

文章编号: 1006-3471(2007)01-0072-05

多壁碳纳米管修饰玻碳电极用于过氧化氢的检测

王红娟^{1,2*}, 周春梅¹, 余皓^{1,2}, 彭峰^{1,2}, 方锦坤¹

(1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510641; 2. 广东省绿色化学品技术重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要: 构建用于过氧化氢检测的多壁碳纳米管修饰玻碳电极, 循环伏安阳极最大电流法和计时安培电流法测试表明, 碳纳米管能提高电极的有效表面积, 并加速电子的传递. 循环伏安阳极最大电流和计时安培响应电流均与过氧化氢的浓度变化成线性关系, 两种检测方法的灵敏度和线性相关系数分别为 $2.8 \mu\text{A}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$, 0.997 和 $1.5 \mu\text{A}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$, 0.971. 检测方法过程简单, 结果令人满意.

关键词: 多壁碳纳米管修饰玻碳电极; 循环伏安; 计时安培; 过氧化氢; 生物传感器

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

过氧化氢是许多生化反应的产物或中间产物, 与许多生物过程有关, 是制药、生物和环境分析中非常重要的物质^[1], 但大多数的过氧化氢检测技术, 如: 色谱法、比色法、滴定法、紫外-可见光谱法、化学发光法等, 总的来说都比较耗时, 易受干扰物影响, 且难以自动检测. 电化学方法, 特别是电流型传感器由于实验过程简单和高灵敏度而受到关注^[2-5]. 碳纳米管(CNTs)以其优异的电性能, 诸如能够降低过电位、促进电子传递, 以及大的比表面积有利于酶固定等优点使它在生物化学传感器方面具有广阔的应用前景^[6-11].

本文成功构建了用于过氧化氢检测的多壁碳纳米管修饰玻碳电极(MWNTs/GC), 并应用电化学方法评价其电性能. 实验表明: 该碳纳米管修饰玻碳电极, 不需要其它的酶或催化剂, 即可应用循环伏安最大阳极电流法和计时安培法检测过氧化氢. 两种方法的检测过程简单, 结果令人满意.

1 实验

1.1 化学试剂

多壁碳纳米管(管径 10 ~ 20 nm, 长度 5 ~ 15 μm , 纯度 >95%, 深圳纳米港)未经进一步纯化直接使用. 0.5% (by mass) Nafion 溶液由 5% 的 Na-

醇溶液(Sigma 公司)用 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH = 7) 的磷酸缓冲溶液配制; 其它试剂均为分析纯, 所有溶液均用去离子水配制.

1.2 实验仪器

循环伏安法和计时安培法测试均使用带有 Gpes 工作软件的 Autolab PGSTA30 电化学工作站(荷兰 Eco hemie 公司); 三电极体系, 工作电极为空白玻碳电极或多壁碳纳米管修饰玻碳电极(直径 2 mm), 参比电极用 $3 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 浸泡的 Ag/AgCl 电极, 对电极为 Pt 电极; 形貌表征使用场发射扫描电子显微镜 LEO 1530 VP(德国 LEO 公司).

1.3 实验过程

用 $0.5 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉将玻碳电极表面抛光, 依次经 NaOH、HCl、乙醇和去离子水超声清洗, 然后用微量注射器取适量含有 MWNT($0.5 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)的 0.5% Nafion 分散液滴在它的表面, 室温下干燥, 再用去离子水和磷酸缓冲溶液清洗, 制得碳纳米管修饰的玻碳电极(MWNTs/GC); 使用不加 MWNTs 的 0.5% Nafion 溶液按上述方法制得 Nafion 修饰玻碳电极(Nifion/GC).

