

文章编号: 1004-4353(2022)02-0158-06

毛柄金钱菌碳材料修饰电极测定过氧化氢

刘闪闪¹, 康明伦¹, 金彪², 金东日¹

(1. 延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002; 2. 延边大学 分析测试中心, 吉林 延吉 133002)

摘要:以毛柄金钱菌为碳前驱体制备了一种生物质多孔碳材料(BPC),并将其修饰到玻碳电极(GCE)表面,以此构筑了一种电化学传感器(BPC/GCE).采用扫描电镜(SEM)、X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、拉曼(Raman)光谱和氮气吸附-脱附测试对BPC的形貌和结构进行了表征.运用循环伏安法(CV)、交流阻抗法(EIS)及电流-时间曲线研究了过氧化氢(H_2O_2)在该传感器上的电化学行为.结果显示,基于BPC/GCE电极的 H_2O_2 传感器在 $15 \sim 300 \mu\text{mol/L}$ 范围内, H_2O_2 的浓度与传感器信号呈线性关系,检出限为 $7.5 \mu\text{mol/L}$,且抗干扰能力强.利用所制备的 H_2O_2 传感器检测人尿中的 H_2O_2 显示,其加标回收率为 $95.9\% \sim 101.2\%$,相对标准偏差为 $2.8\% \sim 8.7\%$,因此该方法可用于人体液中 H_2O_2 的检测.

关键词:毛柄金钱; 过氧化氢; 生物质; 多孔碳; 电化学传感器

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

Determination of hydrogen peroxide by carbon material modified electrode derived from *Flammulina velutiper*

LIU Shanshan¹, KANG Minglun¹, JIN Biao², JIN Dongri¹

(1. College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China;

2. Analysis and Testing Center, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: Biomass derived mesoporous carbon (BPC) was prepared by carbonization of *Flammulina velutiper*, and then modified on the surface of glassy carbon electrode (GCE) to construct electrochemical sensor. The morphology and structure of BPC were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy and N_2 adsorption and desorption method. The electrochemical behavior of H_2O_2 on the sensor was studied by cyclic voltammetry (CV), AC impedance spectroscopy (EIS) and current time curve. In the range of $15 \sim 300 \mu\text{mol/L}$, the H_2O_2 concentration was linear to the sensor signal, the detection limit is $7.5 \mu\text{mol/L}$, and the anti-interference ability is strong for the obtained H_2O_2 sensor based on the BPC/GCE electrode. Furthermore, detection the H_2O_2 in human urine display the recovery rate of H_2O_2 was $95.9\% \sim 101.2\%$, and the relative standard deviation was $2.8\% \sim 8.7\%$. Thus, the method can use for the detection of H_2O_2 in body fluids.

Keywords: *Flammulina velutiper*; hydrogen peroxide; biomass; mesoporous carbon; electrochemical sensor

0 引言

过氧化氢(H_2O_2)不仅是一种重要的化工原

料,而且其在人体内也是一种重要的活性氧(参与人体内的多个生理反应)^[1-2],可起到调节细胞分

收稿日期: 2021-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(22064017)

第一作者: 刘闪闪(1995—),女,硕士研究生,研究方向为电化学.

通信作者: 金东日(1965—),男(朝鲜族),博士,教授,研究方向为药物分析.

裂、细胞免疫以及重建血管等作用^[3]. 研究显示, 过度使用 H_2O_2 不仅会破坏环境, 而且人体接触 H_2O_2 后会促使细胞老化^[4], 因此研究其检测技术对环境保护和人类健康具有重要意义. 目前, 检测 H_2O_2 的方法主要有滴定法^[5]、色谱法^[6]、化学发光法^[7]、荧光法^[8] 及电化学传感器法^[9] 等, 其中电化学传感器法因具有灵敏度高、操作简单、响应速度快、选择性好等优点而被广泛应用^[10-11]. 近年来, 一些学者利用石墨烯、碳纳米管和碳纤维制备了碳基 H_2O_2 电化学传感器^[12-13], 但这些碳材料严重依赖于石化燃料, 且合成条件苛刻, 易破坏环境. 由于自然界中的大多生物物质具有天然微观结构, 而且富含碳元素, 可再生, 因此可作为理想的碳材料前驱体和将其衍生成为良好的碳基材料电极^[14].

