

2016-02-29

Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide at AuNPs Modified Electrode Using p-Hydroxyphenylboronic Acid as a Precursor

Chun-yan WANG

Institute of Food Engineering, Jilin Engineering Normal University, Changchun 130052, China; State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; wangcy@ciac.ac.cn

Xiao-qiu LIU

Ying-xin QI

Recommended Citation

Chun-yan WANG, Xiao-qiu LIU, Ying-xin QI. Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide at AuNPs Modified Electrode Using p-Hydroxyphenylboronic Acid as a Precursor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016, 22(1): 88-93.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150908

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150908

Artical ID:1006-3471(2016)01-0088-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 88-93

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于对羟基苯硼酸为前驱体的金纳米粒子 修饰电极电化学检测过氧化氢

王春燕^{1,2*}, 刘晓秋¹, 戚颖欣¹

(1. 吉林工程技术师范学院食品工程学院, 吉林 长春 130052;

2. 中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 以对羟基苯硼酸为前驱体, 利用过氧化氢(H_2O_2)可以定量氧化对羟基苯硼酸产生对羟基苯酚的原理, 以反应产物对羟基苯酚为电化学信号物质, 结合金纳米粒子修饰玻碳电极(AuNPs/GCE), 发展了一种间接检测 H_2O_2 的电化学方法. 由于 AuNPs/GCE 具有有效电子传递性能和比表面积大等优点, 对硼酸氧化产物具有较高的催化活性, 因此在含 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 7.5 PBS 中, AuNPs/GCE 可以检测到 $1.0\sim 1.0\times 10^3\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 , 检测限为 $0.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 同时, 该方法具有良好的选择性和重现性, 且操作简单、速度快、价格低廉, 非常适用于实际样品中 H_2O_2 含量的测定.

关键词: 对羟基苯硼酸; 金纳米粒子; 过氧化氢; 电化学检测

中图分类号: O657

文献标识码: A

过氧化氢(H_2O_2)作为氧化剂、还原剂和催化剂在工业、环境、制药、生物和食品等领域得到广泛的应用. 因此, H_2O_2 的含量测定具有十分重要的意义^[1], 相关研究一直是分析领域中的热点.

利用 H_2O_2 在不同电极材料上的氧化或者还原, 人们可以对 H_2O_2 进行直接电化学检测^[2]. 但是 H_2O_2 在许多电极上的氧化过电位较高(例如, 在 Pt 电极上 H_2O_2 的氧化峰电位为 0.7 V vs. SCE), 对 H_2O_2 的直接氧化检测容易受到电活性物质的干扰, 例如抗坏血酸(AA)和尿酸(UA), 因此, 大量的研究集中在将催化剂固定在电极表面用于对 H_2O_2 的还原检测. 其中, 基于过氧化物酶及其类似物修饰的电化学生物传感器具有高的灵敏度和选择性, 常被用于 H_2O_2 检测^[3-5]. 然而, 由于酶价格昂贵、容易变性失活以及反应条件苛刻, 所以酶的活性和稳定性影响着 H_2O_2 传感器的性能, 其应用受到很大限制^[6].

许多金属或金属氧化物纳米颗粒修饰电极对 H_2O_2 的还原具有很高的催化活性, 因此无酶 H_2O_2 传感器一直是研究重点^[7-11]. 例如, Huang 等^[10]采用电纺技术和热处理过程制备了钯纳米颗粒负载的

碳纳米纤维(Pd/CNF)复合材料, 该材料对 H_2O_2 的还原具有很高的电催化活性, 可用于 H_2O_2 的直接电化学检测. 最近, Palanisamy 等^[11]利用简单绿色的电化学还原法制备了还原氧化石墨烯/ZnO 复合物, 对 H_2O_2 的还原有较高的电催化活性. 但此类无酶 H_2O_2 传感器制备相对复杂, 重现性受到制备过程的影响, 因此有必要建立一种快速、简单、低成本的 H_2O_2 检测方法.

以 H_2O_2 为氧化剂, 对芳基硼酸及其衍生物直接氧化, 可以得到产率较高的酚类化合物^[12]. 而酚类物质一般具有电化学活性, 在电极上容易被氧化, 可用电化学方法测定^[13]. 因此, 作者设想以对羟基苯硼酸作为前驱体, 以 H_2O_2 为氧化剂, 利用 H_2O_2 氧化对羟基苯硼酸产生的电活性酚类而实现 H_2O_2 的间接检测. 金纳米粒子(AuNPs)特有的强吸附性、生物催化活性和生物相容性被广泛应用在各个领域^[14], 特别是以其特殊的电学性质成为修饰电极材料的首选, 而 AuNPs 对酚类物质的电化学反应具有良好的电催化活性^[15].

