

碳纸负载碳酸氢镍纳米颗粒的无酶葡萄糖电化学传感器

李恳恳 王松磊* 罗瑞明 马亮 刘丽 魏培媛 张也

(宁夏大学食品与葡萄酒学院, 银川 750021)

摘要: 通过一步水热法在碳纸上原位生长碳酸氢镍纳米颗粒, 利用粉末X射线衍射和扫描电子显微镜对材料的结构及形貌进行表征, 发现碳纸上负载纯相 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ 时具有较多的催化活性位点, 利于葡萄糖的催化氧化反应进行。循环伏安法和时间-电流响应曲线表明该电极的检测限为 $0.98 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 线性范围为 $2.95\sim 1.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 灵敏度为 $935 \mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 同时具有优异的选择性及稳定性。此外, 该传感器能够实现对乳制品中葡萄糖的快速检测。这些结果表明, 过渡金属和导电基底的协同作用会增强复合材料整体的导电性能和催化性能。

关键词: 无酶传感器; 碳纸; 碳酸氢镍; 循环伏安法; 葡萄糖

中图分类号: O657.1; TP212.2; TS252.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)11-2002-09

DOI: 10.11862/CJIC.2021.239

Nickel Bicarbonate Nanoparticles Loaded on Carbon Paper for Enzyme-Free Glucose Electrochemical Sensor

LI Ken-Ken WANG Song-Lei* LUO Rui-Ming MA Liang LIU Li WEI Pei-Yuan ZHANG Ye

(College of Food and Wine, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Nickel bicarbonate nanoparticles were grown *in situ* on carbon paper by one-step hydrothermal method. Powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to characterize the structure and morphology of the material. It was found that when pure phase $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ was loaded on carbon paper, it could provide more catalytically active sites which is beneficial to electron transport and catalytic reaction. Cyclic voltammetry and time-current response curves showed that the detection limit of the electrode was $0.98 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the linear range was $2.95\sim 1.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the sensitivity was $935 \mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. At the same time, it also exhibited excellent specificity and stability. In addition, the sensor can realize the rapid detection of glucose in dairy products. These results show that the synergistic effect of transition metal and conductive substrate can enhance the overall conductivity and catalytic performance of the composite material.

Keywords: enzyme-free sensor; carbon paper; nickel bicarbonate; cyclic voltammetry; glucose

0 引言

作为在人体内被直接吸收利用的单糖, 葡萄糖是人体新陈代谢的重要物质, 但对于婴幼儿来讲, 长期食用含糖食品会导致肥胖症、食欲降低及龋齿等健康问题^[1]。由于国内不少厂家为提升奶制品的

口感而使用葡萄糖进行掺杂, 因此对奶制品中葡萄糖的检测十分必要。目前葡萄糖的检测方法主要有比色法^[2]、气相色谱法^[3]、荧光检测法^[4]和电化学传感器法^[5]等, 其中比色法和气相色谱法在检测时不仅非常耗时, 且样品预处理过程烦琐^[6-7], 而荧光检测法易受到其他物质的干扰^[8]。近年来, 电化学传

收稿日期: 2021-04-26。收修改稿日期: 2021-08-30。

国家自然科学基金(No.31660484)和宁夏回族自治区重点研发计划项目(No.2019BEH03002)资助。

*通信联系人。E-mail: wangsonglei163@126.com

感器法由于具有优异的灵敏度、快速的响应时间和良好的稳定性等优点被人们认为是检测葡萄糖的重要方法之一^[9-10]。目前用于葡萄糖检测的传感器以酶类传感器为主^[11-12],虽然该类传感器对葡萄糖的选择性极高,但其进一步的应用因为高成本及天然酶的不稳定性而遇到了重重阻碍^[13-14]。

为解决这些问题,无酶葡萄糖电化学传感器因具有长期稳定性及可重复性等优点引起人们的极大关注^[15],但是无酶葡萄糖传感器技术的发展受到阳极材料制备过程复杂及电极的电化学活性界面难控制的影响^[16-17]。近年来,学者们发现过渡金属的纳米材料是制备葡萄糖电化学传感器最合适的材料之一^[18-19]。据报道,镍基材料通过氧化还原对 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的相互转化进行电催化循环,因此基于镍的葡萄糖传感器比其他过渡金属基传感器展现出更高的灵敏度^[20-21]。Wang等^[22]的研究表明, Ni^{3+} 与 Ni^{2+} 的比例增加会使电极具有更高的电催化活性,但是其在富氧环境下耐久性不足的缺点限制了在实际中的应用。自支撑电极是目前一种新型的电极类型,该类电极较化学修饰电极相比具有更高的稳定性和催化活性^[23],而导电性基底碳纸具有三维结构和良好的稳定性^[24],是制备自支撑电极的最佳选择材料。

针对葡萄糖无酶传感器快速检测需求,我们采用一步水热法制备基于碳纸负载的过渡金属碳酸盐材料自支撑电极,构建出无酶葡萄糖电化学传感器,该传感器具有快速的响应时间和较高的灵敏度,可以实现对乳制品中葡萄糖的有效检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用仪器包括:CHI-660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、TGL-16M型高速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司)、FCH-202型数显加热磁力搅拌器(弗鲁克有限公司)、Smart Lab X射线衍射仪(日本理学株式会社)、SU4800场发射扫描电子显微镜(日本日立公司)。

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素、丙酮、无水乙醇、乙二醇和葡萄糖购自国药集团化学试剂有限公司。 NaCl 、 NaOH 、抗坏血酸(AA)、乳糖(Lac)、L-半胱氨酸(L-Cys)和果糖(Fru)购自上海瑞恩有限公司。碳纸购自苏州晟尔诺科技有限公司。乳制品样品均购自某超市。所用试剂均为分析纯,所用水为去离子水。

1.2 实验过程

1.2.1 碳纸预处理

将碳纸的尺寸裁剪为 $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的大小,依次用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗10 min,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内干燥8 h,冷却至室温后备用。

