of electrodes in detection of ethanol  
Bias potential 1.0 V; 0.05 mol/L PBS, pH = 5.0; Xe lamp 100 mW/cm<sup>2</sup>

### 3.5 实际样品分析

为了验证所构建的光电化学传感体系的实用性,利用 VAP- $\text{WO}_3/\text{FTO}$  检测了 5 种市售白酒的酒精度,并与国标的酒精计法的测定结果相比较,并对其中一种白酒的酒精度进行加标回收检测。从表 2 和表 3 可知,光电法得到的酒精度值均与国标法的测定结果相符,并与标签中酒精度的标注值相吻合。样品的加标回收率为 93.9%~107.0%,说明本传感器可用于白酒样品中酒精度的检测。

## 4 结论

本研究基于乙醇对 VAP- $\text{WO}_3/\text{FTO}$  光电极表面光生空穴的捕获,促进电子-空穴对的分离,增强光电流,成功实现了对乙醇含量的快速、灵敏、方便检测。采用垂直板状的  $\text{WO}_3$  阵列,显著增强  $\text{WO}_3$  的可见光利用率,从而提高方法的灵敏度。检出限低至 7.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。此传感器具有良好的批次重现性和再生性能,可极大地降低使用成本。此传感器应用于白酒中酒精度的检测,回收率为 93.9%~107.0%,表明方法的准确性好,有望用于食品安全、环境安全等领域应用。

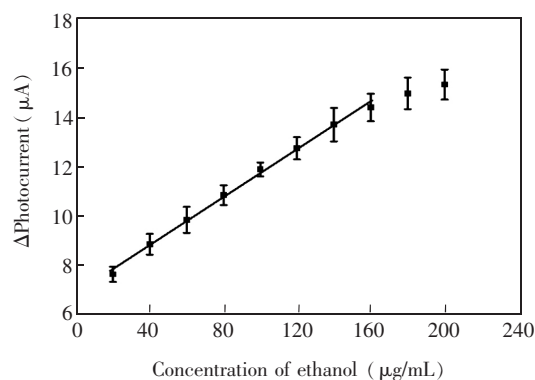


图 5 检测乙醇的标准工作曲线。偏置电压 1.0 V; 0.05 mol/L PBS, pH=5.0; 氙灯 100 mW/cm<sup>2</sup>  
Fig. 5 Linear relationship between ethanol concentration and  $\Delta I$ . Bias potential 1.0 V; 0.05 mol/L PBS, pH = 5.0; Xe lamp 100 mW/cm<sup>2</sup>

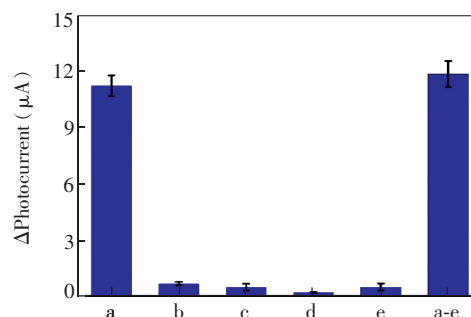


图 7 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 乙醇(a), 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 甲醇(b)、乙二醇(c)、乙酸(d)、乙酸乙酯(e)及 5 种物质混合液(a~e)在 VAP- $\text{WO}_3/\text{FTO}$  电极上的光电响应。偏置电压 1.0 V; PBS: 0.05 mol/L, pH=5.0; 氙灯 100 mW/cm<sup>2</sup>  
Fig. 7 Photocurrent response of 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ethanol (a), 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  methanol (b), glycol (c), acetic acid (d), ethyl acetate (e) and the mixture of five materials (a~e) Bias potential 1.0 V; 0.05 mol/L PBS, pH=5.0; Xe lamp 100 mW/cm<sup>2</sup>

表 2 基于 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 的光电化学法检测 5 种白酒样品酒精度的结果Table 2 PEC detection results for ethanol in five liquor samples with VAP-WO<sub>3</sub>/FTO

| 样品<br>Sample<br>No. | 标示值<br>Labeled<br>(%) | 酒精计法<br>Density<br>pycnometer<br>(%) | 光电法<br>PEC<br>(%, ×10000) | 光电法<br>PEC<br>(μg/mL) |
|---------------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 1                   | 52.0                  | 51.8±0.4                             | 51.9±0.2                  | 41.0±0.2              |
| 2                   | 56.0                  | 55.6±0.5                             | 56.2±0.3                  | 44.4±0.2              |
| 3                   | 53.0                  | 52.8±0.3                             | 52.8±0.2                  | 41.7±0.2              |
| 4                   | 50.0                  | 50.3±0.4                             | 50.2±0.3                  | 39.7±0.2              |
| 5                   | 42.0                  | 41.6±0.5                             | 42.2±0.3                  | 33.3±0.2              |

