

基于普鲁士蓝/二氧化锰复合材料修饰 电极上的无酶过氧化氢传感器

刘玉革^{*,1,2} 李志果¹ 陈伟珍¹

(¹ 岭南师范学院化学化工学院, 湛江 524048)

(² 南京邮电大学江苏省有机电子与信息显示重点实验室省部共建
国家重点实验室培育基地, 南京 210046)

摘要: 合成了一种普鲁士蓝/二氧化锰 (PB/MnO₂) 复合材料。表征结果显示两者成功地复合在一起。电化学测试结果表明复合材料比单独的 PB 具有更好的电化学活性。由修饰玻碳电极(GCE)构建的传感器对过氧化氢(H₂O₂)的还原具有良好的稳定性、重现性和选择性。

关键词: 普鲁士蓝; 二氧化锰; 复合材料; 过氧化氢; 传感器

中图分类号: O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)03-0421-05

DOI: 10.11862/CJIC.2020.065

Non-enzyme Sensor for Hydrogen Peroxide Based on Prussian Blue/Manganese Dioxide Composite Modified Electrode

LIU Yu-Ge^{*1,2} LI Zhi-Guo¹ CHEN Wei-Zhen¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang, Guangdong 524048, China)

(² Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials (IAM),
Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract: A composite of Prussian/manganese dioxide (PB/MnO₂) was prepared. Characterization results showed that two materials were well composited. Electrochemical results showed that the composite possessed better electroactivity than PB. The sensor fabricated on the composite modified glassy carbon electrode (GCE) showed excellent response to the reduction of hydrogen peroxide (H₂O₂) with wide linear range, good stability, reproducibility and selectivity.

Keywords: prussian blue; manganese dioxide; composite; hydrogen peroxide; sensor

0 引 言

过氧化氢(H₂O₂)的检测具有十分重要的意义。在所有的方 法中,电化学检测方法由于具有高灵敏度、高选择性和简单易操作等特点,已被广泛用于过氧化氢的测定^[1-5]。

普鲁士蓝(PB)和二氧化锰(MnO₂)在过氧化氢催化方面的报道已有很多^[6-13]。然而,关于二氧化锰和普鲁士蓝复合物在过氧化氢检测方面的报道还很少。

在本研究中,我们合成了一种普鲁士蓝/二氧化锰(PB/MnO₂)复合材料,该材料被用于修饰玻碳电极

收稿日期:2019-07-12。收修稿日期:2020-01-08。

国家自然科学基金(No.21505155)和江苏省有机电子与信息显示重点实验室省部共建国家重点实验室培育基地开放研究基金资助课题资助。

*通信联系人。E-mail:liuyugehb@126.com

(GCE), 结果表明由修饰电极构建的无酶传感器对过氧化氢(H_2O_2)的检测具有良好的重现性、稳定性和选择性。

1 实验部分

1.1 试剂

高锰酸钾(KMnO_4)、过氧化氢(H_2O_2)和盐酸(HCl)购自广州化学试剂公司。铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)购于国药集团化学试剂有限公司。聚乙二醇(PEG 400)和氯化钾(KCl)分别来自汕头市光华化学厂和麦克林试剂公司。所用试剂皆为分析纯。所有溶液均用超纯水配置(Elix5 超纯水仪, 美国 Millipore 公司)。

1.2 普鲁士蓝(PB)立方体的合成

取 1.0 g 铁氰化钾加入 200 mL 盐酸溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 之后边搅拌边加入 3.6 g 的 PVP, 搅拌均匀后将盛放溶液的烧杯放在 90°C 保温。24 h 后取出烧杯, 将所得蓝色沉淀离心洗涤后于 50°C 干燥。

1.3 普鲁士蓝立方体/二氧化锰 (PB/MnO_2) 复合材料的制备

在磁力搅拌下称取 100 mg PB 立方体和 80 mg KMnO_4 加入到 15 mL 水中。搅拌 10 min 后滴加还原剂 PEG 400 到上述混合溶液中至上层清液呈棕色(12 mL)。之后混合液再搅拌 12 h, 离心收集沉淀并于 60°C 干燥。

1.4 材料的表征

材料的物相在 xpert PRO X 射线衍射仪(荷兰

Panalytical 公司, $\text{Cu K}\alpha$ 射线)上进行分析, 波长为 $0.154\ 06 \text{ nm}$, 工作电压为 60 kV , 工作电流为 55 mA , 扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。表面形貌采用 S-4800 型扫描电镜(日本日立公司)观测, 加速电压 20 kV 。红外光谱在 Nicolet6700 傅里叶红外光谱分析仪(美国热电 Nicolet)上测定。