2 结果与讨论

2.1 MWNTs 修饰玻碳电极的 SEM 表征

图 1 为 MWNTs/GC 电极的 SEM 照片,可以明显看出,该 MWNTs 均匀地分布于玻碳电极的表面,紧密排列的 MWNTs 形成了多孔、交叉连接的网状结构,这为酶的固定提供了更多可以利用的表面。

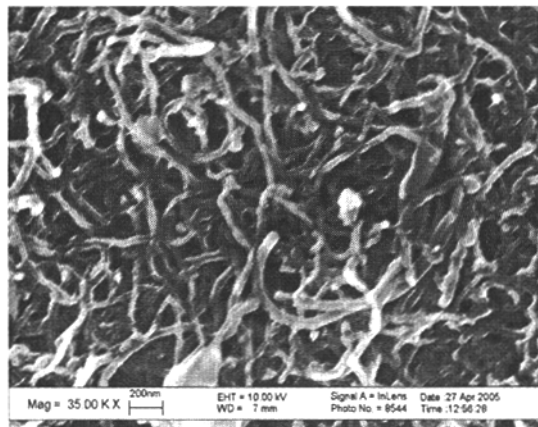


图 1 MWNTs 修饰玻碳电极的 SEM 照片

Fig. 1 SEM picture of the MWCNTs modified GC electrode

2.2 MWNTs 修饰玻碳电极的电化学表征

图 2 示出 MWNTs/GC 电极和空白(未修饰)玻碳电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$) 磷酸缓冲溶液中的循环伏安曲线。如图,该 MWNTs/GC 电极的响应电流明显大于空白玻碳电极的响应电流,且修饰 MWNTs 的量越多,响应电流越大,这表明 MWNTs

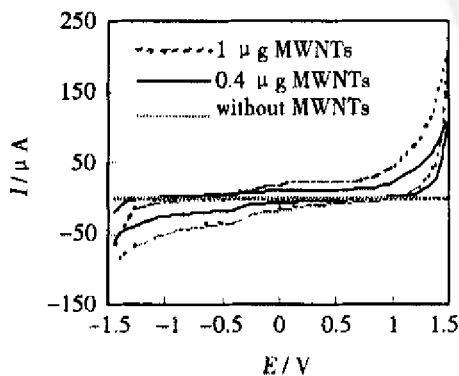


图 2 MWNTs 修饰的和空白玻碳电极在 PBS ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$) 中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram curves of the MWCNTs modified and bare GC electrodes in PBS ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$)

能够明显地增强电子传递,并在该电极的电化学测量中发挥重要作用。

2.3 MWNTs 修饰玻碳电极传感器的评价

图 3 分别示出 MWNTs/GC、空白的和 Nafion/GC 电极在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中的循环伏安曲线。如图可见,在这 3 种电极上, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 于 $0.2 \sim 0.4 \text{ V}$ 电位区间都出现一对氧化还原峰,但其峰电位略有偏移;而峰电流则表现为: MWNTs/GC (a) 的 I_p 大于空白的 (b), 而空白的又略大于 Nafion/GC 的 (c)。据此可以认为,前者峰电流的增强正是由于 MWNTs 独特的电性能发挥的作用。因为,不含 MWNTs 的纯 Nafion 膜会阻碍电极表面的物质扩散和电子传递,导致峰电流下降。又因以上各电极的电催化活性不同,所以表征 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 氧化还原的峰电位也互有偏移,而且,从 $I \sim E$ 曲线的形状也可以看出在这些电极上 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 发生反应的可逆程度。

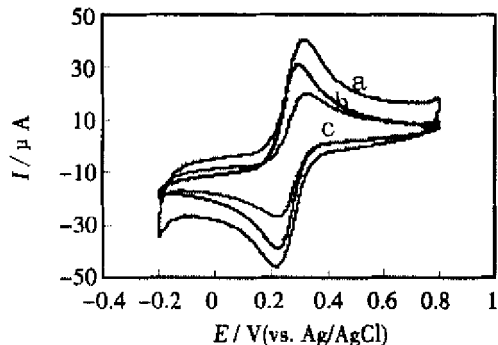


图 3 MWNTs (a)、空白的 (b) 和 Nafion (c) 修饰的和玻碳电极在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中的循环伏安曲线 扫描速率 $60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 3 Cyclic voltammogram curves of the MWCNTs (a), bare GC (b) and Nafion (c) modified electrodes in $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution scan rate: $60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 4 给出 MWNTs/GC 电极在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中于不同扫描速率下的循环伏安曲线。图中,显示一对非常对称的氧化还原峰,随着扫速的增加,峰电流增大,但峰电位几乎不变,峰电位差近似为 70 mV ,这表明 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在该电极上发生的是可逆的电子传递;在扫速不超过 100 mV/s 的范围内,峰电流与扫速的平方根呈线性关系,相关系数为 0.9996 ,可知该电极反应是一个扩散控制的过程;而且 MWNTs 在 Nafion 中的分

