

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

纳米 Pt/巯基丁二酰胺铜修饰电极的制备及其电催化活性

干 宁^{1,*} 王鲁雁¹ 李天华¹ 王 峰¹ 江千里^{1,2}¹ 宁波大学材料科学与化学工程学院, 新型功能材料及其制备科学国家重点实验室培育基地, 浙江 宁波 315211;² 中山大学化学系, 广州 510275)

摘要: 利用电沉积法将纳米 Pt 固定在巯基丁二酰胺铜(II)自组装金电极(Au/CuL)表面, 制备了一种纳米催化电极(Au/CuL/nano Pt). 分别以扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、光电子能谱(XPS), 表面红外光谱(FT-IR)及电化学交流阻抗(EIS)对电极表面形貌进行了表征, 并采用循环伏安法(CV)研究了它的电化学性质. 结果表明, CuL 具有良好的电化学活性并对 H₂O₂ 的还原具有电催化作用, 纳米 Pt 可以显著增强这种催化性能. 在 30 °C, 0.02 mol·L⁻¹ PBS 缓冲液(pH=6.0)中检测 H₂O₂, 在 0.00125–0.16 mmol·L⁻¹ 浓度范围呈现线性响应, 相关系数为 0.9960(信噪比为 3), 检测极限为 0.3 μmol·L⁻¹. 该电极对 H₂O₂ 电流响应灵敏度高(0.312 mA·cm⁻²·mmol⁻¹·L)、检测迅速(4.3 s)、稳定性好(对 46 μmol·L⁻¹ 和 2.8 mmol·L⁻¹ 的 H₂O₂ 连续测 10 次, 变异系数分别为 3.1% 和 3.9%; 保存 70 d 后对 10 μmol·L⁻¹ H₂O₂ 的响应为初始响应的 95%).

关键词: 纳米 Pt 修饰电极; 巯基丁二酰胺铜(II); 电催化还原; H₂O₂; 循环伏安法

中图分类号: O646

Preparation and Electrocatalytic Activities of Nano Pt/ Dimercaptosuccinic Amide Copper Modified Electrode

GAN Ning^{1,*} WANG Lu-Yan¹ LI Tian-Hua¹ WANG Feng¹ JIANG Qian-Li^{1,2}

¹State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, the Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang Province, P. R. China; ²Department of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, P. R. China)

Abstract: Nano Pt/dimercaptosuccinic amide copper (II) (CuL) modified electrode (Au/CuL/nano Pt CME) was prepared by electrodepositing nano crystalline Pt on the surface of CuL monolayer, which was self-assembled on Au electrode (Au/CuL CME). The electrode's electrochemical response was studied by cyclic voltammetry (CV) and its surface was characterized by scanning electron micrograph (SEM), atomic force microscope (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectrum (XPS). The results indicated that the biosensor displayed excellent electrocatalytic response to the reduction of H₂O₂ in 0.02 mol·L⁻¹ PBS(pH=6.0). The electrode responded to H₂O₂ in the concentration range of 0.00125–0.16 mmol·L⁻¹ with detection limit of 0.3 μmol·L⁻¹ (signal/noise ratio was 3). Meanwhile, the electrode showed good sensitivity (0.312 mA·cm⁻²·mmol⁻¹·L in amperometric measurements), rapid response time (4.3 s), and reproducibility for long-term use (the variation coefficients were 3.1% and 3.9% (n=10) at 46 μmol·L⁻¹ and 2.8 mmol·L⁻¹ H₂O₂, respectively; the current maintained 95% for at least more than 70 days to 10 μmol·L⁻¹ H₂O₂).

Key Words: Nano Pt modified electrode; Dimercaptosuccinic amide copper (II); Electrocatalytic reduction; H₂O₂; Cyclic voltammetry

Received: October 22, 2007; Revised: January 17, 2008; Published on Web: February 5, 2008.

*Corresponding author. Email: ganning@nbu.edu.cn; Tel: +86574-87600745.