1.2.2 碳纸负载镍基材料电极的制备

采用简便的一步水热法制备。首先称取4 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和15 mmol尿素于烧杯中,加入由1.5 mL超纯水和13.5 mL乙二醇配成的水热反应液,随后将混合溶液持续搅拌20 min使其混合均匀。配制好的前驱体溶液转移至水热反应釜中,将上一步处理好的碳纸倚靠于反应釜的聚四氟乙烯内胆中,密封后放入 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中连续反应6 h,反应结束后自然冷却至室温。随后将碳纸取出,依次用无水乙醇和超纯水各洗涤数次至无颗粒脱落,反应釜内剩余溶液中的沉淀经离心干燥后用于后续表征。最后将制备的工作电极置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内干燥8 h,即得到生长于碳纸上的 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ 纳米颗粒(NPs),记为 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP。

1.2.3 材料表征

采用粉末X射线衍射(XRD)对样品进行物相分析。测试条件:工作电压45 kV、电流200 mA、Cu靶 $K\alpha$ 辐射源、波长 0.154 nm 、扫描范围 $5^\circ \sim 85^\circ$ 。样品的形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行分析,加速电压15 kV。

1.2.4 乳制品样品的制备

乳制品样品的制备参考GB/T 5009.8-2016^[25]中的样品处理过程并进行了改进,具体过程如下:

固体样品的制备:称取粉碎后的试样5 g于100 mL容量瓶中,加水50 mL溶解并缓慢加入乙酸锌溶液和亚铁氰化钾溶液各5 mL,定容至刻度,超声30 min后用干燥滤纸过滤,滤液用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后即得到处理好的样品。

液体样品的制备:取试样200 mL于旋转蒸发仪中进行除水处理,随后取试样2 g于50 mL容量瓶中,定容至刻度,充分摇匀后用干燥滤纸过滤,滤液用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后即得到处理好的样品。

1.2.5 电化学性能测试

使用CHI-660E型电化学工作站在室温下进行所有的电化学测试,采用常规的三电极体系,以多用铂片电极夹将制备好的 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP固定作为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)

为参比电极。所用的电化学测试方法主要包括循环伏安(CV)法和时间-电流响应法,支持电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,扫描电位窗口范围为 $0 \sim 0.7 \text{ V}$ (vs SCE),扫描速率(v)为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此外,在所有测试中的工作电极几何面积控制在 0.25 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌表征

以 SEM 观察样品的微观形貌特征,结果如图 1

所示。图 1a 为碳纸基底的 SEM 图,可看出碳纸基底由直径约为 $10 \mu\text{m}$ 的碳纤维构成,其表面光滑且沟槽略浅。图 1b、1c 为 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 的低倍 SEM 图像,可看出在碳纤维上均匀生长出 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs 并形成致密的结构,有利于电催化氧化时对葡萄糖分子的吸附。图 1d 的高倍 SEM 图像清晰地展示出 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ 呈现多面体结构,其分散性一般且呈聚集状态,粒径约为 50 nm ,紧密相连,在增加了表面积的同时提供了更多的催化活性位点。

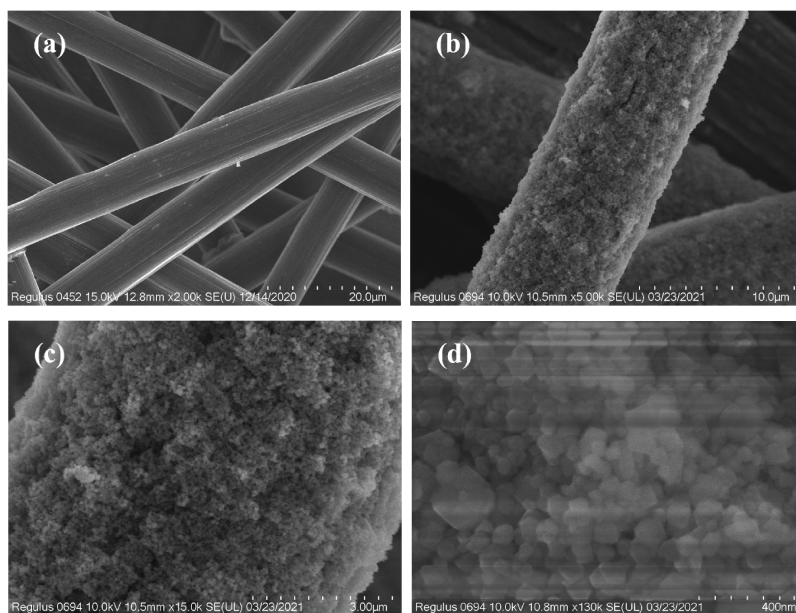


图 1 (a) 裸碳纸和(b~d) $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of (a) bare carbon paper and (b-d) $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP

XRD 能够对材料的组成、晶体结构和结晶度等进行解释说明。 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 的 XRD 图如图 2

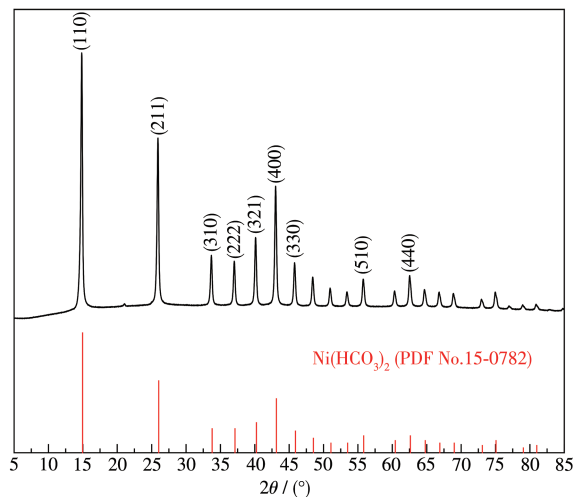


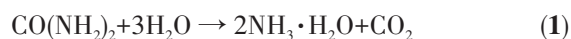
图 2 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 的 XRD 图

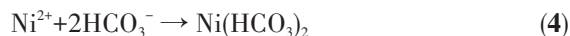
Fig.2 XRD pattern of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP

所示。从图中可以看出衍射峰分别位于 $2\theta = 14.8^\circ$ 、 25.9° 、 33.6° 、 37.0° 、 40.1° 、 43.0° 、 45.7° 、 55.7° 和 62.5° 处,与 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ 标准卡片(PDF No. 15-0782)基本吻合,分别对应 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ 的 (110)、(211)、(310)、(222)、(321)、(400)、(330)、(510) 和 (440) 晶面,说明所制备的材料为 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ 晶体,其峰型尖锐则表明结晶性能良好。另外,图中没有杂相衍射峰,说明在水热反应的高温高压环境下,尿素完全分解并与镍源反应生成的产物晶型单一、纯度较高。

2.2 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs 的合成及检测原理

$\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs 通过一步水热法合成,其在水热过程中的形成机理可推断(图 3)为尿素在水热过程中会分解为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CO_2 ,这 2 种物质会慢慢水合形成 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 离子, Ni^{2+} 与 HCO_3^- 反应生成 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ 。具体的反应式如下:





在含葡萄糖的碱性溶液中,电极表面的 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs与溶液中 OH^- 结合生成 NiOOH ,含有高价镍的 NiOOH 将葡萄糖氧化成葡萄糖酸内酯,导致加入葡萄糖之后的氧化峰电流密度增大,同时生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 又与 OH^- 结合生成 NiOOH ,保证了催化氧化反应的不间断进行。电极表面发生的可能电化学反应如图3所示。

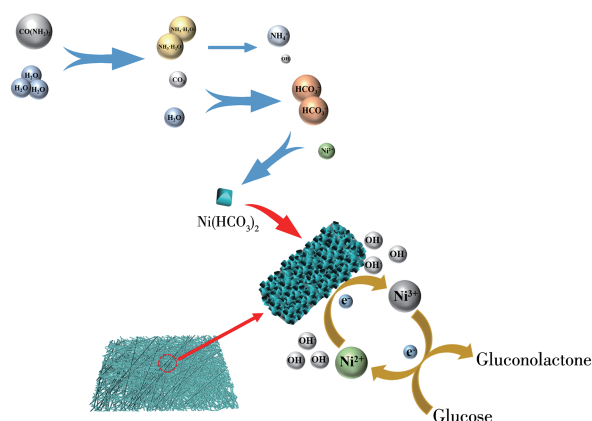


图3 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs水热过程形成机理及其对葡萄糖的传感原理

Fig.3 Formation mechanism in hydrothermal process and sensing principle for glucose of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs

2.3 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 自支撑电极对葡萄糖的传感性能

2.3.1 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 对葡萄糖的 CV 研究

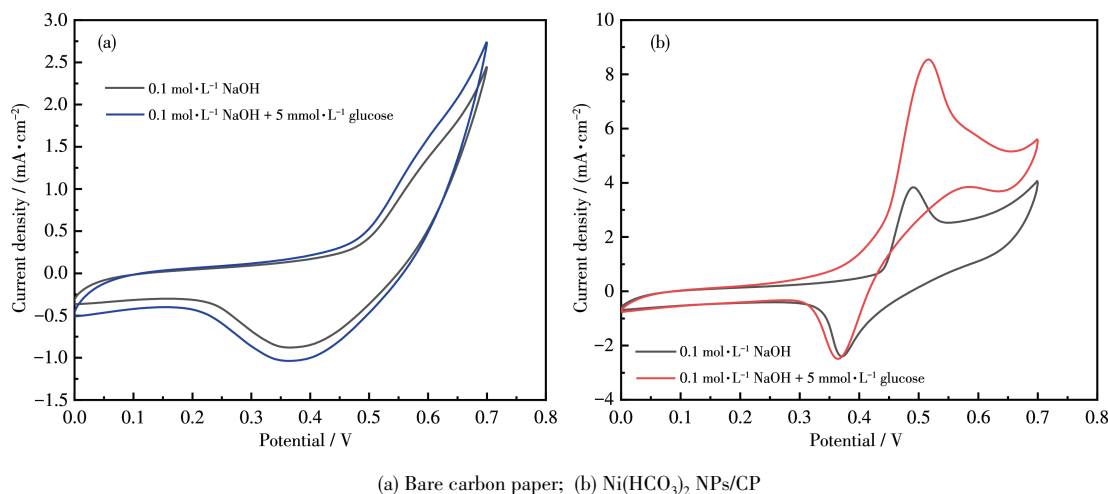


图4 样品在无葡萄糖和含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液中的CV曲线

Fig.4 CV curves of the samples in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution without glucose and containing $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose

采用循环伏安法来评估 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP的电催化性能。图4a展示了裸碳纸在含 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液中的电化学行为,裸碳纸在NaOH溶液中含有/不含有葡萄糖时均没有明显的氧化还原峰出现,说明裸碳纸在葡萄糖电化学氧化过程中表现相对不活跃,不能将其直接应用于对葡萄糖的检测。图4b表明当其表面负载 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs时,可观察到一对明显的氧化还原峰,同时峰值电流的显著增大则说明 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs对葡萄糖具有良好的电化学响应。制备的 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP展现的优异电化学性能可归功于以下几个方面:第一,过渡金属碳酸盐与导电材料能够产生协同作用提高其导电性,同时还能稳定活性物质结构,此外,碳纸能够有效抑制晶体的过度生长从而获得尺寸为纳米级别的过渡金属碳酸盐颗粒;第二, $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP的纳米结构提供了更大的比表面积和更多的活性位点,利于催化氧化反应的进行;第三, NiOOH 与葡萄糖反应生成的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 可在电极表面再次反应转变为 NiOOH ,因此 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ 修饰电极检测葡萄糖时氧化峰电流增大。

为研究 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP的电催化动力学控制过程^[26],记录其在 $10 \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 不同扫描速率下的CV曲线,结果如图5a所示。图中显示随着扫描速率的增加,峰值电流不断增大,阳极峰电位正向偏移,阴极峰电位负向偏移,这是因为当电极表面发生氧化还原反应时,电化学反应和电解质扩散相互制约,当扫描速率过快时电化学反应发生快,扩散速度相对较慢,限制了电化学反应,从而导致强极化作用,使电位出现偏移,表明在葡萄糖的电化学