散是非常均匀的,这与 SEM 的结果是一致的. MWNTs/GC 电极的有效面积可根据该电极在 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中循环伏安的峰电流随扫速变化关系,即 $i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C_0$ 计算,这里 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $D = 7.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, $n = 1$,算得该电极的有效面积(A)为 0.0475 cm^2 ,与空白玻碳电极的几何面积(0.0314 cm^2)相比,提高了 51%,这对于生物传感器中酶的固定是非常有利的.

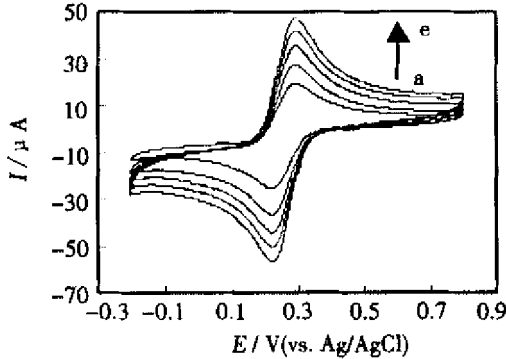


图 4 MWNTs 修饰玻碳电极在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线
扫描速率/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a~e) 20, 40, 60, 80, 100

Fig. 4 Cyclic voltammogram curves of the MWNTs modified GC electrode in $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ solution
scan rates/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a~e) 20, 40, 60, 80 and 100

2.4 循环伏安最大阳极电流法测定过氧化氢

图 5 示出空白的和 MWNTs/GC 电极在有、无过氧化氢存在下的循环伏安曲线. 由图可见,空白玻碳电极在整个扫描电位区间($0 \sim 1 \text{ V}$)内表现出较低的氧化活性,过氧化氢于该电极上的起始氧化电位为 0.8 V (vs. $Ag/AgCl$ 参比电极,下同),而对 MWNTs 修饰玻碳电极,则从 0.5 V 开始就出现了较大的氧化电流. 可见 MWNTs 对过氧化氢氧化有着极高的催化能力,非常有利于生物传感器的应用,因为较低的工作电位能够避免共存的干扰物质在较高的电位下发生氧化,从而可使制成的生物传感器的灵敏度和稳定性得到改善.

如由循环伏安最大阳极电流法测定过氧化氢

含量,则其最大电流发生在逆向扫描的折点处. 实验表明不论是使用空白的或者 MWNTs/GC 电极,在磷酸缓冲溶液中两者的最大阳极电流随过氧化氢浓度的变化均呈线性关系(如图 6 所示),线性相关系数分别为 0.997 (空白玻碳电极)和 0.995 (MWNTs/GC),直线斜率(即灵敏度)分别是 2.84 和 $9.72 \mu\text{A}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$,显然, MWNTs/GC 的检测灵敏度远高于空白电极.

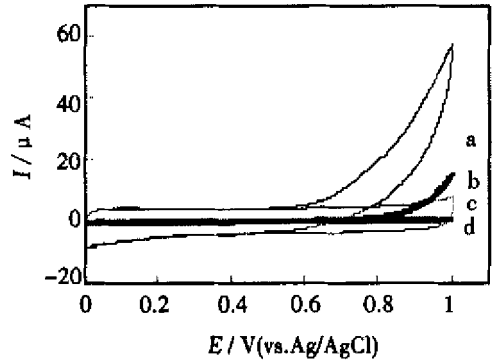


图 5 MWNTs/GC (a, c)和空白玻碳电极 (b, d)在磷酸缓冲溶液中有(a, b)、无(c, d) H_2O_2 存在的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammogram curves of the MWNTs/GC (a, c) and bare GC electrodes (b, d) in PBS with (a, b) and without (c, d) H_2O_2
scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