浙江省自然科学基金(Y106725), 浙江省科技攻关项目(2006C31040), 浙江省教育厅基金(20061697), 宁波市自然科学基金(2006A610048)和宁波大学王宽城幸福基金资助

近年来纳米结构催化电极在电合成领域中的应用研究十分活跃^[1-5]. Pt 及其合金具有优越的催化性能,且随着粒子粒径降低、比表面积增大,催化活性显著提高. 纳米 Pt 常被用作电极表面修饰物,增加电极的催化及传导电子能力^[6-5]. 过氧化氢(H₂O₂)是生物体内的一种重要小分子^[6-15],对其微小浓度变化的测定在医学上非常重要. 许多技术如滴定法,光谱法^[6],化学发光^[7]和电化学方法^[8-11]都已被用于 H₂O₂ 的测定. 然而前三种技术由于耗时、易受干扰和试剂昂贵,在应用中呈现出明显不足,电化学方法克服了这些不足. 在过去二十年间,为了获得灵敏、可靠、选择性好和价格便宜的电化学 H₂O₂ 传感器,人们作了大量努力. 许多电化学技术利用固定对 H₂O₂ 还原具有催化作用的 HRP 酶构建酶传感器^[8,9]. 然而由于缺乏简单、稳定而又能保持酶活性的固定方法,且通常需要加入电子媒介体于反应体系中以加速酶在电极上的电子传递,造成步骤繁琐、干扰大,所以酶传感器的应用和发展受到限制. 近年来第三代无试剂型传感器已成为生物传感器发展趋势,即检测体系中不加入电子媒介体的传感器^[12-17]. 而如何让电子在电极表面与生物辨识组件间快速传递则是其关键技术之一^[12],很多人通过合成金属配合物来模拟酶作为电极修饰材料,在实现对 H₂O₂ 的测定中取得了良好的效果^[14-19].

本文将 Cu(II)通过配位衍生化到自组装在 Au 电极表面的巯基丁二酰胺(HL)上,由此得到一种具有电化学活性并对 H₂O₂ 具有催化能力的界面(Au/CuL CME). 进一步通过电沉积方法将纳米 Pt 固定在上述电极表面构建了 Au/CuL/nano Pt 复合修饰电极,研究了该电极的电化学响应、机理和催化活性.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

30% H₂O₂、H₃PO₄、KH₂PO₄、H₃BO₃(国药试剂,无锡)均为分析纯; H₂PtCl₆·6H₂O、巯基丁二酸(HL)(A. R, Sigma 公司, 美国). 实验用水为石英亚沸二次蒸馏水. BR 缓冲溶液配制是将 0.04 mol·L⁻¹(a) H₃PO₄、(b) H₃BO₃、(c) CH₃COOH 等量混合并以 0.2 mol·L⁻¹ NaOH 调节至 pH=4.2. H₂PtCl₆/BR 溶液配制是称取一定量 H₂PtCl₆·6H₂O 溶于 0.1 L BR 缓冲溶液中. CHI-660B 电化学分析仪(CHI 公司, 美国); Au/CuL/nano Pt 修饰电极($\phi=2$ mm)和铂电极分别被用作工作电极和对电极,饱和甘汞电极为参比电极;

MicroProf AFM 原子力显微镜(FRT 公司, 德国); PHI-5400 型 X 射线光电子能谱仪(PE 公司, 美国), 采用 Mg K _{α} 放射源, 测量范围 0-1000 eV, 步长为 50 eV, 用 C 1s 峰(284.6 eV)作内标, 常温常压下观察电极表面形貌; Hitachi X-650 型扫描电子显微镜(Hitachi 公司, 日本), FTS-20 型 FI/IR 光谱仪和 3200 数据系统(Bio-Rad 公司, 美国).

1.2 Au/CuL 以及 Au/CuL/nano Pt 修饰电极的制备

将直径为 2.0 mm 金电极先在 400 目的金相砂纸上打磨,再分别用 1.0、0.3 和 0.02 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在麂皮上抛光,然后依次用乙醇和二次蒸馏水超声清洗(每次 3-5 min),得到一平滑光洁的电极表面,在室温下自然干燥. 然后将其置于 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃/1.01 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆]溶液中作循环伏安扫描,测得电极的几何面积为(1.28 \pm 0.1) $\times 10^{-3}$ cm².

Au/CuL 自组装电极制备: 将处理好的金电极在 0.1 mol·L⁻¹ 的巯基丁二酸(HL)溶液中浸泡 12 h 后取出,以蒸馏水反复冲洗,室温下干燥后在 30% SOCl₂ 溶液浸泡 10 min,悬空在 10% NH₃·H₂O 表面上方 2 cm 蒸发 30 min,形成巯基丁二酰胺,再在 0.5 mol·L⁻¹ 的硫酸铜溶液中浸泡 12 h,自然干燥即得 Au/CuL 电极. 采用 FT-IR 对电极表面进行了表征,各峰(IR ν/cm^{-1})对应的官能团如下: 2850(—OH); 3340, 3240(—NH₂); 2940(—CH₂); 2012(C—S); 1677(C=O); 1325, 1386, 1067(C—N); 738(=CH), 说明电极表面形成了酰胺键. 文献[13]证实, Cu(II)与—NH₂ 配位能力强,且 Cu(II)与—NH₂、—COOH 通常按照 1:4 发生配位,故推测电极表面一个 Cu(II)与两个 HL 结合.