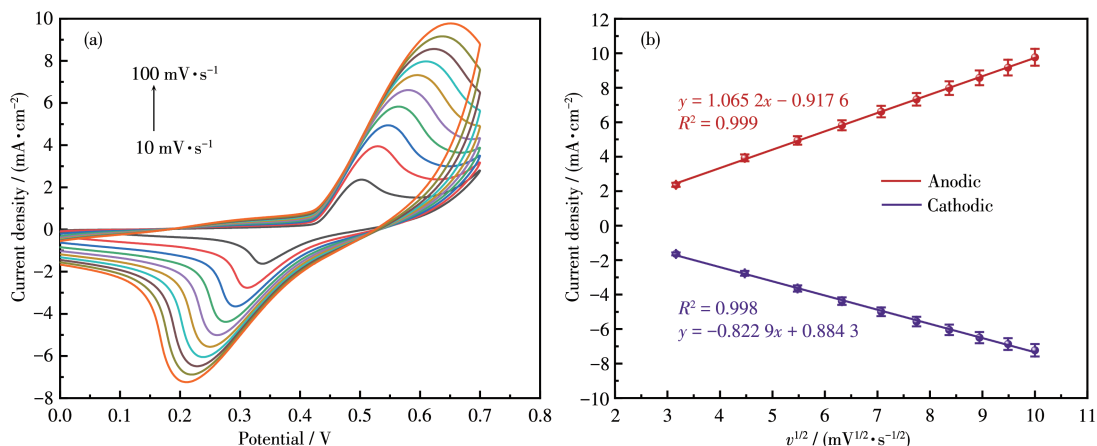


图5 (a) $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP在含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的不同扫速下的 CV 曲线;
(b) 峰值电流与扫速平方根的校准曲线

Fig.5 (a) CV curves of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution containing $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose at different scan rates;
(b) Calibration curve of peak current and square root of scan rate

氧化过程中存在着动力学限制^[27]。图 5b 表明峰值电流与扫描速率的平方根成良好的线性关系,氧化峰电流线性方程为 $y = 1.065 2x - 0.917 6$ ($R^2 = 0.999$),还原峰电流线性方程为 $y = -0.822 9x + 0.884 3$ ($R^2 = 0.998$),说明 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 上的葡萄糖电化学氧化过程是一个典型的扩散控制过程^[28]。

2.3.2 电解质溶液 pH 值的优化

NiOOH 在葡萄糖电化学催化氧化过程中起关键作用,而 OH^- 则参与生成 NiOOH ,为此研究了 pH 值对 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 电催化氧化葡萄糖的影响。图 6a 展示了在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖中 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 的电流响应强度与 pH 值的关系,可明显看到随

pH 值的增加,氧化峰向低电势方向移动,还原峰向高电势方向移动。图 6b 揭示了阳极峰值电势与 pH 值之间的线性关系,回归方程为 $y = -0.109x + 1.913$ ($R^2 = 0.996$)。在典型的 Nernst 过程中,转移的质子数与电子数相等,斜率为 $-0.059 \text{ V}^{[19,29]}$ 。但是,此修饰电极的斜率为 -0.109 V ,表明在葡萄糖的电化学氧化过程中转移的质子数与电子数之间存在差异,即表明在电催化氧化葡萄糖过程中, $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 表面同时发生多个电化学反应,也进一步验证了上述电催化机理。当 $\text{pH} > 13$ 时,峰值电流的突然增大表明有大量的氧气逸出,发生析氧反应,因此所有的电化学测试均在 $\text{pH} = 13$ 下进行。

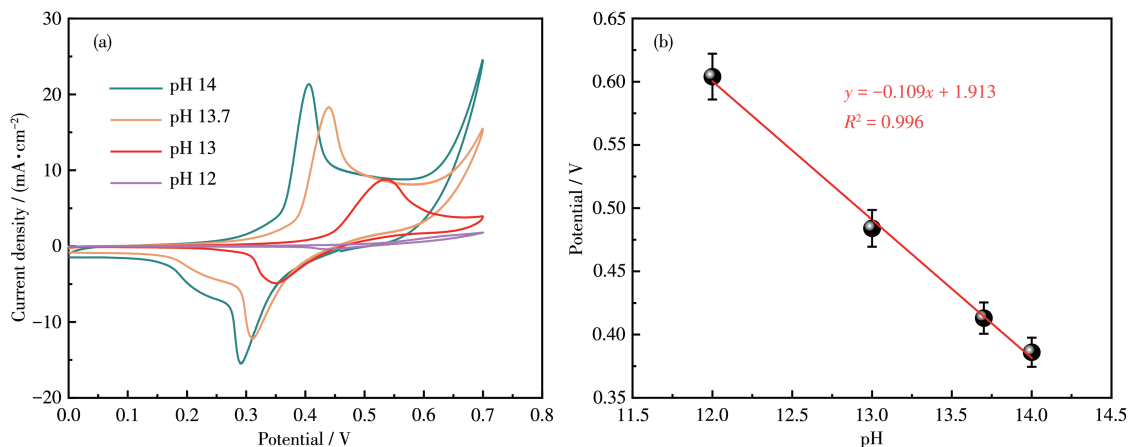


图6 (a) $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP在含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖的不同 pH 值 NaOH 溶液中的 CV 曲线;
(b) $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 的 CV 曲线的阳极电位与 pH 值之间的线性关系

Fig.6 (a) CV curves of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP in NaOH solutions containing $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose at different pH values;
(b) Linear relationship between anode potential of CV curve of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP and pH value

2.3.3 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP对葡萄糖的电流响应

采用时间-电流响应曲线评估所制传感器对葡萄糖检测的灵敏度和线性范围。首先考察了外加电位的影响,每间隔 100 s 连续添加葡萄糖对 0.45、0.50 和 0.55 V 三个电位进行测试,最终获得最佳电位,结果如图 7a 所示。可看出电流密度随所添葡萄糖浓度的增加而变化,与此同时,随着工作电位的增加,电流增量先增大后减小,0.50 V 时增量达到最大,因此选择 0.50 V 为最佳工作电位。