1.5 修饰电极的制备

玻碳电极首先用 $1.0, 0.3, 0.05 \mu\text{m}$ 的氧化铝粉末在麂皮上打磨光滑, 随后用超纯水冲洗。然后分别在 1:1 硝酸($65\% \text{ HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, V/V)、丙酮及超纯水中超声清洗, 在室温下晾干。将 PB 和 PB/MnO_2 分散在超纯水中($2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 取 $10 \mu\text{L}$ 悬浊液滴加在玻碳电极(GCE)表面, 室温下晾干。传感器不使用时放在冰箱中 4°C 下保存。

电化学测定在 CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行。所有的实验均采用常规的三电极体系, 即用材料修饰的玻碳电极作为工作电极, 铂电极作为辅助电极, 标准甘汞电极作为参比电极。所有体系在测试之前和测试过程中都通高纯氮以除氧。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 是所制备的 PB 和 PB/MnO_2 的扫描电镜图片。由图可知, 制备的 PB 是微米级的立方体, 表面光滑且形貌均一(图 1A, B)。当和二氧化锰复合后, 氧化物粒子分散在立方体表面, 所得复合物的形貌

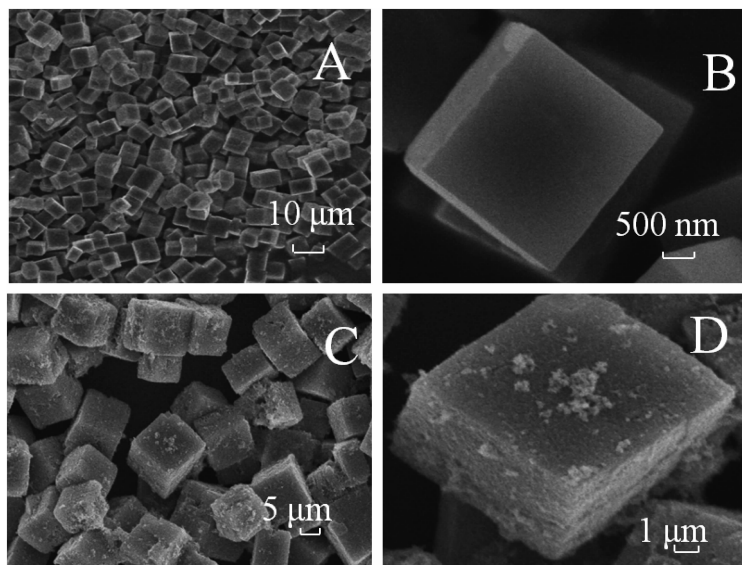


图 1 (A, B) PB 立方体扫描电镜图和(C, D) PB/MnO_2 复合材料扫描电镜图片

Fig.1 SEM of PB nanocubes (A, B) and (C, D) PB/MnO_2 composite

也比较均一(图 1C,D)。

X 射线衍射(XRD)的结果也表明了 PB 和 MnO_2 的复合(图 2)。在复合材料的 XRD 图中(图 2b),除了普鲁士蓝的特征衍射峰 (2θ 分别为 17.6° 、 24.8° 、 35.3° 和 39.6° ,图 2a)外,在 28.7° 和 37.47° 也出现了 2 个衍射峰,由 PDF No.24-0735 可知这对应于 β - MnO_2 的 (110)和 (101)衍射峰。因此,复合材料中的二氧化锰是 β 晶型且结晶度良好。

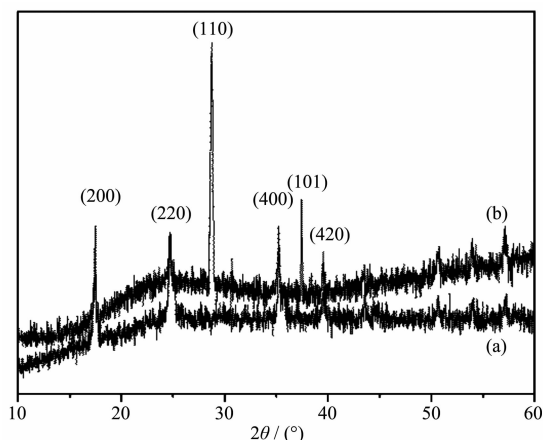


图 2 PB (a)和 PB/ MnO_2 复合材料 (b)的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of PB (a) and PB/ MnO_2 composite (b)

图 3 是 PB 和 PB/ MnO_2 的 FTIR(红外光谱)图。类普鲁士蓝的特征吸收峰在 PB/ MnO_2 的红外光谱图也都出现并稍微红移(图 3b),这可能是因为与二氧化锰复合的缘故。