Au/CuL/nano Pt 修饰电极制备: 将 Au/CuL 电极浸入 0.625 mmol·L⁻¹ H₂PtCl₆/BR 缓冲溶液中,在 -0.4 - 0.9 V 间以 CV 方式,控制扫描速率为 100 mV·s⁻¹,扫描 6 圈后得到. 对修饰电极作了表征,方法如下: 将长 3.6 cm、宽 1.0 cm 的 Au 片(表面为镜面),按上述方法处理并修饰 CuL/nano Pt 于金片表面,二次蒸馏水洗涤,然后放于 P₂O₅ 干燥器中干燥 16 h 即得 Au/CuL/nano Pt 电极,分别对其作 SEM、AFM 和 XPS 测定.

1.3 修饰电极对 H₂O₂ 的电化学催化和安培检测

以三电极系统于 4 mL 0.02 mol·L⁻¹ 的 PBS 缓冲液(pH=6.0)中,加入一定量 H₂O₂,控制电位 -0.4 - 0.9 V(vs SCE),记录 CV 图,实验温度(30 \pm 0.2) °C,所

有测试前, 溶液均通氮除氧 10 min, 测定过程维持 N_2 气氛. 采用计时电流法, 在相同 PBS 底液中每隔 100 s 注入不同容积的 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 测定比较各电极的 $I-t$ 响应.

2 结果与讨论

2.1 Au/CuL/nano Pt 电极表征和 Au/CuL 上电沉积纳米 Pt 条件

采用 SEM(图 1(a))和 AFM(图 1(b))分别对 Au/CuL/nano Pt 电极表面进行了表征, 可以看出 Pt 纳米微粒在电极表面沉积均匀分散, 颗粒很小, 粒径约为 78–157 nm. 裸 Au 片表面不含有 C、N、O 原子, 只有 Au $4f_{7/2}$ 83.8 eV(单峰)和 Au $4f_{5/2}$ 83.5 eV(肩峰); 而从图 2 可知吸附了 CuL/nano Pt 的金片表面出现了 C、N、O、S、Pt 和 Cu. 分别为 C $1s$ (285.65 eV), Pt $4d_{3/2}$ (330.1 eV), N $1s$ (407.55 eV), S $2p$ (166.85 eV), O $1s$ (532.05 eV)和 Cu $2p$ (935.06 eV), 可以证实 Pt 为 0 价、Cu 为 +2 价^[2], 由此证明电极上的 CuL 和纳米 Pt 成功共固定在电极表面.

将制备好的 Au/CuL 电极浸入 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{BR}$ 底液中, 以 CV 法电沉积纳米 Pt. 通过扫描电镜图观察并探讨了沉积电位、扫描圈数、扫描速率、Pt 电解液浓度等对沉积的影响, 结果如下.

设置不同最低电位(-0.1 – -0.6 V), 控制起始及

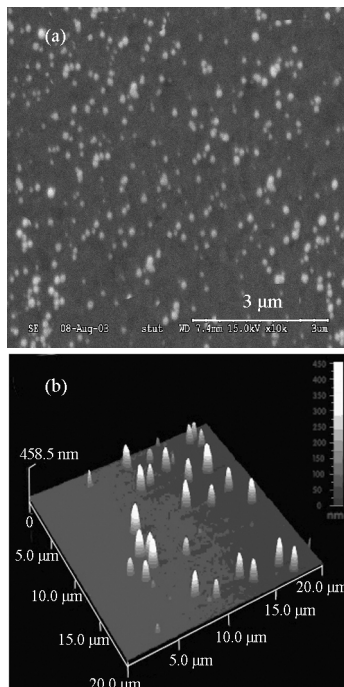


图 1 Au/CuL/nano Pt 修饰电极的(a)SEM 和(b)AFM 图
Fig.1 (a) SEM and (b) AFM images of Au/CuL/nano Pt CME