本文采用滴涂法制备 AuNPs 修饰玻碳电极(AuNPs/GCE), 选择对羟基苯硼酸为前驱体, 与所

加入的 H_2O_2 反应,经过 H_2O_2 的氧化,对羟基苯硼酸被定量转化为对羟基苯酚.对羟基苯酚在 AuNPs/GCE 上发生电化学氧化失去电子产生醌类,通过检测对羟基苯酚在 AuNPs/GCE 上的电化学信号可以实现间接检测 H_2O_2 的目的,反应示意图如图 1 所示.与传统的利用过氧化物酶制得的 H_2O_2 传感器相比,该检测方法灵敏、廉价,具有良好的稳定性和重现性.

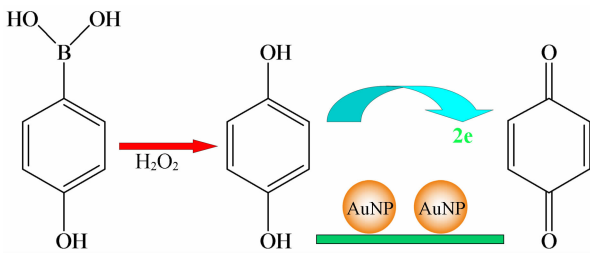


图 1 H_2O_2 氧化芳基硼酸反应及电化学检测示意图

Fig. 1 Scheme of proposed reaction mechanism and the electrochemical detection on hydrogen peroxide oxidation of aryl boric acid reaction

1 实验

1.1 试剂与仪器

对羟基苯硼酸和柠檬酸钠(北京 J&K Scientific LTD)、氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,上海化学试剂)、30% H_2O_2 (北京化工)均为分析纯,未经纯化,直接使用.

电化学测试使用 CHI 832 电化学分析仪(上海辰华);电极界面的电化学交流阻抗(EIS)测试使用 AUTOLAB 电化学工作站(荷兰 ECO Chemie),溶液为含 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1:1)的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液,工作电位 0.23 V,电位扰动幅度为 5 mV,频率测定范围为 $0.01 \sim 10^5$ Hz;酸度计(上海理达仪器);超声波清洗器(KQ218,昆山超声仪器).

1.2 AuNPs 与 AuNPs 修饰电极的制备

采用柠檬酸钠还原氯金酸的方法制备 AuNPs^[6].将 50 mL $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯金酸溶液加入圆底烧瓶中煮沸,快速将已配好的柠檬酸钠溶液(5 mL , $38.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)注入其中.几分钟后溶液变成酒红色.继续加热反应 30 min ,最后冷却至室温待用.制备的 AuNPs 经紫外吸收、透射电子显微镜表征,在 519 nm 处有强吸收峰,平均粒径为 12 nm .

玻碳电极(GCE)用不同粒径的氧化铝粉抛光打磨,然后超声洗涤,用氮气吹干表面,得干净的电极表面.移取 $5 \mu\text{L}$ AuNPs 溶胶滴涂在干净 GCE 表面,在空气中干燥后制得 AuNPs/GCE.

1.3 电化学测定 H_2O_2

传统三电极体系:直径 3 mm 的 AuNPs/GCE 或 GCE 为工作电极,铂丝为辅助电极,Ag/AgCl(饱和 KCl)为参比电极.由磷酸氢二钠和磷酸二氢钠配制的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的缓冲溶液(PBS, pH 7.5)作为支持电解质,以 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸为前驱体. H_2O_2 溶液使用前新鲜配制.检测 H_2O_2 时,缓冲溶液先用高纯氮气除氧 10 min .每次加入 H_2O_2 后,静止 30 s ,室温测试电极的循环伏安曲线和差分脉冲伏安(DPV)曲线. DPV 实验参数为:脉冲振幅 50 mV ,脉冲宽度 100 ms ,脉冲周期 200 ms .