表 3 基于 VAP-WO<sub>3</sub>/FTO 光电化学法对白酒样品 5 加标回收的检测结果Table 3 Recovery test results of No. 5 liquor sample with VAP-WO<sub>3</sub>/FTO

| 初始值<br>Original<br>(μg/mL) | 加标量<br>Spiked<br>(μg/mL) | 检测值<br>Found<br>(μg/mL) | 回收率<br>Recovery<br>(%) | 相对标准<br>偏差<br>RSD<br>(%, n=3) |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|
|                            | 20.0                     | 52.4                    | 96.0                   | 3.2                           |
| 33.2                       | 40.0                     | 74.5                    | 103.2                  | 2.9                           |
|                            | 60.0                     | 94.1                    | 101.5                  | 2.1                           |

## References

- GB/T 5009.225-2016. *National Food Safety Standards Determination of Ethanol Concentration*. National Standards of the People's Republic of China  
食品安全国家标准酒中乙醇浓度的测定. 中华人民共和国国家标准. GB/T 5009.225-2016
- GB/T 10346-2006. *General Principle of Inspection for Chinese Spirits*. National Standards of the People's Republic of China  
白酒检验规则和标志、包装、运输、贮存. 中华人民共和国国家标准. GB/T 10346-2006
- GB/T 10781.1-2006. *Strong Flavour Chinese Spirits*. National Standards of the People's Republic of China  
浓香型白酒. 中华人民共和国国家标准. GB/T 10781.1-2006
- CHEN Xia. *China Brewing*, 2010, 9: 152-153  
陈霞. 中国酿造, 2010, 9: 152-153
- PENG Bang-Zhu, LONG Ming-Hua, YUE Tian-Li, YUAN Ya-Hong, ZHAO Zhi-Hua. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 23(04): 233-237  
彭帮柱, 龙明华, 岳田利, 袁亚宏, 赵志华. 农业工程学报, 2007, 23(04): 233-237
- XU Wei, TAN Hong, BAO Na, HE Jin-Lin. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(19): 70-72  
徐玮, 谭红, 包娜, 何锦林. 中国农学通报, 2010, 26(19): 70-72
- CHEN Zhu-Li, GUO Xi-Shan, ZHU Song-Ming. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2009, 22(12): 1686-1689  
陈珠丽, 郭希山, 朱松明. 传感技术学报, 2009, 22(12): 1686-1689
- MIAO Zhi-Ying, NIAN Chen, SHAO Xue-Guang, CHEN Qiang. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2017, 30(1): 16-19  
苗智颖, 念陈, 邵学广, 陈强. 传感技术学报, 2017, 30(1): 16-19
- Bilgi M, Ayranci E. *Sens. Actuators B*, 2016, 237: 849-855
- Cinti S, Basso M, Moscone D, Arduini F. *Anal. Chim. Acta*, 2017, 960: 123-130
- SHAO Shuang, TANG Yu-Jiao, DAI Shi-Yan, ZHOU Yu-Ting, CHENG Gui-Fang, HE Pin-Gang, FANG Yu-Zhi. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2018, 46(2): 254-259  
邵爽, 汤玉娇, 戴诗岩, 周羽婷, 程圭芳, 何品刚, 方禹之. 分析化学, 2018, 46(2): 254-259
- ZHANG Meng, HAI Hong, ZHOU Fen-Yue, ZHONG Jing-Cai, LI Jian-Ping. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2018, 46(2): 203-210  
张蒙, 海洪, 周玢玥, 钟敬才, 李建平. 分析化学, 2018, 46(2): 203-210
- HUANG Cong-Jun, XU Chao-Qun, HONG Hou-Sheng, ZHANG Qing-Wen. *China Brewing*, 2009, 8: 115-118  
黄从军, 许超群, 洪厚胜, 张庆文. 中国酿造, 2009, 8: 115-118
- WANG Guang-Li, XU Jing-Juan, CHEN Hong-Yuan. *Sci. China, Ser. B*, 2009, 39(11): 1336-1347  
王光丽, 徐静娟, 陈洪渊. 中国科学(B辑: 化学), 2009, 39(11): 1336-1347
- Zhao W W, Xu J J, Chen H Y. *Biosens. Bioelectron.*, 2017, 92: 294-304
- Zheng H D, Ou J Z, Strano M S, Kaner R B, Mitchell A, Kalantar-Zadeh K. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21(12): 2175-2196