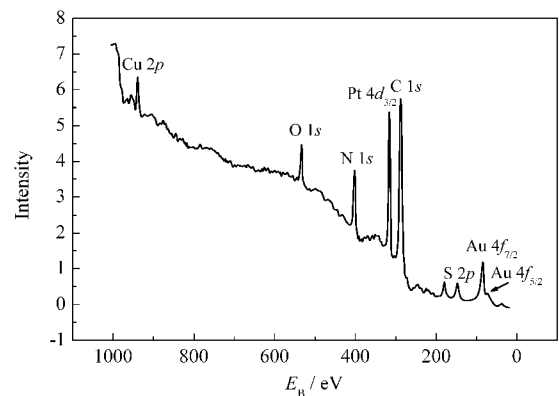


图 2 Au/CuL/nano Pt 修饰电极表面的 XPS 图
Fig.2 XPS spectrum of Au/CuL/nano Pt modified electrode

最高电位均为 0.9 V, 在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下扫描 30 圈. 实验表明, 当电位在 -0.4 V 下开始扫描, 沉积的 Pt 颗粒较其它电位下的小而多、并且分散均匀, 所以本实验取最低扫描电位为 -0.4 V. 比较了扫描 1–10 圈的 Pt 微粒沉积图, 扫描圈数越少所沉积 Pt 微粒粒径也越小. 扫描 6 圈时, Pt 颗粒多且分布均匀, 粒径约在 78–473 nm, 故选 6 圈为最佳沉积扫描圈数. 扫描 1–6 圈对照的 EIS 图(图 3)也显示, 当 Pt 颗粒越小其阻抗谱图中的半圆越大.

控制扫描速率 $15\text{--}100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 结果发现, 当扫描速率越大, 所沉积 Pt 微粒粒径也越小, 当扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 粒径为 157–631 nm, 分散均匀, 故选为最佳沉积扫描速率. 试验了在 5、2.5、1.25、0.3125 和 $0.625 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6/\text{BR}$ 底液中的电极表面 Pt 微粒沉积情况. 由 EIS 图发现镀液浓度越

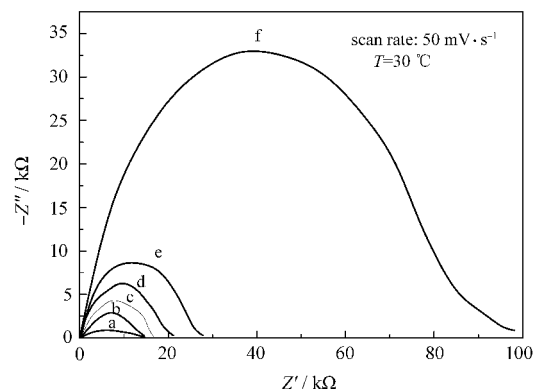


图 3 以 CV 法于 $0.625 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6/\text{BR}$ 电解液中扫描不同圈后得到的 Au/CuL/nano Pt 电极的交流阻抗图
Fig.3 EIS of Au/CuL/nano Pt CME obtained after scanning for different cycle numbers by CV in $0.625 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6/\text{BR}$

solution: $0.625 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH=6.0);
cycle number: (a) 6, (b) 5, (c) 4, (d) 3, (e) 2, (f) 1

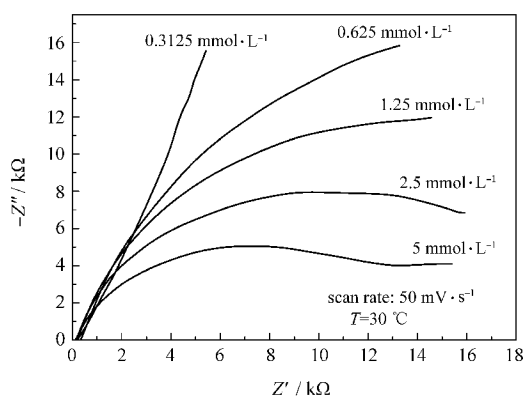


图4 以 CV 法于 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{BR}$ 电解液中扫描 3 圈, 所沉积 Pt 微粒的交流阻抗 Nyquist 图

Fig.4 EIS of Au/CuL/nano Pt CME in $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{pH}=6.0$ PBS by CV after scanning for 3 cycles in $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{BR}$

小, 在高频处动力控制的半圆越大(图 4), 证实颗粒越小. 在 $0.625 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{BR}$ 中, 粒径约在 78–157 nm 之间, 所沉积的 Pt 微粒分散且大小均匀, 为最佳电解液浓度. 综上所述, Pt 微粒最佳电化沉积条件是: 在 $0.625 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{BR}$ 中, 扫描范围从 $-0.4 - 0.9 \text{ V}$, 扫速为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描 6 圈.

