

纳米金/石墨烯/硫辛酰胺修饰的 金电极对儿茶酚的催化氧化^①

王 娜¹, 李献锐¹, 王贝贝¹,
赵海燕², 籍雪平¹



了解通信作者
籍雪平的更多成
果, 请扫二维码

1. 河北医科大学 基础医学院, 石家庄 050017; 2. 北京大学 人民医院药剂科, 北京 100044

摘要: 利用电化学还原的方法将还原氧化石墨烯(ERGO)和纳米金(AuNPs)电沉积到硫辛酰胺(T-NH₂)修饰的金电极表面, 研究了儿茶酚在该修饰电极上的电化学反应. 实验表明, 在 0.10 mol/L 磷酸缓冲(pH=7.0)溶液中, 该修饰电极对儿茶酚具有良好的电催化作用, 儿茶酚氧化峰电位比未修饰的金电极负移了 80 mV, 氧化还原峰电流增大很多, 响应电流与儿茶酚浓度在 $1.40 \times 10^{-6} \sim 9.42 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 检测的灵敏度为 $2\ 682.8\ \mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})/\text{cm}^2$, 检测下限为 7.00×10^{-7} mol/L. 此电极具有较好的重现性和稳定性. 对样品进行测定及加标回收实验, 回收率在 97.3%~103.0%之间.

关键词: 儿茶酚; 石墨烯; 纳米金; 修饰电极

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)07-0133-05

儿茶酚(邻苯二酚, CT)是人体内的电活性物质, 直接参与人体内的各种生理过程, 在橡胶、化学试剂、染料、药物、化妆品等工业上也有广泛的应用价值, 但儿茶酚有毒, 易造成环境污染. 因此, 检测微量、痕量的儿茶酚具有重要意义^[1-2]. 然而这些物质的直接电化学反应较弱, 在金电极上的电极反应迟缓、过电位高, 检测比较困难. 因此建立儿茶酚快速、灵敏的检测方法是非常必要的.

近年来, 纳米材料修饰电极已被应用于电化学传感器的研究^[3-4]. 纳米金粒子(AuNPs)具有易于制备、比表面积大、导电性能好、催化能力强等优点^[5], 在构建各类生物传感器方面发挥了广泛的作用^[6-7]. 石墨烯是一个没有能隙的物质, 显示金属性, 与其他碳材料相比, 具有更大的比表面积、电子传导能力高、原料易得且价格便宜等优点, 已在化学、信息、材料和生物等领域得到广泛应用^[8-9]. 石墨烯与 AuNPs 的复合材料兼具了各自的优点, 在传感器构建方面备受关注^[10-11]. 本研究以金电极为基底电极, 在电极表面先自组装一层硫辛酰胺(T-NH₂), 然后利用电化学还原的方法在电极表面电沉积 AuNPs-还原氧化石墨烯(REGO)制备修饰电极, 此修饰电极结合了金纳米颗粒与石墨烯的优点, 有效降低了儿茶酚的过电位, 具有灵敏度高、选择性和稳定性好等特点.

① 收稿日期: 2015-04-13

基金项目: 河北省自然科学基金(2016206150).

作者简介: 王 娜(1981-), 女, 河北邢台人, 硕士, 讲师, 主要从事电化学分析及应用.

通信作者: 籍雪平, 教授, 硕士研究生导师.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI 750 电化学工作站(上海辰华仪器公司), 79HW-1 恒温加热磁力搅拌器(江苏荣华仪器制造有限公司); DV215CD 精密电子天平(OHAUS 公司); KQ2200DE 超声清洗器(昆明超声仪器有限公司).

儿茶酚(天津市科密欧化学试剂有限公司), 硫辛酰胺(Aldrich 化学试剂公司), 石墨粉(光谱纯, 国药集团化学试剂有限公司), 氧化石墨烯(GO) 利用石墨粉采用 Hummers and Offeman 法^[12] 制备得到, 氯金酸(43%, Sigma 公司). 磷酸盐缓冲液由 Na_2HPO_4 和 KH_2PO_4 (A. R.) 配成, 其余试剂均为分析纯, 实验用水为高纯水.

