

碳纳米管负载铂-二氧化钌纳米颗粒用于葡萄糖传感器的研究

李利花¹ 蔡自由^{*1} 黄勇红¹ 李永冲¹ 张伟德^{*2}

¹(广东食品药品职业学院, 广州 510520) ²(华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要 建立了多壁碳纳米管(MWNTs)负载铂-二氧化钌纳米颗粒的液相化学还原法。以 Nafion 为固定剂,将 Pt-RuO₂/MWNTs 复合材料修饰于玻碳电极的表面,制备了一种无酶型葡萄糖传感器。实验表明:复合材料修饰的电极对葡萄糖响应电流明显,并且受抗坏血酸(AA)、多巴胺(DA)和尿酸(UA)的干扰小。本实验采用安培法测定葡萄糖,线性范围为 $2.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L($R=0.9965$);灵敏度为 $119.26 \mu\text{A cm}^{-2} (\text{mmol/L})^{-1}$;检出限为 1.25×10^{-5} mol/L(信噪比为 3);响应时间为 4.8 s。Pt-RuO₂/MWNTs 修饰电极可作为性能良好的无酶型葡萄糖传感器。

关键词 多壁碳纳米管; 纳米颗粒; 葡萄糖; 无酶型传感器

1 引言

糖尿病是世界性的多发病和常见病,它严重威胁着人类健康,是仅次于心血管病和癌症的第三大危险疾病。糖尿病的诊断和治疗是全世界生物学工程界面临的重大课题。酶电极葡萄糖生物传感器是检测葡萄糖浓度最常用的方法之一,但是这种方法的催化活性和稳定性不高,并且受温度、湿度以及 pH 值的变化影响较大。因此,寻找新材料、新方法制备电流响应值高的新型葡萄糖传感器非常必要。

碳纳米管是优良的催化剂载体,不仅具有较大的表面积和较高的电子传递速率,同时还具有独特的电学和力学性能,在电化学反应中可以作为优越的电子传递媒介。因此,越来越多研究者将碳纳米管应用于电化学传感器领域^[1~8]。

纳米级的金属颗粒表现出不同于宏观金属材料的优异性能,这种分散的金属颗粒在多种化学和电化学反应中具有良好的催化性能。如 Pt 纳米粒子具有表面积大、表面活性位点多,在很多重要的反应中起着有效的催化作用,如对甲醇的电催化氧化^[9,10]及对 O₂ 的电催化还原^[11]等。此外,贵金属纳米粒子具有很好的化学稳定性。本研究组曾尝试通过液相化学还原法将 Pt 纳米粒子负载于碳纳米管,制备了 Pt/MWNTs 无酶型葡萄糖传感器^[12],将 PtRu 纳米粒子负载于碳纳米管,制备了 PtRu/MWNTs 无酶型葡萄糖传感器^[13]。

二氧化钌是一种金属氧化物,其大部分的研究都集中在电化学电极材料方面^[14]。本研究将铂-二氧化钌负载在碳纳米管上,制备成 PtRuO₂/MWNTs 无酶型葡萄糖传感器,将其用于葡萄糖的测定。与已制备的 Pt/MWNTs、PtRu/MWNTs 葡萄糖传感器相比,此传感器表现出响应时间更短、灵敏度更高、检出限更低等特点。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI660C 型电化学工作站(上海辰华有限公司);FA2004B 精密电子天平(上海精密科学仪器有限公司);氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O)、氯化钌(RuCl₃)、Nafion 试剂、β-D 葡萄糖等均为分析纯试剂;多壁碳纳米管(MWNTs,纯度>95%);抛光粉(0.3 和 0.5 μm),所用溶液均用二次蒸馏水配制。

2.2 Pt-RuO₂/MWNTs 葡萄糖传感器的制备

2.2.1 碳纳米管的纯化和羧基化 MWNTs 置于丙酮中 60℃ 回流 5 h,洗涤抽滤干燥研磨后置于浓

2011-06-30 收稿;2011-10-31 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20773041)资助项目

* E-mail: ziyoutsai@163.com, zhangwd@scut.edu.cn

H₂SO₄-浓 HNO₃ 混酸溶液(3:1,V/V)中,室温下浸泡 24 h,抽滤干燥研磨后置于 30% H₂O₂ 中浸泡 24 h,用去离子水洗涤至中性。放入烘箱中 80 °C 干燥 8 h,完成后研磨保存待用。采用这种混酸处理法既可以除去 MWNTs 中的金属、无定型 C 等杂质,还可以在 MWNTs 上生成 —COOH, —CO, —OH 等官能团,有利于金属离子的沉积。