2.2 Au/CuL/nano Pt 修饰电极的伏安行为

Au/CuL/nano Pt 修饰电极在 $\text{pH} 6.0$ 的 PBS 中的循环伏安曲线如图 5(A)所示, 从图中可以看出, 当 Cu(II)配位在巯基丁二酰胺单层修饰金电极表面后, 显示出一对稳定的氧化还原峰. 在扫速 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 该固定化 CuL 的阳极和阴极峰电位分别为 180 和 100 mV (图 5 中曲线 d). 试验中发现纳米 Pt 微粒并不具有电活性, 只有 CuL 是氧化还原物质. 该响应对应于 Cu(II)L 的氧化还原. 阳极和阴极峰电流

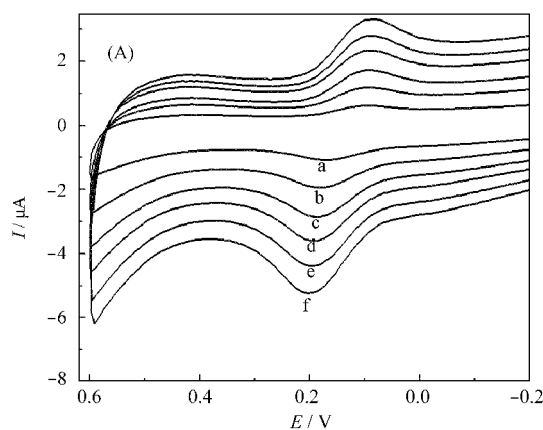


图5 (A) Au/CuL/nano Pt 修饰电极在 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS($\text{pH}=6.0$)中不同扫描速率下的循环伏安图, (B) I_p-v 关系

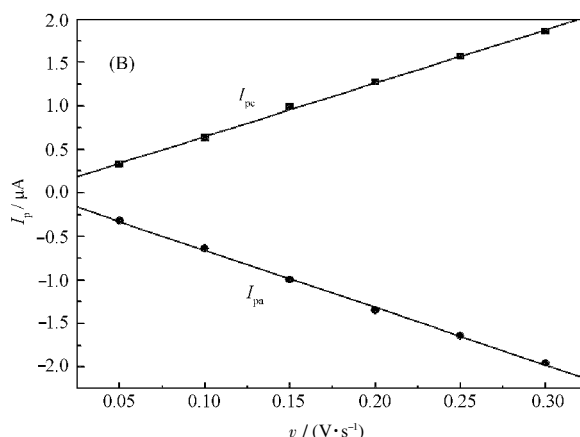
Fig.5 (A) Cyclic voltammogram (CV) of Au/CuL/nano Pt CME in $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS ($\text{pH}=6.0$) at different scan rates, (B) I_p-v relationship

(A) scan rate (a-f): 50, 100, 150, 200, 250, $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

随扫速的增加均线性增加, 并在 $50-300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速范围内与扫速成一次方关系(图 5B), 表现出明显的表面控制过程. 通过不同扫速下阴、阳极峰电位差, 可计算获得该过程的平均电子传递速率为 $(1.47 \pm 0.34) \text{ s}^{-1}$. CuL 在电极表面覆盖率 Γ 为 $(9.32 \pm 1.28) \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这一数值相当于电极表面覆盖的为单分子层 ($\Gamma_{\text{monolayer}} = 2.34 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[7]. 当修饰剂单层吸附, 并符合 Langmuir 吸附等温式时, 可用公式 $i_p = n^2 F^2 A \Gamma_T v / 4R$ 计算反应电子数 n ^[8], 本实验的计算结果 $n = 1.65 \approx 2$. 这说明电极表面发生了 Cu(II)/Cu(0)的电子转移.