- 17 Chen D L , Hou X X , Wen H J , Wang Y , Wang H L , Li X J , Zhang R , Lu H X , Xu H L , Guan S K. *Nanotechnology* , **2010** , 21( 3) : 35501
- 18 Sun Y J , Chen L , Wang Y , Zhao Z T , Li P W , Zhang W D , Wang Y M , Hu J. *J. Mater. Sci.* , **2017** , 52( 3) : 1561–1572
- 19 Li X L , Lou T J , Sun X M , Li Y D. *Inorg. Chem.* , **2004** , 43( 17) : 5442–5449
- 20 Yang J , Li W Z , Li J , Sun D B , Chen Q Y. *J. Mater. Chem.* , **2012** , 22( 34) : 17744–17752
- 21 Su , J Z , Feng X J , Sloppy J D , Guo L J , Grimes C A. *Nano Lett.* , **2011** , 11( 1) : 203–208
- 22 Amano F , Li D , Ohtani B. *J. Electrochem. Soc.* , **2011** , 158( 2) : K42–K46
- 23 Liu C J , Yang , Y H , Li W Z , Li J , Li Y M , Shi Q L , Chen Q Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* , **2015** , 7( 20) : 10763–10770
- 24 ZHANG Qi , XU Yong , SHEN Cai-Hong , AO Zong-Hua , AO Ling , SUN Xiao-Tao , YANG Jian-Gang , GUO Jia-Xiu. *Liquor-Making Science and Technology* , **2017** , 12: 98–104  
张琦 , 徐勇 , 沈才洪 , 敖宗华 , 敖灵 , 孙啸涛 , 杨建刚 , 郭家秀. *酿酒科技* , **2017** , 12: 98–104

## A Non-enzymatic Photoelectrochemical Sensor for Rapid Detection of Ethanol in Alcohols

LI Bai-Chuan<sup>1</sup> , WANG Wei-Jie<sup>1</sup> , XU Shu-Han<sup>1</sup> , CHEN Xiao-Mei<sup>\*1</sup> , CHEN Xi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>( College of Food and Biological Engineering , Jimei University , Xiamen 361021 , China)

<sup>2</sup>( College of Chemistry and Chemical Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

**Abstract** Non-enzymatic photoelectrochemical ( PEC) method for the rapid detection of ethanol in alcoholic beverages was established by using vertical plate-like WO<sub>3</sub> arrays ( VAP-WO<sub>3</sub>) grown on the FTO surface. The morphology , elemental composition and lattice characteristics of VAP-WO<sub>3</sub> were characterized by SEM , EDX and XRD techniques , respectively. The results of PEC experiments showed that ethanol could significantly enhance the photocurrent of VAP-WO<sub>3</sub>/FTO electrode. The effects of sodium tungstate amount , bias voltage , and pH values on the PEC properties of VAP-WO<sub>3</sub>/FTO electrode in the detection of ethanol were investigated. Under optimized conditions , the linear equation for ethanol detection was  $\Delta I = 6.773 + 0.0494C_{\text{Ethanol}}$  (  $\mu\text{g/mL}$  ) , and the linear range was from 20.0  $\mu\text{g/mL}$  to 160.0  $\mu\text{g/mL}$  with a detection limit of 7.3  $\mu\text{g/mL}$ . In addition , the VAP-WO<sub>3</sub>/FTO electrode revealed good reusability and high selectivity in ethanol detection. The method was applied to the determination of ethanol in alcoholic beverages. The measured values were in good agreement with the labeling values of the alcohols , which was also consistent with the results obtained according to the corresponding national standard of China. The spiked recoveries of the sample were 93.9%–107.0%.

**Keywords** Photoelectrochemistry; Tungsten oxide; Ethanol; Liquor

( Received 16 March 2018; accepted 20 June 2018)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China ( Nos.21675062 , 21305050) , and the Science and Technology Planning Project of Fujian Province , China ( No. 2017J05024) .