在最佳电位下,测定了 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 随葡萄糖浓度不断变化的时间-电流响应曲线(图 7b),图 7b 插图部分展示了葡萄糖在较低浓度范围内(2.95~8.45 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的测试结果。通过记录相邻浓度间稳态电流的阶跃时间,研究了 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 对葡萄糖的响应时间。如图 7c 所示,电流密度的阶跃只需 3.1 s,表明 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 对葡萄糖具有快速的响

应时间。图 7d 为葡萄糖浓度与电流密度之间的校正曲线,在葡萄糖浓度为 2.95~1.02 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,线性方程为 $y=0.9356x+0.0609$,相关系数 $R^2=0.996$,由拟合曲线计算出该传感器的检测灵敏度为 $935\ \mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外,根据方程 $\text{LOD}=3\sigma/k^{[30]}$ 可得检出限(LOD)为 $0.98\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(S/N=3)$ 。以上结果表明, $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 修饰电极对葡萄糖的检测具有良好的响应,与已报道的同类型传感器相比(表 1),表现出较高的灵敏度和较低的检出限,进一步表明该电极材料作为葡萄糖无酶传感器的优势。

2.3.4 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 修饰电极的稳定性能和抗干扰性能

在无酶葡萄糖传感器的实际应用中,其稳定性和抗干扰性能至关重要。为考察修饰电极对葡萄糖响应的稳定性,对 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 修饰电极进行 100 次循环扫描,结果表明随循环次数的增加,

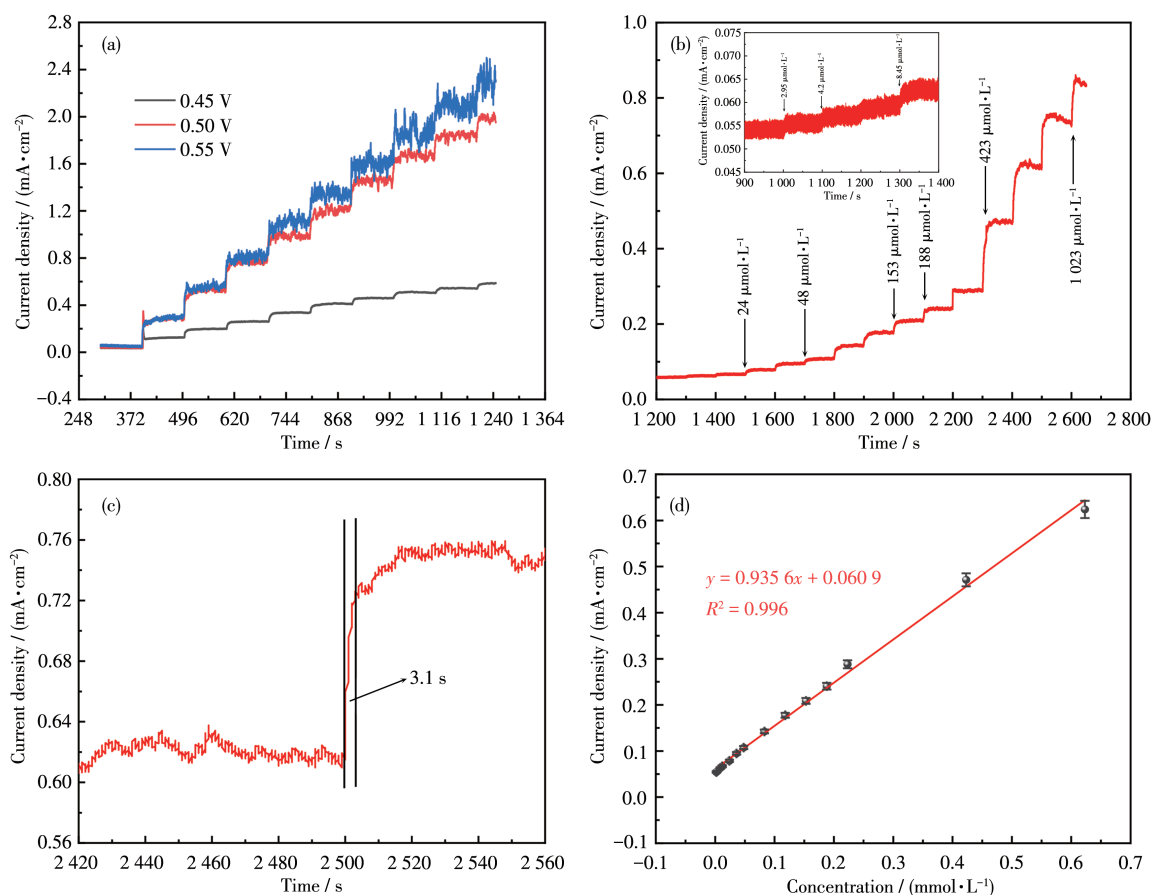


图 7 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 对葡萄糖的检测: (a) 在不同电位下的电流响应, (b) 在 0.50 V 下连续添加葡萄糖的电流响应 (插图: 900~1 400 s 范围), (c) 响应时间图, (d) 葡萄糖浓度与电流密度的线性关系

Fig.7 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP for glucose detection: (a) responses at different potentials, (b) current response of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP with continuous addition of glucose at 0.50 V (Inset: in the range of 900-1 400 s), (c) response time diagram, (d) linear relationship between glucose concentration and current density

表1 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP与已报道的葡萄糖检测电极的性能对比Table 1 Comparison of performance of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP and reported glucose detection electrode

Electrode	Linear range / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOD / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Sensitivity / ($\mu\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Ref.
$\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP	0.002 95-1.02	0.98	935	This work
CuO-CS/GCE	0.5-1	11	503.129	[31]
NiO/CNT/GCE	0.2-12	160	436.3	[32]
NiO-TiO ₂ /GCE	0.002-2	0.7	24.85	[33]
NiO/PANI/GCE	0-0.1	0.19	606.13	[34]
Ni-NiO-NCSs/GCE	0.002-0.6	0.31	219.19	[35]
Ni NPs/3D-PMG	0.002-0.22	1	373	[36]