2.3 Au/CuL/nano Pt 修饰电极对 H_2O_2 的电化学催化

Au/CuL/nano Pt 修饰电极在 $\text{pH}=6.0$ 的 PBS 中(图 6 曲线 b)与 Au/CuL 在相同底液中(图 6a)的电化学伏安行为相比, 氧化还原峰均有所提高而峰电位不变, 说明纳米 Pt 加快了 CuL 的电子传递速度. 将 Au/CuL 修饰电极插入 $\text{pH}=6.0$ 的 PBS 缓冲溶液中, 再加入 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 后(图 6 曲线 c)与其自身在 PBS 中的 CV 曲线(图 6 曲线 a)相比, 电极氧化峰电流减少而还原峰急剧增高, 这表明 CuL 具有与过氧化物还原酶特征, 对 H_2O_2 的还原显示出较好的电催化响应. 当将 Au/CuL/nano Pt 在含相同浓度 H_2O_2 的 PBS 中测定时, CuL 对 H_2O_2 的还原催化电流明显升高, 氧化峰电流也有所提高(图 6 曲线 c), 说明电极表面的纳米 Pt 可以显著提高 CuL 对 H_2O_2 的催化能力. 电极催化还原峰电流(增量 ΔI_p)随 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 增大而线性增加, 可作为定量依据. 将 Au/CuL/nano Pt CME 放入 $\text{pH} 4.0-8.0$ 的 PBS 缓冲液中进行循环扫



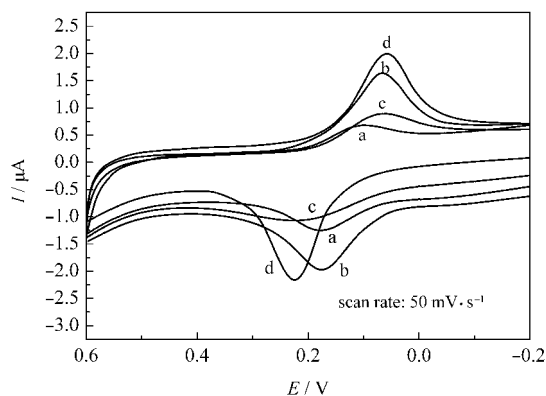


图 6 (a, c) Au/CuL CME 和(b, d) Au/CuL/nano Pt CME 的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammograms of (a, c) Au/CuL CME and (b, d) Au/CuL/nano Pt CME Au/CuL CME (a, b) in 0.02 mol·L⁻¹ PBS(pH=6.0); (c, d) in 20 μmol·L⁻¹ H₂O₂ at 0.02 mol·L⁻¹ PBS (pH=6.0)

描, 修饰电极的氧化还原峰电势随 pH 的增加线性负移, $\partial E_d/\partial \text{pH} = -49 \text{ mV/pH}$; $\partial E_c/\partial \text{pH} = -48 \text{ mV/pH}$. 由于 Cu(II)L 在电极反应中的电子得失数为 2, 故参与反应的 H⁺数是 2, 这可能是由于每个巯基丁二酰胺含两个可得失 H⁺的氨基. 由此推断反应过程如下: 电极表面的 Cu(II)L 在电极上被还原为 Cu(0)L. 溶液中的 H₂O₂ 通过扩散到达电极溶液界面, 将 Cu(0)L 氧化成 Cu(II)L, 而自身被还原成 H₂O, 整个过程中纳米 Pt 起到催化作用. 由于 Cu(II)L 能在电位扫描过程中通过 Pt 催化 H₂O₂ 氧化 Cu(0)L 而产生, 故氧化还原峰电流均增大, 该电极的催化原理推测如图 7 所示.

2.4 Au/CuL/nano Pt 修饰电极对 H₂O₂ 的催化条件优化

图 8(a)显示了在 4.0-8.0 的 pH 范围内, 不同 pH 时 Au/CuL/nano Pt 修饰电极对 H₂O₂ 催化还原时的

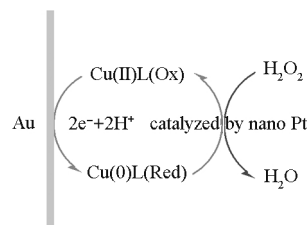
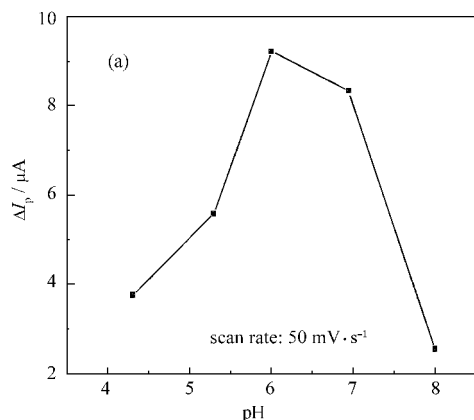


图 7 Au/CuL/nano Pt 修饰电极催化 H₂O₂ 还原过程
Fig.7 Reductive catalization procedure of H₂O₂ by Au/CuL/nano Pt CME

催化电流的大小, 从图中可以看出, 当 pH 为 6.0 时催化电流最大, 故实验 pH=6.0. 原因推测是, CuL 最佳制备在 pH=6.0 左右, 因此当 pH 过大或者过小, 均会造成 CuL 部分分解, 从而阻碍传感器获得最大的灵敏度.