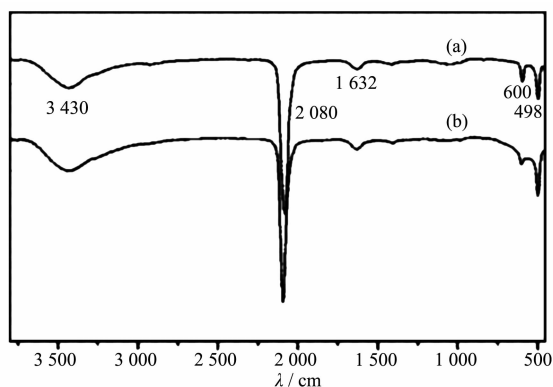


图 3 PB (a)和 PB/ MnO_2 复合材料 (b)的红外光谱
Fig.3 FTIR of PB (a) and PB/ MnO_2 composite (b)

2.2 电化学表征

图 4 是不同电极在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中的循环伏安(CV)曲线。由图可知裸电极在扫描范围内没有响应(图 4a)。普鲁士蓝立方体在电极上有一对不可逆的氧化还原峰(图 4b)。当和二氧化锰复合后,复合物在 0.136 V 和 0.188 V 出现一对峰形良好的氧化

还原峰,这是普鲁士蓝到普鲁士白的氧化还原电对。此外,峰电流增大为之前的 1.63 倍,并且峰电位差(ΔE_p , 52 mV)远小于纯普鲁士蓝的峰电位差(159 mV ,图 4c)。由此可知二氧化锰的加入提高了普鲁士蓝的电活性,加快了电子传递速率。

图 5 是不同扫速下复合电极的 CV 曲线。由图可知电极在很宽的扫速范围内都有一对峰形良好

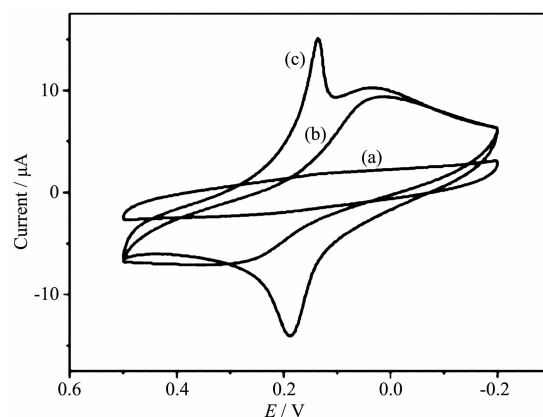


图 4 裸电极 (a), PB (b)和(c) PB/ MnO_2 复合材料修饰玻碳电极(GCE)在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl (含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl)中的循环伏安曲线,扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.4 Cyclic voltammograms (CV) of (a) bare GCE, (b) PB and (c) PB/ MnO_2 composite modified GCE at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl (with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl)

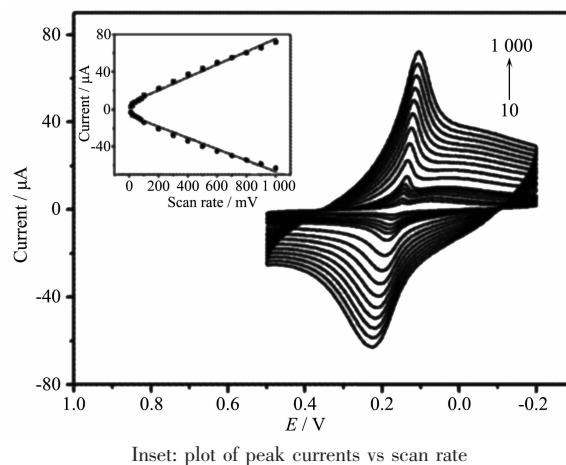


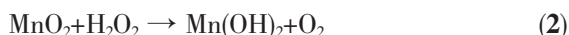
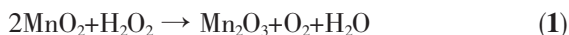
图 5 PB/ MnO_2 复合材料修饰电极在不同扫速下的循环伏安图(溶液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl)

Fig.5 CV of PB/ MnO_2 composite modified electrode in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl at 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 and $1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (from inner to outside)

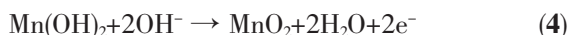
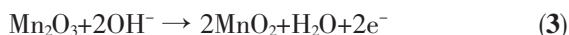
的 PB 氧化还原峰。随着扫速的增加,峰电位差逐渐增大,还原峰电流和氧化峰电流增加,并且峰电流与扫速之间呈正比关系(内插图),说明电极反应由表面控制。