1.2 修饰电极的制备

圆盘金电极依次用 1.0, 0.3, 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉抛光, 使之成镜面, 然后将电极依次用 Piranha(V(浓 H_2SO_4): V(H_2O_2))=3:1) 和乙醇超声清洗. 电极用水清洗后晾干. 将处理好的电极在 4 $^\circ\text{C}$ 条件下浸入 10.00 mmol/L 的 T-NH₂ 无水乙醇溶液中 24 h. 随后修饰电极用无水乙醇和水进行清洗以除去物理吸附的 T-NH₂, 之后在电极表面滴加 8 μL 本研究制备的 GO 分散液, 室温晾干后在搅拌条件下于 1.25 mmol/L HAuCl_4 的 PBS 溶液中, 利用电化学还原方法在 -1.45 V 电位条件下保持 720 s^[13], 从而在修饰电极表面一步电沉积 ERGO-AuNPs.

1.3 测试方法

电化学实验采用三电极系统, ERGO-AuNPs/T-NH₂ 修饰金电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝为对电极, 选取 pH=7.0(0.10 mol/L)的磷酸盐缓冲液为底液进行实验.

2 结果与讨论

2.1 修饰电极 ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 的形貌表征

利用扫描电子显微镜(SEM)观察了 ERGO-AuNPs/T-NH₂ 的表面形貌(图 1). 从图 1 中可以看出, 大量金纳米粒子被均匀包埋或吸附于石墨烯表面, 从而在电极表面形成一个良好的电化学界面.

2.2 电极修饰过程中的电化学表征

不同的修饰电极在 5.00 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的循环伏安曲线见图 2. 图 2 显示, 未修饰的金电极表面出现了一对很好的氧化还原峰(图 2 中曲线 a), $E_{\text{pa}}=0.215$ V, $E_{\text{pc}}=0.135$ V, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}=1$, 此为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的可逆氧化还原电对, 说明 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原电对非常容易到达电极表面, 发生氧化还原反应. 当裸金电极自组装 T-NH₂ 后, 氧化还原峰电流明显降低(图 2 中曲线 b), 表明 T-NH₂ 已经修饰在电极表面, 从而阻碍了电子的传输. 纳米金与石墨烯共同沉积到修饰电极表面后, 氧化还原峰电流显著增大(图 2 中曲线 c), 这是由于 ERGO 和 AuNPs 的协同作用, 最大地扩增了响应电流, 说明纳米金和石墨烯能显著增大电极的比表面积, 增加活性位点, 增强电子的传递. 纳米金与石墨烯复合材料具有更优越的电化学性能.

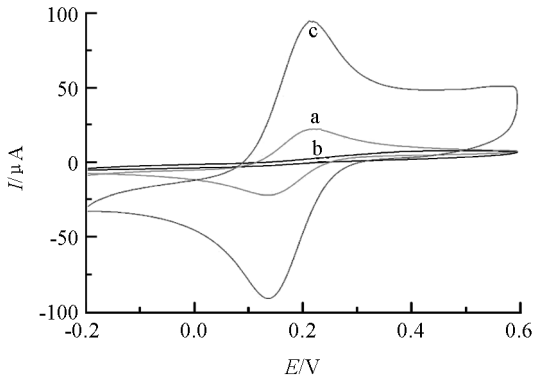
2.3 修饰电极 ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 的电化学性质