图 8(b)显示了电位对 H₂O₂ 电流测定的影响. 当电位在 50 mV 附近时, 就可以观察到 H₂O₂ 在电极表面的还原. 随着电位从 50 mV 负移到 -100 mV, 稳态电流大幅度增大. 这是因为电位越负, 对 H₂O₂ 还原驱动力就越大. 当电位达到 -35 mV 时, 电流响应达到一个平台, 因此选择 -35 mV 作为该 H₂O₂ 传感器的检测工作电位.

2.5 Au/CuL 和 Au/CuL/nano Pt 修饰电极对 H₂O₂ 的安培测定

图 9 为优化条件下于 5 mL 0.02 mol·L⁻¹ 的 PBS 溶液(pH=6.0)中, 控制电位在 -35 mV, 采用计时电流法分别测定了 Au/CuL 和 Au/CuL/nano Pt 电极对 H₂O₂ 的电流-时间曲线, 每隔 100 s 注入 10 mmol·L⁻¹ 不同容积(1、1.2、4、8、16、32 μL)的 H₂O₂ 共七次, 经过 4.3 s 就能出现稳定的电流台阶峰, 明显快于一般的 HRP 酶电极的平均响应速度(10-50 s)^[8]. 说明

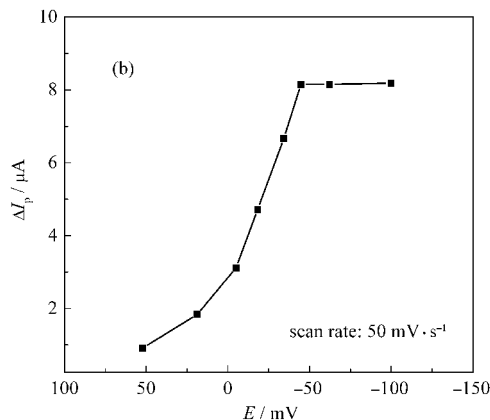


图 8 溶液(a)pH 和(b)电位对 10 mmol·L⁻¹ 传感器 H₂O₂ 催化还原峰电流影响

Fig.8 Influence of (a) pH and (b) potential on catalyzed reductive peak current of the sensor to 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ in 0.2 mol·L⁻¹ PBS buffer solution

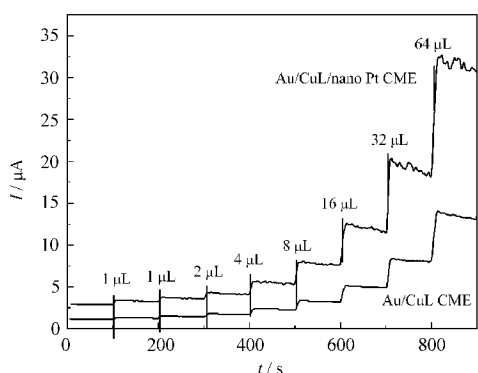


图9 Au/CuL和Au/CuL/nano Pt电极的*I-t*图

Fig.9 Typical current-time response of Au/CuL and Au/CuL/nano Pt CME

successive additions of $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ in $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{PBS}$ with pH of 6.0; applied potential: -35 mV

两根电极均具对 H_2O_2 响应迅速的性能, 而 Au/CuL/nano Pt 更为灵敏.

实验发现 Au/CuL/nano Pt 催化电流增加值 ΔI_p 与 H_2O_2 浓度在 $0.00125\text{--}0.16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系, $R=0.9960$, 检测限为 $0.3 \mu\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (信噪比为3). 当 H_2O_2 浓度高于 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 出现一个电流平台, 说明电极反应具有非常明显的 Michaelis-Menten 酶催化反应动力学特征. 表观米氏常数 (K_M^{app}) 的值可由 Lineweaver-Burk^[9] 方程的电化学形式 $1/I_{\text{SS}} = (K_M^{\text{app}}/I_{\text{max}}) \cdot (1/C) + 1/I_{\text{max}}$ 获得. 方程中的 I_{SS} 是加入 H_2O_2 以后测得的稳态电流; C 是底物的总体浓度; 而 I_{max} 是加入饱和底物后测定的最大电流响应, 由此得到 Au/CuL/nano Pt 电极的 K_M^{app} 为 $0.0390 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于 Yu^[8,9] 和 Wang^[10] 等人用溶胶-凝胶方法固定的 HRP 酶传感器的 K_M^{app} ($0.1\text{--}0.5$), 较低的 K_M^{app} 值说明了电极对 H_2O_2 具有较高的生物亲和性.