电流逐渐趋于稳定,将第20次和第80次的CV曲线进行对比,结果如图8a所示,可清晰看出2次扫描的氧化峰峰电流分别为7.11和7.42 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,相对变化率为4.2%,而还原峰峰电流的相对变化率几乎为0,说明所制电极具有良好的稳定性能。对于不同批次电极的重现性及同一电极放置一段时间后的

稳定性,考察了7支传感器在相同条件下对葡萄糖的响应电流强度及同一传感器放置不同天数下对葡萄糖的响应电流强度,结果如图8b所示。可以看出7支不同传感器之间的电流强度值相差不大,通过计算得出相对标准偏差(RSD)为3.24%。此外,在相同的测试环境下,连续7 d考察该电极对等量葡萄糖的

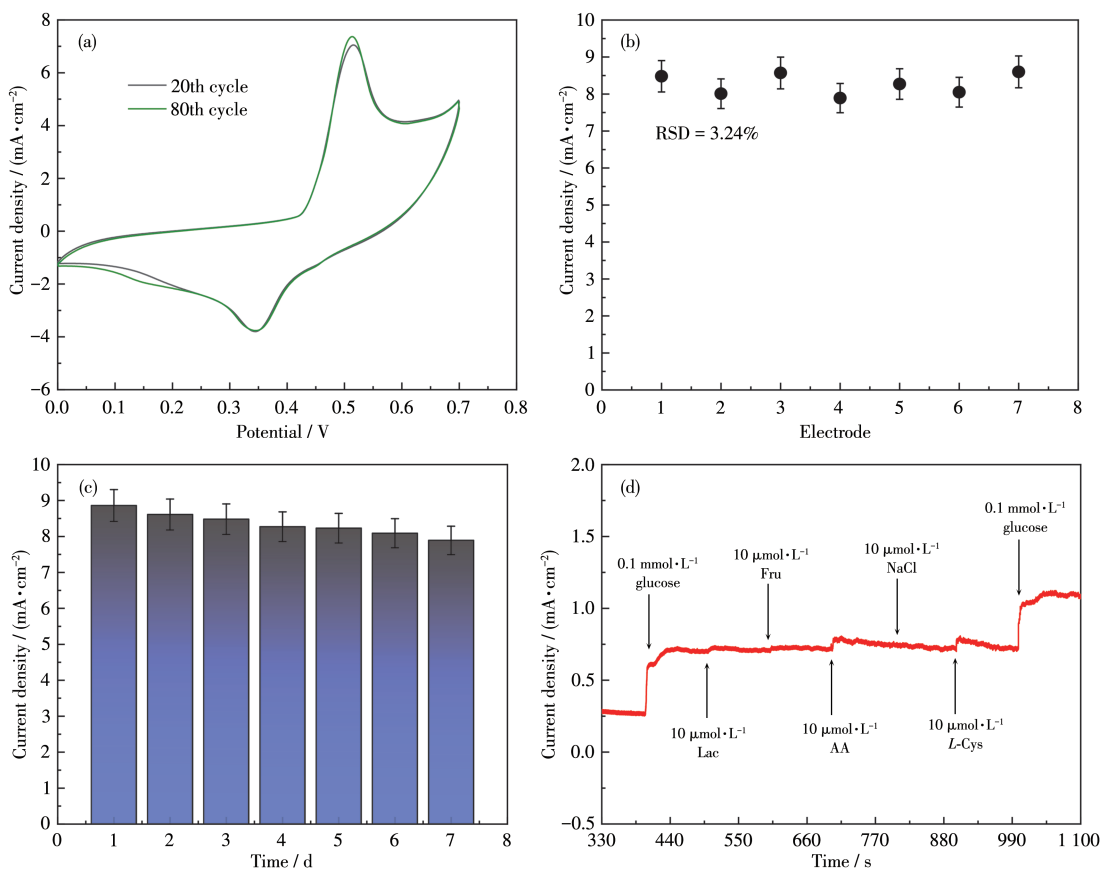


图8 (a) $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP在含有5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖的0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液中第20圈和第80圈的CV曲线;
(b)不同批次电极的重现性;(c)同一电极不同时间的稳定性;(d) $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP在0.5 V电压下对
0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖和0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 干扰物的电流响应

Fig.8 (a) CV curves of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP in 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution containing 5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose at the 20th and 80th cycle;
(b) Reproducibility of different batches of electrodes; (c) Stability of the same electrode at different times; (d) Current response
of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP to 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose and 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ interference at 0.5 V voltage

响应电流强度值,由图 8c 可看出 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 电极在储存 7 d 后响应电流强度值下降较小,相对于第 1 天仍保持约 89% 的响应电流强度。以上结果均表明 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 电极在无酶催化检测葡萄糖时具有较好的重现性和稳定性。通过时间-电流法对 Lac、Fru、AA、NaCl 和 *L*-Cys 等一些常见干扰物进行测试评估,结果如图 8d 所示。添加葡萄糖时获得明显的电流响应,而 Lac、Fru 和 NaCl 的电流响应非常微弱,AA 和 *L*-Cys 的电流响应仅为葡萄糖的 12%。由于在奶制品样品中 AA 和 *L*-Cys 的添加量远低于葡萄糖的含量,因此其对电极的影响可忽略不计,当再次添加葡萄糖时仍能观察到较强的电流响应。因此

基于 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 所构建的无酶葡萄糖传感器具有良好的专一性以及一定的抗干扰性能。

2.3.5 奶制品样品分析

通过对奶制品样品的加标回收来评估所制电极的性能。样品的初始浓度值由 GB/T 5009.8-2016^[25]中的高效液相色谱法获得。然后用 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 工作电极对 3 个奶制品样品的葡萄糖含量进行测定,每个样品测量 3 次,结果如表 2 所示。检测结果表明 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 工作电极检测到的样品中葡萄糖浓度加标回收率在 99%~101% 之间,证明了用该修饰电极所制备的葡萄糖无酶传感器在实际应用中的可行性。