2.3 复合电极对 H_2O_2 的响应

基于普鲁士蓝和二氧化锰对 H_2O_2 良好的催化性能,我们将复合材料修饰的电极用于 H_2O_2 的催化。当 H_2O_2 加入后 2 种材料修饰的电极氧化峰电流下降,还原峰电流上升,说明 2 种材料都能催化 H_2O_2 的还原(图 6A)。然而,PB 修饰电极的响应值要小于复合材料修饰的电极,这是因为 MnO_2 也可以催化 H_2O_2 的还原。 MnO_2 对 H_2O_2 的反应可以用 Fiedler 的理论来解释^[4]。当 H_2O_2 加入到溶液后, $\text{MnO}_2(\text{IV})$ 通过方程 1 和 2 被还原成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 Mn_2O_3 :



之后低价态的锰又通过方程 3 和 4 被氧化回高价态:



随着溶液中 H_2O_2 浓度的增加,PB/ MnO_2 修饰电极的氧化峰电流继续减小,还原峰电流持续增加(图 6B)。进一步研究表明,当 H_2O_2 浓度在 $0.8 \sim 6.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时(图 6B 内插图),由复合材料修饰电极制备传感器的还原峰电流和浓度成良好的线

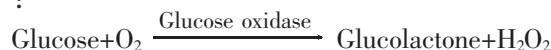
性关系,线性回归方程为 $I_c(\mu\text{A}) = 2.208 9c(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) - 1.243 7 (R^2 = 0.995 8)$,由此计算所得的检测限是 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} (S/N=3)$ 。

电极在含有 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸(含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$)溶液中扫描 50 次后还原峰电流仅下降 8%,这说明传感器具有良好的稳定性。

当 H_2O_2 的浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,6 个不同传感器还原峰电流的相对标准偏差为 3.8%,这说明传感器具有良好的重现性。

尿酸(UA)、抗坏血酸(AA)和多巴胺(DA)的存在会干扰过氧化氢的测定。图 7B 给出的是当 H_2O_2 和干扰物的浓度都是 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 CV 图。当干扰物存在时(图 7B,c),还原峰电流(图 7,b)仅增大了 13%,因此复合物修饰的电极可以用于构建对 H_2O_2 的检测具有良好选择性的传感器。

在有氧的情况下,葡萄糖能够被葡萄糖氧化酶氧化成葡萄糖内酯,同时生成过氧化氢,具体反应如下:



由于生成的过氧化氢和葡萄糖的浓度一样,因此可以通过测定过氧化氢来间接的测定葡萄糖。我们将构建的传感器用于测定血液中的葡萄糖,测定结果和理论数值见表 1。

由以上结果可以看出本研究构建的无酶传感器在测定血液葡萄糖方面具有潜在的用途。

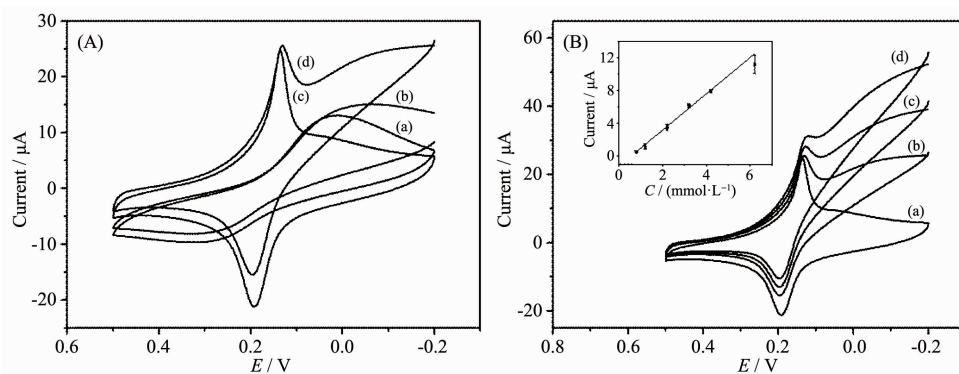


图 6 (A) PB 和 PB/ MnO_2 修饰电极加入 H_2O_2 前(a, c)及加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 后(b, d)的循环伏安图; (B) PB/ MnO_2 修饰电极加入不同浓度 H_2O_2 的循环伏安图(a: $0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, b: $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, c: $2.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, d: $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 溶液是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$, 扫速是 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 内插图是还原峰电流对浓度的线性关系图