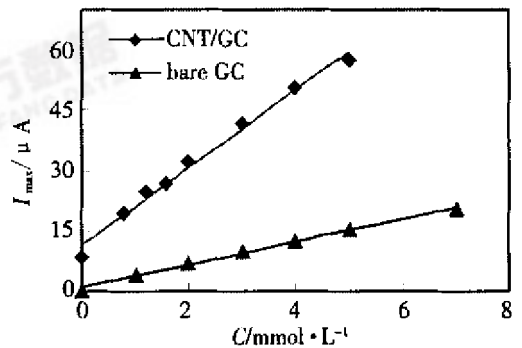


图 6 MWNTs/GC 和空白玻碳电极循环伏安最大阳极电流随 H_2O_2 浓度变化的线性拟合

Fig. 6 Linear fit curves for the variation of maximum anodic current with H_2O_2 concentration in PBS at MWNTs/GC and bare GC electrodes

2.5 计时安培法测定过氧化氢

采用计时安培法检测,虽然工作电位越高,阳

极电流越大,灵敏度也越高,但在较高电位下,实际样品中共存的干扰物难免发生氧化而产生干扰.参照图 5,本文选择较为合适的 0.8 V 作为该法检测过氧化氢的工作电位.图 7 示出在 0.8 V 的工作电位下采用分批式加入法(注入一定量的过氧化氢,响应曲线上升,待曲线稳定后,再次注入等量过氧化氢)检测 H_2O_2 的计时安培响应曲线.可以看到,空白玻碳电极对过氧化氢不仅不能产生尖锐的阶梯状的响应,而且响应电流很弱,而当使用 MWNTs/GC 电极时,则其响应十分灵敏、迅速,并能在 5 s 内达到稳定状态,其原因即在修饰的 MWNTs 极大地表现出影响该电极对 H_2O_2 的感应能力.

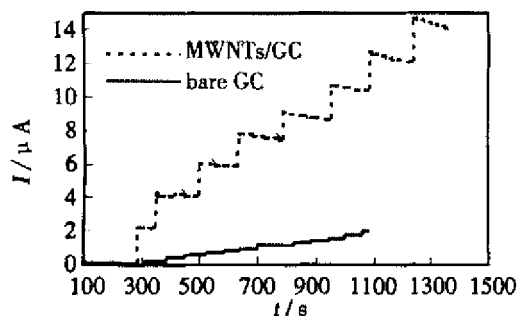


图 7 磷酸缓冲液中 MWNTs/GC 和空白的玻碳电极对过氧化氢加入的计时安培响应曲线
工作电位: +0.8V

Fig. 7 Chronoamperometric responding curves of the MWNTs modified and bare GC electrodes upon additions of hydrogen peroxide in PBS at +0.8 V

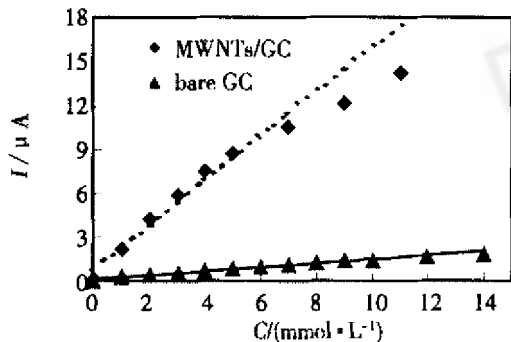


图 8 磷酸缓冲溶液中过氧化氢于 MWNTs/GC 和空白的玻碳电极上计时安培响应电流随其浓度的变化线性拟合

Fig. 8 Linear fit curves of the variation amperometric responding current with concentrations of hydrogen peroxide in PBS at MWNTs modified and bare GC electrodes

图 8 为使用 MWNTs/GC 或空白玻碳电极检测过氧化氢的计时安培响应电流随过氧化氢浓度变化之线性拟合.可以看到,前者对过氧化氢的检测具有较好的性能,其灵敏度,即直线斜率,为 $1.5 \mu A / (mmol \cdot L^{-1})$ 约为空白玻碳电极 ($0.05 \mu A / mmol \cdot L^{-1}$) 的 30 倍,且过氧化氢可检测的线性范围达到 $6 mmol \cdot L^{-1}$,相关系数为 0.971.