图 3 是 ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 在含有 1.20×10^{-4} mol/L 儿茶酚的 PBS(0.10 mol/L, pH=7.0) 中于 -0.1~0.5 V 电位范围内不同扫描速度时的循环伏安图, 扫速由里向外分别为 10, 20, 50, 80, 100, 150, 200, 300 mV/s. 从图 3 中可以看出, 随着扫速的增加其氧化峰电位稍正移, 还原峰电位稍负移, 氧化还原峰电流均明显增大, 响应峰电流 I_p 跟扫速 v 呈良好的线性关系(图 3 插图), 其线性回归方



图 1 ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 电极的 SEM 图

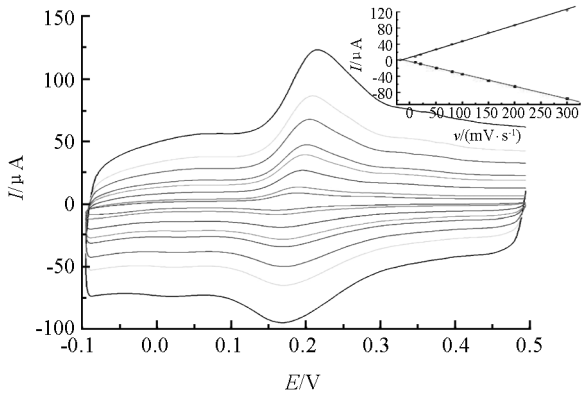
程分别为 $I_{pa}=6.614\ 7+0.397\ 7v$, $r=0.999\ 3$ 和 $I_{pc}=-2.988\ 6-0.309\ 2v$, $r=0.999\ 7$, 表明电极反应过程受吸附控制。



扫速: 50 mV/s.

a. 裸金电极; b. T-NH₂/Au 电极; c. ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 电极.

图 2 电极在 5.00 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 溶液中的循环伏安图



底液: 1.20×10^{-4} mol/L 儿茶酚的 PBS(0.10 mol/L, pH = 7.0); $v=10, 20, 50, 80, 100, 150, 200, 300$ mV/s(从内向外). 插图为扫描速度与峰电流关系图.

图 3 修饰电极在不同扫速下的循环伏安图

2.4 pH 对修饰电极的影响

在含有 6.00×10^{-5} mol/L 儿茶酚的 PBS(0.10 mol/L, pH=5.0~7.5) 中, ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 对儿茶酚的催化作用见图 4. 结果表明, 随着 pH 值的增大, 氧化峰电流增大, 至 pH=7.0 达到最大值. 同时发现在测定的 pH 值范围内, 氧化还原峰峰电位均随着 pH 值的增加而负移, 且峰电位与 pH 值呈良好的线性关系(图 4 插图). 线性回归方程: $E_p=0.562\ 1-0.053\ 1\ \text{pH}$, $r=-0.993$, 斜率为 $-0.053\ 1\ \text{mV/pH}$, 这表明电极反应是等电子等质子转移过程. 另外, 由图 5 曲线 d 可知, 儿茶酚在修饰电极上发生可逆的氧化还原反应, $\Delta E=30\ \text{mV}$, 根据可逆电极反应特征, $\Delta E=0.059\ 2/n$, 其氧化为 2 电子 2 质子过程^[14-15].

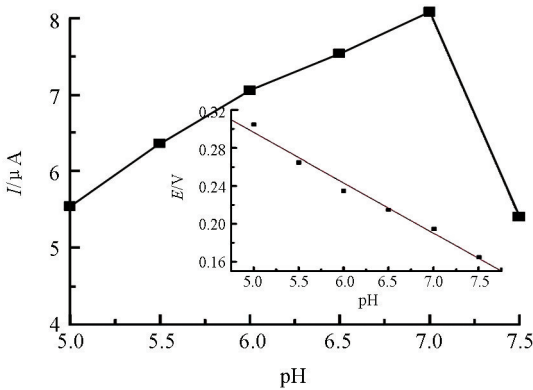
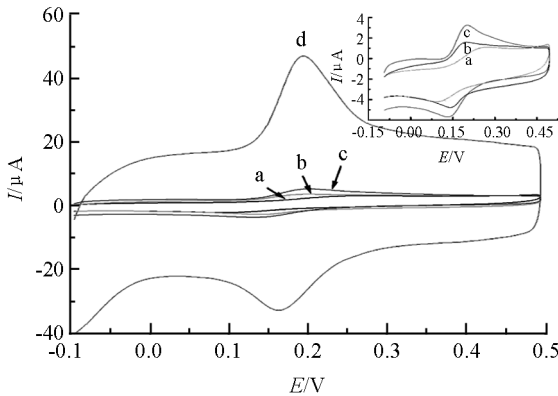