表 2 部分奶制品样品的检测结果

Table 2 Detection results for some dairy product samples

Sample	Initial concentration / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)		Added / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Determined / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery / %
	HPLC	Sensor			
Cheese sticks	0.052 6	0.052 8	0.02	0.072 7	99
Yogurt drinks	0.041 9	0.041 9	0.02	0.062 1	101
Milk powder	0.021 3	0.021 6	0.02	0.041 9	101

3 结 论

以导电碳纸作为基底采用一步水热法原位合成碳酸氢镍纳米颗粒,制备出 $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs/CP 工作电极构建无酶葡萄糖电化学传感器。电化学测试表明该电极对葡萄糖表现出优异的催化性能, $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ NPs 大大提高了复合材料的导电性,并为催化反应提供更多的反应位点。该传感器具有高灵敏度和低检出限,同时还具有优异的稳定性和抗干扰能力,在奶制品样品检测中应用良好。

参考文献:

- [1] 吴建,刘燕德,李斌,胡军. 基于太赫兹光谱的奶粉中葡萄糖及蔗糖定性定量检测方法. 光谱学与光谱分析, **2019**,**39**(8):2568-2573
WU J, LIU Y D, LI B, HU J. Qualitative and Quantitative Detection of Glucose and Sucrose in Milk Powder Based on Terahertz Spectroscopy. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, **2019**,**39**(8):2568-2573
- [2] Liu S, Tian J Q, Wang L, Luo Y L, Sun X P. A General Strategy for the Production of Photoluminescent Carbon Nitride Dots from Organic Amines and Their Application as Novel Peroxidase-like Catalysts for Colorimetric Detection of H_2O_2 and Glucose. *RSC Adv.*, **2012**,**2**(2):411-413
- [3] Larsen T. Fluorometric Determination of Free Glucose and Glucose 6-Phosphate in Cows' Milk and Other Opaque Matrices. *Food Chem.*, **2015**,**166**:283-286

- [4] Xie W Q, Gong Y X, Yu K X. Rapid Quantitative Detection of Glucose Content in Glucose Injection by Reaction Headspace Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A*, **2017**,**1520**:143-146
- [5] Parashuram L, Sreenivasa S, Akshatha S, Udayakumar V, Kumar S S. A Non-enzymatic Electrochemical Sensor Based on ZrO_2 : Cu(I) Nanosphere Modified Carbon Paste Electrode for Electro-catalytic Oxidative Detection of Glucose in Raw Citrus Aurantium var. *Sinensis*. *Food Chem.*, **2019**,**300**:125178
- [6] Hui G H, Lu H Y, Jiang Z M, Zhu D H, Wan H F. Study of Small-Cell Lung Cancer Cell-Based Sensor and Its Applications in Chemotherapy Effects Rapid Evaluation for Anticancer Drugs. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**,**97**:184-195
- [7] Wang Q Z, Xu Z H, Zhao Y J, Zhangsun H, Bu T, Zhang C Q, Wang X, Wang L. Bio-inspired Self-Cleaning Carbon Cloth Based on Flower-like Ag Nanoparticles and Leaf-like MOF: A High-Performance and Reusable Substrate for SERS Detection of Azo Dyes in Soft Drinks. *Sens. Actuators B*, **2020**,**329**:129080
- [8] Zheng H N, Ying X G, Wang W X, Chen Z Z, Shao C N, Zhou H M, Wang S Y, Ping X Y, Li J, Yi X M, Deng S H, Hui G H. Study of Sensitivity Evaluation on Ridgetail White Prawn (*Exopalaemon carinicauda*) Quality Examination Methods. *Int. J. Food Prop.*, **2019**, **22**(1):942-951
- [9] Zhang X H, Zhao Z D, Lou X W, Li J, Hui G H. A Maltose, *L*-Rhamnose Sensor Based on Porous Cu Foam and Electrochemical Amperometric *i-t* Scanning Method. *J. Food Meas. Charact.*, **2017**,**11**(2):548-555
- [10] Zhao Y J, Zheng X H, Wang Q Z, Zhe T T, Bai Y W, Bu T, Zhang M, Wang L. Electrochemical Behavior of Reduced Graphene Oxide/Cyclodextrins Sensors for Ultrasensitive Detection of Imidacloprid in