Fig.6 (A) CV of PB and PB/ MnO_2 composite modified electrode without (a, c) and with $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ (b, d) in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (B) CV of PB/ MnO_2 composite modified electrode with (a) 0 (b) 1.2, (c) 2.2, and (d) $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ of H_2O_2 in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Inset: calibration curve of reduction current vs H_2O_2 concentration

表1 传感器及医院检测所得葡萄糖浓度

Table 1 Glucose concentration in human serum detected by sensor and hospital

Samples	1	2	3
Results of sensor / (mmol·L ⁻¹)	4.5	5.4	7.4
Results of hospital / (mmol·L ⁻¹)	4.3	5.2	7.8

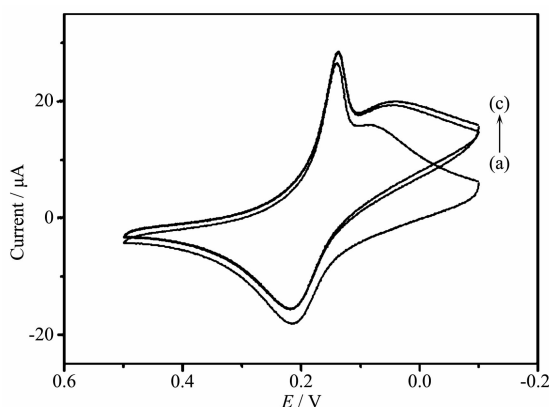


图7 PB/MnO₂ 复合材料修饰电极加入 H₂O₂ 前 (a), 加入 1 mmol·L⁻¹ H₂O₂ (b)及(c)加入 1 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 和干扰物(1 mmol·L⁻¹ UA+1 mmol·L⁻¹ AA) 的循环伏安曲线, 溶液是 0.01 mol·L⁻¹ HCl+0.1 mol·L⁻¹ KCl, 扫速是 100 mV·s⁻¹

Fig.7 CV of PB/MnO₂ composite modified electrode with addition of (a) 0 mmol·L⁻¹, (b) 1.0 mmol·L⁻¹ H₂O₂, and (c) 1.0 mmol·L⁻¹ H₂O₂+1.0 mmol·L⁻¹ UA+1.0 mmol·L⁻¹ AA+1.0 mmol·L⁻¹ DA in 0.01 mol·L⁻¹ HCl+0.1 M KCl at 100 mV·s⁻¹

3 结 论

合成了一种 PB/MnO₂ 复合材料。表征结果显示复合材料中 PB 呈立方体, MnO₂ 被均匀地覆盖在立方体表面。电化学检测结果表明 MnO₂ 的加入极大地提高了 PB 的电化学活性。由此构建的传感器对 H₂O₂ 的检测具有良好的稳定性、重现性、选择性和较宽的检测范围。该材料为构建新型的无酶传感器提供了理论依据。

参考文献:

- [1] Kafi A K M, Ahmadalinezhad A, Wang J, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, *25*:2458-2463
- [2] Modrzejewska B, Guwy A J, Dinsdale R, et al. *Water Res.*, **2007**, *41*:260-268
- [3] Chen W W, Li B X, Xu C L, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, *24*:2534-2540
- [4] Srikun D, Albers A E, Nam C I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*:4455-4465
- [5] Sheng Q, Yu H, Zheng J. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*:7300-7306
- [6] Mingotaud C, Lafuente C, Amiel J, et al. *Langmuir*, **1999**, *15*:289-292
- [7] Amarnath C A, Sawant S N. *Electrochim. Acta*, **2019**, *295*: 294-301
- [8] LIU Hong-Yan(刘红燕), PAN Wei(潘玮), JIAO Ming-Li(焦明立), et al. *Chin. J. Anal. Lab.*(分析实验室), **2019**:1-4
- [9] ZHANG Ling(张玲), GUAN Ting-Ting(关婷婷), ZHU Yan-Qi(朱岩琪), et al. *J. Shenyang Normal University: Natural Science Edition*(沈阳师范大学学报:自然科学版), **2017**, *35* (2):133-137
- [10] JIN Fu-Ya(靳福娅), YU Lin(余林), LAN Bang(蓝邦), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2017**, *36*(9):3380-3387
- [11] Wang L, Chen J, Feng X, et al. *RSC Adv.*, **2016**, *6*:65624-65630
- [12] Ashish P M, Subhash B K, Ritu P M, et al. *Procedia Mater. Sci.*, **2015**, *10*:699-705
- [13] FAN Hui-Min(范慧敏), DENG Chun-Yan(邓春艳), YANG Ming-Hui(阳明辉), et al. *J. Anal. Sci.*(分析科学学报), **2012**, *28*(4):459-464
- [14] Fiedler D A. *J. Solid State Electrochem.*, **1998**, *2*:315-320