图 4 在 6.00×10^{-5} mol/L 儿茶酚中 pH 值对峰电流和峰电位的影响



扫速: 50 mV/s. 插图为(a)、(b)和(c)的放大图.

a. 裸金电极; b. AuNPs/T-NH₂/Au 电极; c. ERGO/T-NH₂/Au 电极; d. ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 电极.

图 5 不同电极在 1×10^{-4} mol/L 儿茶酚中的循环伏安图

2.5 不同修饰电极对儿茶酚的电催化氧化

图 5 是 1.00×10^{-4} mol/L 儿茶酚在不同电极上的循环伏安图. 从图 5 中可知, 儿茶酚在裸电极上(图 5 中曲线 a)的氧化和还原峰电位分别为 0.275, 0.095 V, 相差达 0.18 V, 峰电流很小. 而相同浓度的儿茶酚在 AuNPs/T-NH₂/Au 上(图 5 中曲线 b), 氧化还原峰电流有所增大, 氧化还原峰电位分别为 0.195, 0.145 V, 相差 50 mV, 这是由于 AuNPs 良好的生物相容性和较大的比表面积对儿茶酚具有良好的催化效应, 在 ERGO/T-NH₂/Au 电极上(图 5 中曲线 c), 儿茶酚的氧化还原峰电流显著增加, 氧化还

原峰电位为 0.205,0.135 V,相差 70 mV,这是由于 ERGO 具有优良的导电性和丰富的活性官能团,表现出优异的催化活性,在 ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 电极上(图 5 中曲线 d),儿茶酚的氧化还原峰电流进一步增大,氧化还原峰电位为 0.195,0.165 V,相差 30 mV,反应的可逆性良好,跟裸金电极相比氧化峰电位降低了 80 mV,这是由于 AuNPs 和 ERGO 的协同效应对儿茶酚产生了明显的电催化作用,使儿茶酚更容易发生可逆的氧化还原反应.

2.6 ERGO-AuNPs/T-NH₂/Au 的响应性能

在最佳实验条件下,采用循环伏安法测定儿茶酚在修饰电极上的氧化峰电流与浓度的关系(图 6),随着儿茶酚的不断加入,氧化峰电流逐渐增加,在 $1.40\times10^{-6}\sim9.42\times10^{-3}$ mol/L 浓度范围内,氧化峰电流与浓度呈良好的线性关系,线性回归方程 $I_p(\mu A)=84.24c(\text{mmol/L})+33.61$,相关系数 $r=0.998$,检出限为 7.00×10^{-7} mol/L,由标准曲线斜率计算得到的灵敏度为 $2\,682.8\,\mu A\cdot(\text{mmol/L})/\text{cm}^2$,与文献[1]和文献[6]相比,灵敏度得到了显著的改善.

2.7 修饰电极的稳定性及重现性

在最佳实验条件下,将该修饰电极对 4.00×10^{-5} mol/L 儿茶酚平行测定 6 次,得到相对标准偏差为 4.2%,表明重现性较好.将此修饰电极保存在 pH=7.0 的磷酸盐缓冲溶液中,15 d 后测定同浓度的儿茶酚,峰电流为原来值的 89.0%,表明此电极稳定性较好.