- Brown Rice. *Food Chem.*, **2020**, **333**:127495
- [11] Lin L Y, Karakocak B B, Kavadiya S, Soundappan T, Biswas P. A Highly Sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor Based on Cu/Cu₂O/CuO Ternary Composite Hollow Spheres Prepared in a Furnace Aerosol Reactor. *Sens. Actuators B*, **2018**, **259**:745-752
- [12] Wang X, Ge C Y, Chen K, Zhang Y X. An Ultrasensitive Non-enzymatic Glucose Sensors Based on Controlled Petal-like CuO Nanostructure. *Electrochim. Acta*, **2018**, **259**:225-232
- [13] Larsen T. Fluorometric Determination of Free Glucose and Glucose 6-Phosphate in Cows' Milk and Other Opaque Matrices. *Food Chem.*, **2015**, **166**:283-286
- [14] Xu W N, Dai S G, Wang X, He X M, Wang M J, Xi Y, Hu C G. Nanorod - Aggregated Flower - like CuO Grown on a Carbon Fiber Fabric for a Super High Sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor. *J. Mater. Chem. B*, **2015**, **3**:5777-5785
- [15] Archana V, Xia Y, Fang R Y, Gnana Kumar G. Hierarchical CuO/NiO-Carbon Nanocomposite Derived from Metal Organic Framework on Cello Tape for the Flexible and High Performance Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensors. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, **7**(7):6707-6719
- [16] Chandran G T, Li X W, Ogata A, Penner R M. Electrically Transduced Sensors Based on Nanomaterials (2012—2016). *Anal. Chem.*, **2017**, **89**(1):249-275
- [17] Hmadeh M, Lu Z, Liu Z, Gandara F, Furukawa H, Wan S, Augustyn V, Chang R, Liao L, Zhou F, Perre E, Ozolins V, Suenaga K, Duan X F, Dunn B, Yamamoto Y, Terasaki O, Yaghi O M. New Porous Crystals of Extended Metal-Catecholates. *Chem. Mater.*, **2012**, **24**(18):3511-3513
- [18] Duan X X, Liu K L, Xu Y, Yuan M T, Gao T, Wang J. Nonenzymatic Electrochemical Glucose Biosensor Constructed by NiCo₂O₄@Ppy Nanowires on Nickel Foam Substrate. *Sens. Actuators B*, **2019**, **292**:121-128
- [19] Cui D D, Su L, Li M J, Li C P, Xu S, Qian L R, Yang B H. Non-enzymatic Glucose Sensor Based on Micro-/nanostructured Cu/Ni Deposited on Graphene Sheets. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, **838**:154-162
- [20] Xu J W, Xu N, Zhang X M, Xu P, Gao B, Peng X, Mooni S, Li Y, Fu J J, Huo K F. Phase Separation Induced Rhizobia-like Ni Nanoparticles and TiO₂ Nanowires Composite Arrays for Enzyme - Free Glucose Sensor. *Sens. Actuators B*, **2017**, **244**:38-46
- [21] Qin L R, He L Z, Zhao J W, Zhao B L, Yin Y Y, Yang Y. Synthesis of Ni/Au Multilayer Nanowire Arrays for Ultrasensitive Non-enzymatic Sensing of Glucose. *Sens. Actuators B*, **2017**, **240**:779-784
- [22] Wang X X, Jian H M, Xiao Q, Huang S P. Ammonium Nickel Phosphate on Nickel Foam with a Ni³⁺-Rich Surface for Ultrasensitive Nonenzymatic Glucose Sensors. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, **459**:40-47
- [23] Zhang L, Yang C L, Zhao G Y, Mu J S, Wang Y. Self-Supported Porous CoOOH Nanosheet Arrays as a Non-enzymatic Glucose Sensor with Good Reproducibility. *Sens. Actuators B*, **2015**, **210**:190-196
- [24] 刘素琴, 史小虎, 黄可龙, 李晓刚, 李亚娟, 吴雄伟. 钒(IV/V)电对在碳纸电极上的反应机理研究. *无机化学学报*, **2009**, **25**(3):417-421
- LIU S Q, SHI X H, HUANG K L, LI X G, LI Y J, WU X W. The Mechanism of Vanadium(IV/V) Couple Redox Reaction at Carbon Paper Electrode. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2009**, **25**(3):417-421
- [25] 食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定:GB 5009.8-2016. **2016**.
National Standard for Food Safety: Determination of Fructose, Glucose, Sucrose, Maltose and Lactose in Food: GB 5009.8-2016. **2016**.
- [26] Baghayeri M, Zare E N, Lakouraj M M. Novel Superparamagnetic PFu@Fe₃O₄ Conductive Nanocomposite as a Suitable Host for Hemoglobin Immobilization. *Sens. Actuators B*, **2014**, **202**:1200-1208
- [27] Zhu W X, Wang J, Zhang W T, Hu N, Wang J, Huang L J, Wang R, Suo Y R, Wang J L. Monolithic Copper Selenide Submicron Particulate Film/Copper Foam Anode Catalyst for Ultrasensitive Electrochemical Glucose Sensing in Human Blood Serum. *J. Mater. Chem. B*, **2018**, **6**(5):718-724
- [28] Yu Z Y, Li H J, Zhang X M, Liu N K, Tan W L, Zhang X, Zhang L L. Facile Synthesis of NiCo₂O₄@Polyaniline Core-Shell Nanocomposite for Sensitive Determination of Glucose. *Biosens. Bioelectron.*, **2016**, **75**:161-165
- [29] Richards J A, Whitson P E, Evans D H. Electrochemical Oxidation of 2, 4, 6-Tri-*tert*-butylphenol. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1975**, **63**(3):311-327
- [30] Deng Y J, Zheng H N, Yi X M, Shao C N, Xiang B, Wang S Y, Zhao Z D, Zhang X H, Hui G H. Paralytic Shellfish Poisoning Toxin Detection Based on Cell-Based Sensor and Non-linear Signal Processing Model. *International Journal of Food Properties*, **2019**, **22**(1):890-897
- [31] Figliola M, Wysokowski M, Galinski M, Jesionowski T, Stepniak I. Synthesis and Characterization of Novel Copper Oxide-Chitosan Nanocomposites for Non-enzymatic Glucose Sensing. *Sens. Actuators B*, **2018**, **272**:296-307
- [32] Shamsipur M, Najafi M, Hosseini M M. Highly Improved Electrooxidation of Glucose at a Nickel(II) Oxide/Multi-walled Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode. *Bioelectrochemistry*, **2010**, **77**(2):120-124
- [33] Rajendran S, Manoj D, Raju K, Dionysiou D D, Naushad M, Gracia F, Cornejo L, Graccia-Pinilla M A, Ahmad T. Influence of Mesoporous Defect Induced Mixed-Valent NiO (Ni²⁺/Ni³⁺)-TiO₂ Nanocomposite for Non-enzymatic Glucose Biosensors. *Sens. Actuators B*, **2018**, **264**:27-37
- [34] Mohamed Azharudeena A, Karthigaa R, Rajarajan M, Suganthi A. Fabrication, Characterization of Polyaniline Intercalated NiO Nanocomposites and Application in the Development of Non-enzymatic Glucose Biosensor. *Arabian J. Chem.*, **2020**, **13**(2):4053-4064
- [35] Zhu J J, Yin H Y, Gong J Y, Al-Furjan M S H, Nie Q L. *In Situ* Growth of Ni/NiO on N-Doped Carbon Spheres with Excellent Electrocatalytic Performance for Non-enzymatic Glucose Detection. *J. Alloys Compd.*, **2018**, **748**:145-153
- [36] Wang F Y, Feng Y L, He S, Wang L Y, Guo M L, Cao Y J, Wang Y M, Yu Y. Nickel Nanoparticles-Loaded Three-Dimensional Porous Magnetic Graphene-like Material for Non-enzymatic Glucose Sensing. *Microchem. J.*, **2020**, **155**:104748