2 结果与讨论

2.1 AuNPs/GCE 的特性

AuNPs 常被用来制备修饰电极,以提高电化学检测的灵敏度和增强催化活性.图 2 为 GCE(a) 和 AuNPs/GCE(b) 在 H_2SO_4 溶液中的循环伏安图.在 AuNPs/GCE 上,在 $1.2 \sim 1.5 \text{ V}$ 区间出现了 AuNPs 的氧化峰,在电位回扫过程中, 0.9 V 附近出现了 AuNPs 氧化产物的还原峰,说明 AuNPs 已

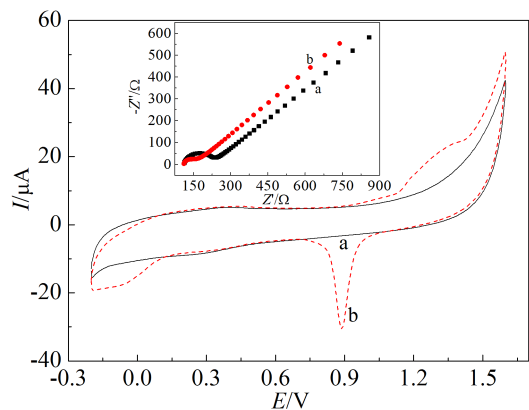


图 2 GCE(a) 和 AuNPs/GCE(b) 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安图(扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)及二者在含 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中的电化学交流阻抗图(内插图)

Fig. 2 CVs at GCE (a) and AuNPs/GCE (b) in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 at the scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (the inset shows EIS data of GCE (a) and AuNPs/GCE (b) in $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl)

成功修饰到 GCE 表面. 插图 of AuNPs 修饰前后 GCE 的 electrochemical impedance spectroscopy, 在高频观察到的半圆部分与电荷转移控制过程相对应, 电荷转移电阻 R_t 可以通过直接测量半圆直径获得. 从图 2 中可看到, AuNPs/GCE(b) 的阻抗比 GCE(a) 小很多, 进一步证实了 AuNPs 修饰到电极表面, 不仅具有良好的导电性能, 而且展现出快速的电子转移动力学过程.

2.2 H_2O_2 -对羟基苯硼酸体系的电化行为

图 3A 为 GCE 在含 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 PBS 中和加入 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ 溶液后的循环伏安曲线. 在只有对羟基苯硼酸存在时, 没有观察到电化学氧化还原峰, 显示在没有 H_2O_2 的情况下, 对羟基苯硼酸在电极上并未发生电化学氧化反应; 当对羟基苯硼酸和 H_2O_2 同时存在时, 在 100 mV 附近出现了 1 对氧化还原峰. 该结果表明, H_2O_2 可氧化对羟基苯硼酸, 产生的对羟基苯酚可在电极上氧化, 但对羟基苯酚氧化和还原峰电位差为 184 mV , 说明其在 GCE 上的电化学反应是准可逆的, 电子转移速率缓慢. 出现这种现象可能是对羟基苯酚及其氧化产物在 GCE 表面的吸附引起的^[17].

图 3B 为 AuNPs/GCE 在含 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 PBS 中和加入 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ 溶液后的循环伏安曲线. 只有对羟基苯硼酸存在时, 在 AuNPs/GCE 上没有观察到电化学氧化还原峰; 当向溶液中加入 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ 时, 可观察到一对可逆的氧化还原峰, 其氧化和还原峰电位分别为 82 mV 和 40 mV , 峰电位差为 42 mV , 表明 H_2O_2 可与对羟基苯硼酸反应, 产生的对羟基苯酚可在电极上氧化; 与 GCE 相比, 对羟基苯酚在 AuNPs/GCE 上可逆性得到显著的提高, 其峰电位差减小了 144 mV , 氧化还原峰电流增强 2 倍多, 说明 AuNPs 对对羟基苯酚具有很强的电催化能力, 因此预期可实现 H_2O_2 高灵敏的间接检测.