2.6 Au/CuL/nano Pt 电极的灵敏度、重现性和稳定性

测定了 Au/CuL/nano Pt 电极对 H_2O_2 的催化电流强度可达 $0.312 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$, 超过酶电极^[15] 的 $0.272 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$. 对 $46 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 连续测定 10 次, 变异系数分别为 3.1% 和 3.9%. 不使用时在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温保存, 保存 70 天后对 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 的响应为初始响应的 95%.

3 结论

合成了一种新型纳米复合催化电极 Au/CuL/

nano Pt, 并具有以下优点: (1) 测定体系中无需加入电子媒介体, 可以直接检测 H_2O_2 底物, 具有无试剂第三代传感器特征; (2) 固定在电极表面的巯基丁二酰胺铜良好的电化学活性具有类似模拟过氧化物酶特征, 对 H_2O_2 有良好的电化学还原催化作用, 电极制备和保存条件较一般酶电极简便; (3) 纳米 Pt 和 CuL 协同催化过氧化氢的电化学还原, 使该电极对 H_2O_2 具有更快 (4.3 s)、更强的响应 (催化电流强度达 $0.312 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$), 较一般酶传感器更为灵敏, 有望用于生物体内痕量 H_2O_2 的检测.

References

- Savadogo, O.; Lee, K.; Oishi, K.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Ota, K. I. *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*: 105
- Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Mater. Res. Bull.*, **2002**, *37*: 1851
- Dong, S. J.; Che, K. L.; Xie, Y. W. Chemical modified electrode (revised ed). Beijing: Science Press, 2003: 123–127 [董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极(修订版). 北京: 科学出版社, 2003: 123–127]
- Chu, D. B.; Shen, G. X.; Zhou, X. F.; Lin, C. J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, *23*(4): 678 [褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌健. 高等学校化学学报, **2002**, *23*(4): 678]
- Chu, D. B.; Wang, F. W.; Wei, Y. J.; Yao, W. L.; Li, X. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, *20*(2): 182 [褚道葆, 王凤武, 魏亦军, 姚文俐, 李晓华. 物理化学学报, **2004**, *20*(2): 182]
- Xiao, Y.; Ju, H. X.; Chen, H. Y. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *391*: 299
- Robinson, J. K.; Bollinger, M. J.; Birks, J. W. *Anal. Chem.*, **1999**, *71*(22): 5131
- Yu, J. H.; Ju, H. X. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*: 3579
- Yu, J. H.; Liu, S. Q.; Ju, H. X. *Biosens. Bioelectron.*, **2003**, *28*: 34
- Sakalund, H.; Wang, J.; Hammerich, O. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *8*: 434
- Karyakin, A. A.; Puganova, E. A.; Budashov, I. A.; Kurochkin, I. N.; Karyakina, E. E.; Levchenko, V. A.; Matveyenko, V. N.; Varfolomeyev, S. D. *Anal. Chem.*, **2004**, *76*(2): 474
- Wang, X.; Li, Y.; Chang, W. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *400*: 135
- Yang, W. R.; Gooding, J. J.; Hibbert, D. B. *Analyst*, **2001**, *126*(9): 1573
- Lisdal, F.; Karube, I. *Biosens. Bioelectron.*, **2002**, *17*(2): 1051
- Shu, X.; Chen, Y.; Yuan, H.; Gao, S.; Xiao, D. *Anal. Chem.*, **2007**, *79*(10): 3695
- Zhou, Y.; Hu, N.; Zeng, Y. *Rusling, J. F. Langmuir*, **2002**, *18*: 211
- Jiang, Z.; Zuo, Y. *Anal. Chem.*, **2001**, *73*: 686
- Zhang, L.; Mei, Y. H.; Zhang, Y. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*(2): 492
- Miah, M. R.; Ohsaka, T. *Anal. Chem.*, **2006**, *78*(4): 1200