3 结 论

MWNTs 能明显地增强电子传递,增大电极的有效面积;以其修饰玻碳电极,不须外加其它催化剂或酶即可用于制作过氧化氢的检测的生物传感器.使用 MWNTs/GC 电极由循环伏安最大阳极电流法和计时安培法检测过氧化氢,其灵敏度和相关系数分别为 $2.84 \mu A / (mmol \cdot L^{-1})$, 0.997 和 $1.5 \mu A / (mmol \cdot L^{-1})$, 0.971,该检测方法的实验过程简单,结果是令人满意.

参考文献 (References):

- [1] Yin F, Shin H K, Kwon Y S. A hydrogen peroxide biosensor based on Langmuir-Blodgett technique: Direct electron transfer of hemoglobin in octadecylamine layer [J]. *Talanta*, 2005, 67: 221-226.
- [2] Tang H, Chen J H, Yao S Z, et al. Amperometric glucose biosensor based on adsorption of glucose oxidase at platinum nanoparticle-modified carbon nanotube electrode [J]. *Analytical Biochemistry*, 2004, 331: 89-97.
- [3] Lin Y H, Lu F, Tu Y, et al. Glucose biosensors based on carbon nanotube nanoelectrode ensembles [J]. *Nano Letters*, 2004, 4: 191-195.
- [4] Florescu M, Christopher M A B. Development and evaluation of electrochemical glucose enzyme biosensors based on carbon film electrodes [J]. *Talanta*, 2005, 65: 306-312.
- [5] Tsai Y C, Li S C, Chen J M. Cast thin film biosensor design based on a Nafion backbone, a multiwalled carbon nanotube conduit, and a glucose oxidase function [J]. *Langmuir*, 2005, 21: 3653-3658.
- [6] Wang L, Yuan Z B. Direct electrochemistry of glucose oxidase at a gold electrode modified with single-wall carbon nanotubes [J]. *Sensors*, 2003, 3: 544-554.
- [7] Cai C X, Chen J. Direct electron transfer of glucose oxidase promoted by carbon nanotubes [J]. *Analytical Biochemistry*, 2004, 332: 75-83.

- [8] Liu J Q , Chou A , Rahmat W , et al. Achieving direct electrical connection to glucose oxidase using aligned single walled carbon nanotube arrays[J]. *Electroanalysis* , 2005 ,17 38-46.
- [9] Rochette J F , Sacher E , Meunier M , et al. A mediatorless biosensor for putrescine using multiwalled carbon nanotubes [J]. *Analytical Biochemistry* , 2005 ,(366) : 305-311.
- [10] Lim S H , Wei J , Lin J Y , et al. A glucose biosensor based on electrodeposition of palladium nanoparticles and glucose oxidase onto Nafion-solubilized carbon nanotube electrode[J]. *Biosensors and Bioelectronics* , 2005 20 2341-2346.
- [11] Anthony G E , Lei C H , Baughman R H. Direct electron transfer of glucose oxidase on carbon nanotubes [J]. *Nanotechnology* , 2002 ,13 559-564.

MWNTs Modified GC Electrode for Hydrogen Peroxide Determination

WANG Hong-juan^{1 2*} , ZHOU Chun-mei¹ , YU Hao^{1 2} ,
PENG Feng^{1 2} , FANG Jin-kun¹

(1. *School of Chemical Engineering and Energy , South China University of Technology , Guangzhou 510641 , Guangdong , China ,*

2. *Guangdong Provincial Key Lab for Green Chemical Product Technology , GuangZhou 510641 , Guangdong , China)*

Abstract : A MWNTs modified GC electrode was constructed successfully to be used to detect hydrogen peroxide. Two methods of maximum anodic current of cyclic voltammogram and chronoamperometry were adopted to measure the concentration of hydrogen peroxide. The results show that the MWCNTs can enlarge the effective surface area of GC electrode and can enormously enhance the electron transfer. The sensitivity and correlation coefficient for hydrogen peroxide detection are $2.84 \mu\text{A}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.997 and $1.5 \mu\text{A}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.971 for cyclic voltammetry and chronoamperometry , respectively. The procedure of the two methods to detect hydrogen peroxide is simple , and the results obtained are satisfied.

Key words : MWNTs modified GC electrode ; voltammetry ; chronoamperometry ; hydrogen peroxide ; biosensor