2.3 AuNPs 修饰量的影响

为选择最佳的 AuNPs 滴涂体积, 考察了 AuNPs 溶胶的滴加量对修饰电极电化学性能的影响. 循环伏安结果表明, 在含 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ 和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 PBS 中, 当 AuNPs 溶胶用量从 $2 \mu\text{L}$ 增加到 $5 \mu\text{L}$ 时, 产物对羟基苯酚的 ΔE_p 值迅速减小, 同时 I_{pa} 显著增大; 当 AuNPs 溶胶用量超过 $5 \mu\text{L}$ 时, I_{pa} 值增加缓慢, ΔE_p 值反而

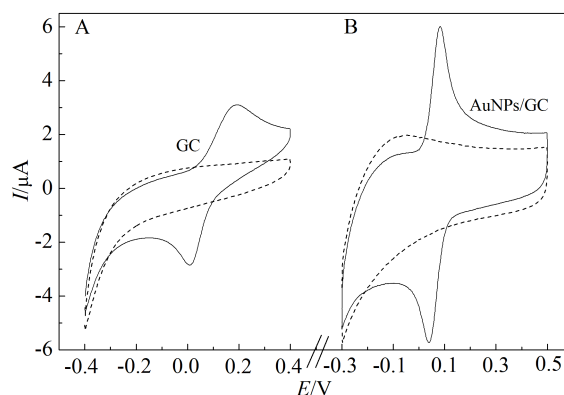


图 3 GCE(A) 和 AuNPs/GCE(B) 在含 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH 7.5) 中 (虚线) 和加入 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ 后 (实线) 的循环伏安曲线, 扫速: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 3 CVs at GCE (A) and AuNPs/GCE (B) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS containing $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ *p*-hydroxyphenylboronic acid with 0 (dashed line) and $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ (solid line) at the scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

略有增加, 这是由于电极表面形成的膜层过厚而导致传质过程受到阻碍; 当 AuNPs 溶胶用量超过 $10 \mu\text{L}$ 时, 修饰电极稳定性变差, 可能是由于修饰膜过厚, 容易脱落. 因此, 为使制备的 AuNPs 修饰电极具有高的催化活性和好的稳定性, 选择 AuNPs 溶胶用量为 $5 \mu\text{L}$.

2.4 扫速的影响

图 4A 是 AuNPs/GCE 在含 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$ 和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 PBS 中不同扫速下的循环伏安图. 在 $10 \sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速范围内, 对羟基苯酚的氧化还原峰电流与扫速的平方根成正比 (图 4B), 说明电极过程是受扩散控制的.

2.5 pH 的影响

在含 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的不同 pH 的 PBS 中, AuNPs/GCE 对 H_2O_2 氧化对羟基苯硼酸的反应产物对羟基苯酚都有响应, 并且随着 pH 的增大, 其氧化峰电流也增大, 如图 5 所示, 这与文献^[12]报道的碱性条件有利于 H_2O_2 氧化对羟基苯硼酸产生酚类物质是一致的. 同时, 对羟基苯酚的氧化反应是一个脱质子过程, 在较高 pH 条件下, 脱质子过程更容易, 氧化还原反应更容易发生. 对羟基苯酚的氧化峰电位随 pH 增大明显负移, 图 5 插图是 E_p 与 pH 的线性图, 斜率为 $-50.97 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$, 与能斯特方程斜率 $-59.2 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ 接近, 可以确定该

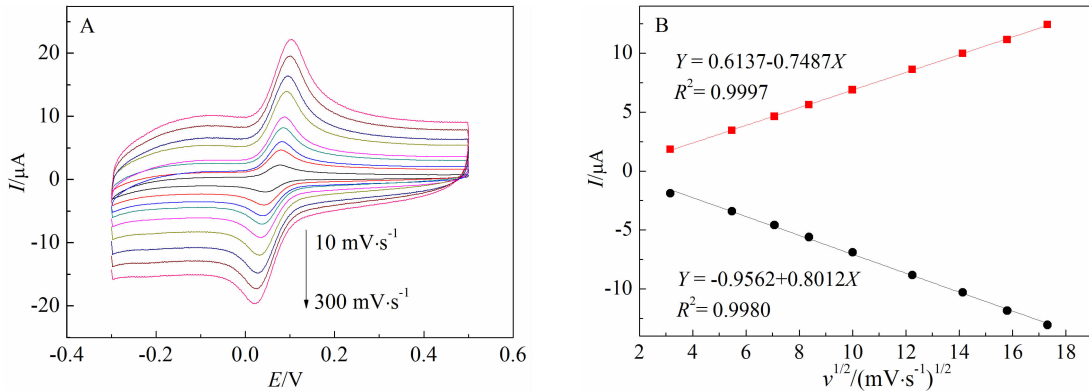


图 4 A. AuNPs/GCE 在含 0.1 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 和 1.0 mmol·L⁻¹ 对羟基苯硼酸的 PBS(pH 7.5) 中不同扫速下的循环伏安曲线 (从内到外, 扫速为 10、30、50、70、100、150、200、250、300 mV·s⁻¹); B. 氧化还原峰电流与扫速平方根的线性关系
Fig. 4 A. CVs at AuNPs/GCE in 0.1 mol·L⁻¹ PBS containing 0.1 mmol·L⁻¹ H₂O₂ and 1.0 mmol·L⁻¹ *p*-hydroxyphenylboronic acid at different scan rates; B. Relationship of *i*_p vs. *v*^{1/2}