2.8 干扰实验

在最佳实验条件下,按试验方法对 5.00×10^{-5} mol/L⁻¹ 儿茶酚进行测定,当相对误差在±5%以内,100 倍的 NH₄⁺,Ca²⁺,K⁺,Na⁺,Mg²⁺,NO₃⁻,Zn²⁺,SO₄²⁻,20 倍的苯酚均不产生干扰.

2.9 回收率测试

制备模拟废水样 1 份,模拟废水样中含有 Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Cl⁻,Br⁻ 等离子,采用工作曲线法对不同浓度的儿茶酚进行样品的加标回收试验,测定结果见表 1.

表 1 儿茶酚在 pH=7.0 的 PBS 中的回收率

初始浓度/ (mol·L ⁻¹)	加入标准的浓度/ (mol·L ⁻¹)	总浓度测定值/ (mol·L ⁻¹)	回收率/ %
3.04×10^{-5}	1.00×10^{-5}	4.07×10^{-5}	103.0
6.13×10^{-5}	2.00×10^{-5}	8.17×10^{-5}	102.0
9.08×10^{-5}	3.00×10^{-5}	1.20×10^{-4}	97.3

3 结 论

本文采用电化学还原的方法将 AuNPs-ERGO 电沉积到 T-NH₂ 自组装的金电极表面,从而制备了 ERGO-AuNPs/T-NH₂ 修饰电极,修饰电极在-0.1~0.5 V 电位范围内出现一对良好的氧化还原峰.该电极对儿茶酚具有良好的催化氧化作用,催化电流与儿茶酚在 $1.40\times10^{-6}\sim9.42\times10^{-3}$ mol/L 浓度范围内呈现良好的线性关系,稳定性和重现性优良.

参考文献:

[1] JI Xue-ping, LI Xian-rui, WANG Na, et al. Attachment of Tyrosinase on Mixed Self-Assembled Monolayers for the Construction of Electrochemical Biosensor [J]. Chinese Chem Lett, 2010, 21(10): 1239—1240.

[2] CHEN Xiao-yan, ZHENG Rui-juan, QIN Su-fang, et al. Hot Electron-Induced Cathodic Electrochemiluminescence at Oil Film-Covered Carbon Paste Electrode and Application to Nano-Molar Determination of Catechol [J]. Talanta, 2012, 101: 362—367.

[3] HUANG Ke-jing, LI Jing, Wu Ying-ying, et al. Amperometric Immunobiosensor for α-Fetoprotein Using Au Nanoparticles/chitosan/TiO₂-Graphene Composite Based Platform [J]. Bioelectrochemistry, 2013, 90: 18—23.