2.2.2 催化剂的制备 将 0.1646 g RuCl₃ 溶于 40 mL 水中,加入 0.5 g MWNTs,0.202 g 聚乙烯醇,超声 30 min,150 °C 水热 16 h,洗涤,干燥,300 °C 煅烧 2 h,得到 RuO₂/MWNTs 催化剂。再将 Pt 纳米粒子负载于 RuO₂/MWNTs 催化剂上,得到 Pt-RuO₂/MWNTs 催化剂,具体方法如下:称取适量制备好的 RuO₂/MWNTs 至 50 mL 单口烧瓶中,加入 15 mL 乙二醇,超声分散 30 min,转移到反应釜中,依次用 5 mL 乙二醇和 5 mL 丙酮洗涤烧瓶,洗涤液一并转入到反应釜中,边搅拌边加入适量 H₂PtCl₆ 溶液及柠檬酸钠(H₂PtCl₆ 与柠檬酸钠摩尔比为 1:2);搅拌均匀后,缓慢加入 5% H₂O₂ 溶液,调节至 pH = 8,继续搅拌 30 min,使混合物充分混合;将反应釜置于 150 °C 油浴中,恒温反应 8 h,过滤,洗涤,70 °C 过夜干燥;将干燥后的产物研磨,即得到 Pt-RuO₂/MWNTs 催化剂,保存待用。

2.3 电化学实验

三电极体系的对电极为 Pt 丝,参比电极为 Ag/AgCl(3 mol/L KCl)电极,本研究所测电位均相对于此参比电极。工作电极具体制备过程见文献[12]。工作电极基体为玻碳电极(直径为 3 mm)。玻碳电极经抛光、清洗和干燥后,将 5 mg Pt-RuO₂/MWNTs 催化剂,以 2 mL 0.25% Nafion-乙醇为溶剂超声成悬浊液,取 2 μL 滴于玻碳电极表面,自然晾干后再滴 2 μL,重复同样的步骤共滴 16 μL 催化剂溶液于玻碳电极上,自然晾干。电解液为含或不含葡萄糖的 0.1 mol/L NaOH 溶液。测试均在常温下进行。

3 结果与讨论

3.1 传感器对葡萄糖的伏安响应

图 1 显示了 Pt-RuO₂/MWNTs 电极在 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L NaOH+25 mmol/L 葡萄糖溶液中的循环伏安图(CV)。从图 1 可见,葡萄糖的氧化还原反应发生在电位 0.4~0.8 V 的范围内,氢的吸脱附区域在-1.0~-0.4 V 范围内,铂的氧化还原区域在-0.4~0.4 V。虽然在 CV 曲线上葡萄糖并没有表现出很明显的氧化峰,然而 Pt-RuO₂/MWNTs 电极在对葡萄糖的安培响应测试中观察到了明显的响应。

3.2 Pt-RuO₂/MWNTs 葡萄糖传感器的性能

3.2.1 工作电位的确定 为了确定此葡萄糖传感器的最佳工作电位,考察了工作电位对该电极测定葡萄糖的安培响应电流的影响。Pt-RuO₂/MWNTs 电极在不同的工作电位(0.30~0.55 V)工作时,其瞬时电流允许衰减到稳定状态才进行记录,如图 2 所示。从图 2 可见,随着工作电位的正移,催化电流逐渐增大,当工作电位为 0.5 V 时,传感器的催化电流达到最大。本研究选择的工作电位为 0.5 V,在此电位下可以更灵敏地测定葡萄糖。

3.2.2 葡萄糖传感器的工作曲线 在最佳电位 0.5 V 下,电极对葡萄糖进行了安培测试。图 3A 显示了 Pt-RuO₂/MWNTs 传感器在 0.5 V 电位下对葡萄糖的计时电流。图 3B 显示了传感器的校正曲线。葡萄糖浓度线性范围为 2.0~10 mmol/L,相关系数 $R = 0.9965$,灵敏度为 $119.26 \mu\text{A cm}^{-2} (\text{mmol/L})^{-1}$,检出限为 $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (信噪比为 3),响应时间为 4.8 s。

3.2.3 干扰实验 由于此电极表面对葡萄糖的氧化无特定选择性,血液中存在其它物质,如抗坏血酸(AA)、多巴胺(DP)和尿酸(UA),在此电极上也有响应。但是,这些干扰物质的响应电流相对于葡萄糖的响应电流很小,可忽略不计。在人的血液中,这些干扰物质的浓度比葡萄糖的浓度小得多,所以本方法对血液中葡萄糖的测量具有较好的选择性。图 4 显示了干扰物质抗坏血酸(AA)、多巴胺(DP)和尿酸(UA)在其生理水平范围内对此电极在 0.5 V 处的干扰。AA, DP 和 UA 的响应电流相对葡萄糖的响应电流可忽略不计,表明传感器在此工作电位下具有良好的选择性,对这 3 种干扰物质具有良好的抗干扰能力。此电极在电位 0.5 V 下能够灵敏而又选择性地测定葡萄糖。传感器无需特殊保管,可重复利用多次。

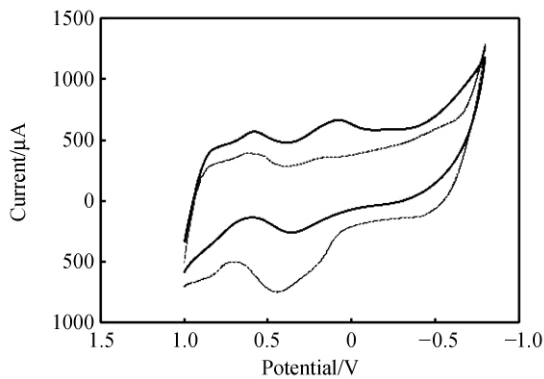
图 1 Pt-RuO₂/MWNTs 电极的 CV 图

Fig. 1 CVs of a Pt-RuO₂/MWNTs electrode in a 0.1 mol/L NaOH solution in the presence (solid curve) and the absence (dotted curve) of 2.5×10^{-2} mol/L glucose at a scan rate of 100 mV/s