电极过程是一个等电子等质子过程. 实验中在检测 H₂O₂ 时, 选择 0.1 mol·L⁻¹ pH 7.5 的 PBS 作为支持电解质.

2.6 电化学检测 H₂O₂

向含 1.0 mmol·L⁻¹ 对羟基苯硼酸的 PBS 中加入不同浓度的 H₂O₂, AuNPs/GCE 的差分脉冲伏安曲线如图 6 所示. 可以看出, 随着 H₂O₂ 浓度的增大, 对羟基苯酚的氧化峰电流也不断增加, 其氧化峰电流与 H₂O₂ 的浓度在 1.0 ~ 100 μmol·L⁻¹ 和 0.1 ~ 1.0 mmol·L⁻¹ 范围内呈良好的线性关系, 线性回归

方程分别为 $I(\mu\text{A}) = 0.02801 + 0.06374c(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 和 $I(\mu\text{A}) = 5.5725 + 0.02388c(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$, 相关系数分别为 0.995 和 0.985 ($n = 5$). 检测限为 0.5 μmol·L⁻¹ (图 6), 这一数值低于基于过氧化物酶的 H₂O₂ 传感器^[18-19] 以及在 DNA 功能化多壁碳纳米管复合材料修饰的 GCE 的检测限^[20]. 将 AuNPs 修饰于电极表面, 一方面可能会催化 H₂O₂ 氧化芳基硼酸产生更多的酚类物质, 另一方面对硼酸氧化的产物也有较高的电催化能力, 使得该检测方法具有了宽的线性范围和高的检测灵敏度. 更重要的是, 这种检测 H₂O₂ 的方法避免了基于过氧化物酶或电子转

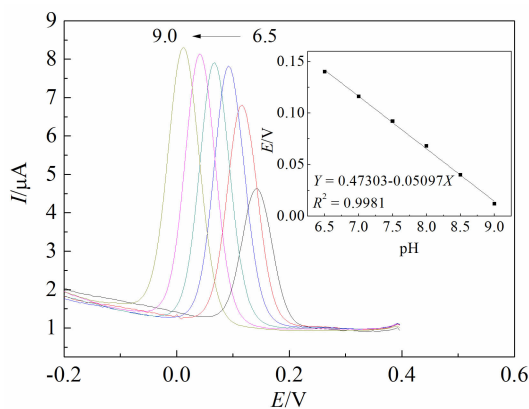


图 5 AuNPs/GCE 在含 0.1 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 和 1.0 mmol·L⁻¹ 对羟基苯硼酸的 PBS(pH 7.5) 中的差分脉冲伏安曲线 (内插图为氧化电位与 pH 值的线性关系)
Fig. 5 Effect of pH on DPVs of AuNPs/GCE in 0.1 mol·L⁻¹ PBS containing 0.1 mmol·L⁻¹ H₂O₂ and 1.0 mmol·L⁻¹ *p*-hydroxyphenylboronic acid (the inset shows the linear relationship between peak potential and pH)

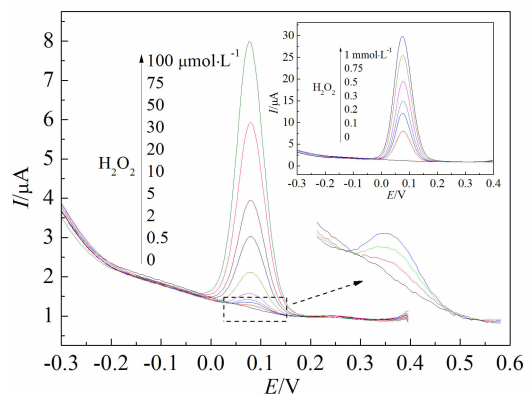


图 6 AuNPs/GCE 对低浓度和高浓度 (插图) H₂O₂ 响应的差分脉冲伏安曲线
Fig. 6 DPVs at AuNPs/GCE in 0.1 mol·L⁻¹ PBS containing H₂O₂ of different concentrations and 1.0 mmol·L⁻¹ *p*-hydroxyphenylboronic acid (the inset shows DPVs at high concentrations in a range of 0~1.0 mmol·L⁻¹)

移媒介体的 H_2O_2 传感器中存在的酶失活和媒介体泄漏的问题,同时可以进一步在电极表面固定酶,间接检测一些与酶发生反应产生 H_2O_2 的底物等.