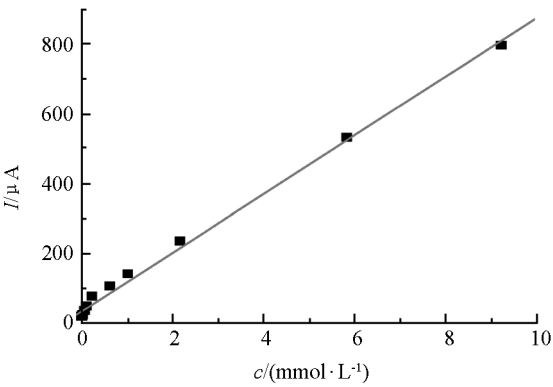


图 6 电流-浓度关系图

- [4] HUANG Jiao-ling, TIAN Jian-niao, ZHAO Yan-chun, et al. Ag/Au Nanoparticles Coated Graphene Electrochemical Sensor for Ultrasensitive Analysis of Carcinoembryonic Antigen in Clinical Immunoassay [J]. *Sensors Actuators B*, 2015, 206: 570–576.
- [5] XIAN Yue-zhong, HU Yi, LIU Fang, et al. Glucose Biosensor Based on Au Nanoparticles-Conductive Polyaniline Nanocomposite [J]. *Biosen Bioelectron*, 2006, 21(10): 1996–2000.
- [6] LI Xian-rui, REN Tian-kun, WANG Na, et al. Gold Nanoparticles-Enhanced Amperometric Tyrosinase Biosensor Based on Three-Dimensional Sol-Gel Film-Modified Gold Electrodes [J]. *Anal Sci*, 2013, 29(4): 473–477.
- [7] 周国清. 基于聚乙烯吡咯烷酮/纳米金固定辣根过氧化物酶的生物传感器 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 36(4): 41–45.
- [8] ZHAO Hai-yan, JI Xue-ping, WANG Bei-bei, et al. An Ultra-Sensitive Acetylcholinesterase Biosensor Based on Reduced Graphene Oxide-Au Nanoparticles- β -Cyclodextrin/prussian Blue-Chitosan Nanocomposites for Organophosphorus Pesticides Detection [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 65: 23–30.
- [9] 贺叶露, 赖于树, 舒纯军, 等. 纳米石墨片的场发射性能研究与应用 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2013, 35(1): 99–103.
- [10] 孙伟, 王丹, 张媛媛, 等. 电化学沉积纳米金和石墨烯修饰离子液体碳糊电极检测芦丁的研究 [J]. *分析化学*, 2013, 41(5): 709–713.
- [11] YANG Zhan-jun, LUO Shu-fen, LI Juan, et al. A Streptavidin Functionalized Graphene Oxide/Au Nanoparticles Composite for the Construction of Sensitive Chemiluminescent Immunosensor [J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 839: 67–73.
- [12] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of Graphitic Oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339–1344.
- [13] GUO Hui-lin, WANG Xian-fei, QIAN Qing-yun, et al. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets [J]. *Amer Chemical Soc*, 2009, 3(9): 2653–2659.
- [14] ZHANG Qing, PAN Da-wei, ZHANG Hai-yun, et al. Development of A Poly(alizarin red S)/ionic Liquid Film Modified Electrode for Voltammetric Determination of Catechol [J]. *Electrochim Acta*, 2014, 133: 23–29.
- [15] HAN Jin-tu, HUANG Ke-jing, LI Jing, et al. β -Cyclodextrin-Cobalt Ferrite Nanocomposite as Enhanced Sensing Platform for Catechol Determination [J]. *Colloid Surface B Biointerfaces*, 2012, 98: 58–62.

Catalytic Oxidation of Catechol at Gold Nanoparticles/Graphene/Thioctic Acid Amide-Modified Gold Electrode

WANG Na¹, LI Xian-rui¹, WANG Bei-bei¹,
ZHAO Hai-yan², JI Xue-ping¹

1. Department of Medical Chemistry, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China;

2. Department of Pharmacy, People's Hospital of Peking University, Beijing 100044, China

Abstract: Based on direct electrodeposition of electrochemically reduced graphene oxide (ERGO)-Au nanoparticles (AuNPs) on thioctic acid amide (T-NH₂) self-assembled monolayers, a novel electrochemical sensor (SAMs)-modified gold electrode has been developed for the electrochemical response of catechol (CT). The modified electrode shows an excellent catalysis for catechol oxidation in a 0.10 mol/L phosphate buffer solution (pH 7.0). The peak potential shifts negatively to 80 mV on the modified gold electrode compared with the unmodified gold electrode, and the anodic and cathodic currents increase obviously. The current value is in a good linear relationship with catechol concentration over the range of 1.40×10^{-6} mol/L to 9.42×10^{-3} mol/L. The sensitivity is $2\,682.8 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})/\text{cm}^2$ and the detection limit is 7.00×10^{-7} mol/L. The electrode has a satisfactory reproducibility and stability. This method has been successfully used in the determination of catechol in injection with the recovery between 97.3%–103.0%.

Key words: catechol; graphene; Au nanoparticle; chemically modified electrode