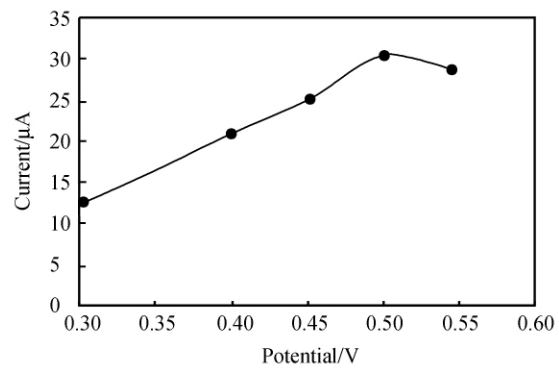
图 2 测试电位对 Pt-RuO₂/MWNTs 电极的影响

Fig. 2 Effect of applied potential on Pt-RuO₂/MWNTs electrode in 0.1 mol/L NaOH solution containing 0.03 mol/L glucose

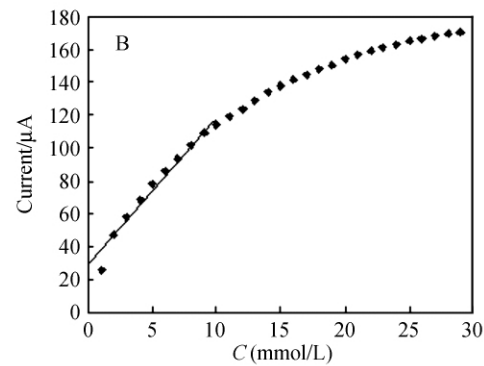
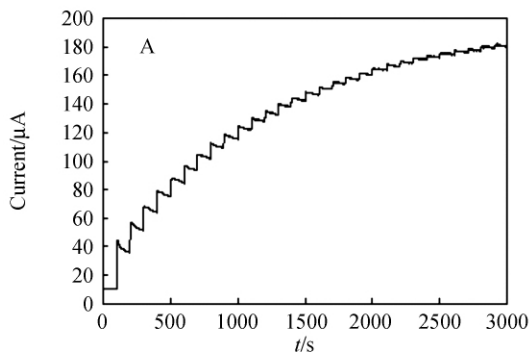


图 3 (A)Pt-RuO₂/MWNTs 对葡萄糖的安培响应;(B)响应标准曲线底液:0.1 mol/L NaOH 溶液,葡萄糖:1.0 mmol/L; 电位:0.5 V

Fig. 3 Amperometric response of biosensor to successive addition of 1.0 mmol/L glucose into 0.1 mol/L NaOH (A) and its corresponding calibration curve (B) potential 0.5 V

References

- XU Ying, ZHAO Kun, ZHANG Xiao-Yan, HE Pin-Gang, FANG Yu-Zhi. *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(4): 672~678
徐颖, 赵琨, 张小燕, 何品刚, 方禹之. *高等学校化学学报*, **2010**, 31(4): 672~678
- CHEN Chao-Ping, LIU Wen-Xia, HE Xiao-Ying, CAI Duo-Chang. *Journal of China West Normal University, Natural Sciences*, **2003**, 24(2): 177~180
陈朝平, 刘文霞, 何晓英, 蔡铎昌. *西华师范大学学报自然科学版*, **2003**, 24(2): 177~180
- Mustafa M, Wang J, Merkoci A, Lin Y. *Electrochem. Commun.*, **2002**, 4(10): 743
- WANG Mei-Fang, ZHANG Wei, FANG Bin. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(1): 125~128
汪美芳, 张伟, 方宾. *分析化学*, **2010**, 38(1): 125~128
- Guisseppi-Elie A, Lei C H, Baughman R H. *Nanotechnology*, **2002**, 13(5): 559~564

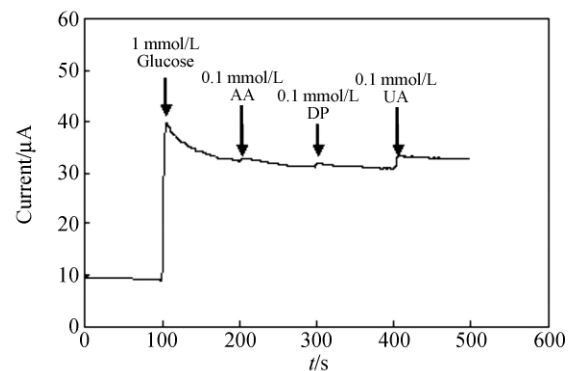
图 4 干扰物质对 Pt-RuO₂/MWNTs 传感器的影响

Fig. 4 Effect of interfering species on biosensor response