2.7 重现性和稳定性

AuNPs/GCE 在 H_2O_2 浓度的线性范围内具有较好的重现性. 用同一支修饰电极平行测定 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 各 10 次, 电流响应值的相对标准偏差(RSD)分别为 1.3%和 2.4%. 以相同条件下制备的 5 支电极测定 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 , 电流响应值的 RSD 为 6.9%, 说明电极具有较好的制备重现性. 该电极保存两周后, 检测 H_2O_2 , 其响应电流仍为最初响应电流的 95%以上, 表明该电极具有良好的稳定性.

2.8 干扰实验

在含 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 PBS 中, 研究了 AA 和 UA 对 H_2O_2 检测的影响. AA 和 UA 在 AuNPs/GCE 上氧化峰电位分别为 0.25 V 和 0.31 V, 与对羟基苯酚的峰电位相比, 相差 170 mV 和 230 mV. 同时, 无论 AA 和 UA 存在与否, 对羟基苯酚的峰电流均无明显变化. 这些实验结果表明本方法对 H_2O_2 的检测具有良好的选择性, AA 和 UA 的存在对检测无干扰.

2.9 样品分析

用上述方法测定消毒液中 H_2O_2 的含量. 将 H_2O_2 消毒液以 1:5000 的比例稀释到含 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 PBS 中, 实际样品平行测定 5 次, 根据检出量分别加入标准溶液来测定加标回收率. 检测到实际样品中 H_2O_2 的浓度范围为 2.7~3.4%, RSD 为 1.8%, 与消毒液的标记含量(3%)基本一致. 将浓度分别为 $50.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液加入实际样品中, 测得平均回收率在 95.0%~106.1%($n=3$)之间. 本检测方法与传统的高锰酸钾滴定法相比, 检测 H_2O_2 的结果基本一致. 由此可见, 本方法准确度高、稳定性好, 适用于实际样品中 H_2O_2 含量的测定.

3 结 论

本文以对羟基苯硼酸为前驱体, 利用 H_2O_2 将对羟基苯硼酸定量氧化为对羟基苯酚, 以反应产物对羟基苯酚为电化学探针, 在 AuNPs/GCE 上对 H_2O_2 进行了电化学检测. 在含 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对羟基苯硼酸的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 7.5 PBS 中, H_2O_2 浓度在 $1.0\sim 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1\sim 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好的线性关系, 检测限为 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 其重

现性、稳定性和选择性良好, 且操作简单、速度快、价格低廉, 有望实现实际样品中 H_2O_2 含量的测定.

参考文献(References):

- [1] Silva R A B, Montes R H O, Richter E M, et al. Rapid and selective determination of hydrogen peroxide residues in milk by batch injection analysis with amperometric detection[J]. Food Chemistry, 2012, 133(1): 200-204.
- [2] Welch C M, Banks C E, Simm A O, et al. Silver nanoparticle assemblies supported on glassy-carbon electrodes for the electro-analytical detection of hydrogen peroxide[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 382 (1): 12-21.
- [3] Gao F X(高凤仙), Yuan R(袁若), Chai Y Q(柴雅琴), et al. Hydrogen peroxide biosensor based on poly(thionine) and Au colloid[J]. Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2007, 26(1): 81-84.
- [4] Li Y J, Huang F Y, Luo Z X, et al. A new hydrogen peroxide biosensor based on synergy of Au@Au₂S₂O₃ core-shell nanomaterials and multi-walled carbon nanotubes towards hemoglobin[J]. Electrochimica Acta, 2012, 74: 280-286.
- [5] Mao S X, Long Y M, Li W F, et al. Core-shell structured Ag@C for direct electrochemistry and hydrogen peroxide biosensor applications[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013, 48: 258-262.
- [6] Tangkuaram T, Ponchio C, Kangkasomboon T, et al. Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor onscreen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 22: 2071-2080.
- [7] Li L(李理), Lu H M(卢红梅), Deng Liu(邓留). H_2O_2 Electrochemistry biosensor based on graphene and gold nanorods composites[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2013, 41(5): 719-724.
- [8] Miao Y E, He S X, Zhong Y L, et al. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag/SnO₂ composite nanotubes by electrospinning[J]. Electrochimica Acta, 2013, 99: 117-123.
- [9] Sun X L, Guo S J, Liu Y, et al. Dumbbell-like PtPd-Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced electrochemical detection of H_2O_2 [J]. Nano Letters, 2012, 12(9): 4859-4866.
- [10] Huang J S, Wang D W, Hou H Q, et al. Electrospun palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers and their electrocatalytic activities towards hydrogen peroxide and NADH[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(3): 441-448.
- [11] Palanisamy S, Chen S M, Sarawathi R. A novel nonenzymic

- matic hydrogen peroxide sensor based on reduced graphene oxide/ZnO composite modified electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 166-167: 372-377.
- [12] Gogoi A, Bora U. An iodine-promoted, mild and efficient method for the synthesis of phenols from arylboronic acids[J]. *Synlett*, 2012, 23(7): 1079-1081.
- [13] Ci S Q(次素琴), Zhan L(战磊), Zou J P(邹建平), et al. Electrocatalytic activity and detection of dihydroxybenzenes on porous carbon loading polymerized phthalocyanatocobalt modified electrode[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2013, 41(8): 1238-1242.
- [14] Debdeep M, Rajeev G, Ravi G, et al. Calix[4]arene functionalized gold nanoparticles: Application in colorimetric and electrochemical sensing of cobalt ion in organic and aqueous medium[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 191: 757-764.
- [15] Singh S, Jain D V S, Singla M L. Sol-gel based composite of gold nanoparticles as matrix for tyrosinase for amperometric catechol biosensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 182: 161-169.
- [16] Grabar K C, Freeman R G, Hommer M B, et al. Preparation and characterization of Au colloid monolayers[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(4): 735-743.
- [17] Chowdhury A D, Mobin S M, Mukherjee S. [Pd(L)Cl₂]-catalyzed selective hydroxylation of arylboronic acids to phenols[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 21: 3232-3239.
- [18] Wu P(吴萍), Cai C X(蔡称心). Horseradish peroxidase-attapulgite clay nanocomposites: Fabrication and application to sensing the extracellular H₂O₂ released from cells[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2014, 20(3): 260-265.
- [19] Jia J B, Wang B Q, Wu A G, et al. A method to construct a third-generation horseradish peroxidase biosensor: Self-assembling gold nanoparticles to three-dimensional sol-gel network[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(9): 2217-2223.
- [20] Fan L L(范丽丽), Wu L N(武丽娜), Qu Z Y(屈志宇), et al. Preparation of Pt/DNA-MWCNTs/GC electrode and its electrocatalytic activity toward H₂O₂ reduction[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2014, 20(5): 459-464.

Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide at AuNPs Modified Electrode Using *p*-Hydroxyphenylboronic Acid as a Precursor

WANG Chun-yan^{1,2*}, LIU Xiao-qi¹, QI Ying-xin¹

(1. Institute of Food Engineering, Jilin Engineering Normal University, Changchun 130052, China;

2. State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: We developed a new method for electrochemical detection of hydrogen peroxide (H₂O₂) based on boronate oxidation of *p*-hydroxyphenylboronic acid. This method using *p*-aminophenol which is produced from the reaction of H₂O₂ and *p*-aminophenylboronic acid as a well electrochemical probe, combined with a gold nanoparticles (AuNPs) modified electrode for an indirect detection of H₂O₂. Because of the large surface area and enhanced electrocatalytic behavior by the AuNPs modified electrode, the detection sensitivity was improved. The method could detect H₂O₂ in the concentration range of 1.0 ~ 100 μmol·L⁻¹ and 0.1 ~ 1.0 mmol·L⁻¹ in 0.1 mol·L⁻¹ pH 7.5 PBS containing 1.0 mmol·L⁻¹ *p*-hydroxyphenylboronic acid. The low detection limit was 0.5 μmol·L⁻¹. The proposed method had good selectivity and stability. Moreover, the method was quick, simple and cheap, which has potential application in real samples analysis.

Key words: *p*-hydroxyphenylboronic acid; hydrogen peroxide; gold nanoparticles; electrochemical detection