毛柄金钱菌(*Flammulina velutiper*) 作为常见的食用菌类之一, 产量巨大, 价格低廉^[15]; 因此, 本文以毛柄金钱菌为碳源, 用碳化法制备了一种生物质衍生多孔碳材料(BPC), 并利用其修饰玻碳电极制备了一种电化学传感器(BPC/GCE), 同时还研究了 H_2O_2 在该传感器上的电化学行为.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SU 8010 冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司); D/max-2200/PC 全自动 X 射线衍射仪(日本理学株式会社); JP/NRS-3300 Raman 光谱仪(日本 JASCO 公司); K-Alpha X 射线光电子能谱(英国 Thermo Scientific 公司); CHI660E 电化学工作站(北京华科普天科技有限责任公司); WS70-1 红外灯干燥箱(海宁市奇异照明电器有限公司).

抗坏血酸、葡萄糖、尿酸、铁氰化钾、氯化钾、柠檬酸(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司); 磷酸氢二钠、磷酸二氢钠(分子生物学级, 上海阿拉丁试剂有限公司); 过氧化氢、硝酸、35% 盐酸(国药集团化学试剂科技有限公司); α -氧化铝抛光粉(天津艾达恒晟科技发展有限公司); 无水乙醇、氢氧化钠(天津科密欧化学试剂有限公司); N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 梯希爱(上海)化成工业发

展有限公司); 氮气(延吉吉盛气体有限公司); 毛柄金钱菌购自延吉千盛超市.

1.2 BPC 的制备

在室温下晾干毛柄金钱菌后切段(长度约为 0.5 cm). 将切段后的毛柄金钱菌置于管式气氛炉中, 在氮气环境下以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 并持续加热 3 h($800\text{ }^\circ\text{C}$). 将得到的黑色固体粉末依次加入浓度均为 6 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液中洗涤, 并在搅拌下水浴加热($60\text{ }^\circ\text{C}$) 12 h. 将混合物转移到离心管后再加入适量蒸馏水离心、洗涤, 烘干(真空干燥箱, $80\text{ }^\circ\text{C}$) 后研磨即得 BPC(黑色粉末状).

1.3 BPC/GCE 的制备

先将 GCE 依次分别用 1.0 、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 和 50 nm 的氧化铝抛光粉进行抛光打磨, 然后依次用乙醇和二次蒸馏水超声洗涤(洗去电极表面杂质), 由此得到表面光滑的裸玻碳电极. 将制备得到的 BPC 粉末加入到 DMF 中, 超声处理 3 h 后得到均匀的混合悬浮液; 取一定量的混合液滴到已预处理的玻碳电极表面, 在红外灯下干燥后即得到 BPC/GCE.

1.4 电化学法测定 H_2O_2

以 BPC/GCE 电极为工作电极, 饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂(Pt) 丝电极为对比电极. 在氮气饱和的 0.1 mol/L 磷酸缓冲盐溶液(PBS, 用磷酸二氢钠和磷酸氢二钠配制成 $\text{pH } 7.0$) 中加入不同浓度的 H_2O_2 , 然后在 -0.3 V 电位下利用电流-时间曲线法测定 H_2O_2 .

2 结果与分析

2.1 BPC 的表征

图 1(a) 是 BPC 的 SEM 图. 由图可见, BPC 是一种有大孔和介孔的多孔碳材料, 表明该结构有利于电解液的渗透和传输^[16]. 图 1(b) 是 BPC 的 Raman 谱图. 图中有 2 个明显的吸收峰, 分别位于 1348 cm^{-1} 的 D 带和 1596 cm^{-1} 的 G 带, 且 D 峰和 G 峰的相对强度之比(I_D/I_G) 为 2.49, 这表明 BPC 具有大量的边缘缺陷^[17].

图 1(c) 为 BPC 的 XRD 图. 由图可见, 在衍射角 26° 和 43° 附近处有典型的碳材料衍射峰, 这 2

个峰分别对应于石墨化碳材料的(002)晶面和(101)晶面. 这表明,在管式炉热解过程中形成了无定型碳和部分石墨碳.

为探究BPC的元素组成和其含量,对BPC进行了XPS测试,结果如图1(d)所示. 由图可见,在285、399、532 eV处有3个峰,分别对应于C1s峰、N1s峰、O1s峰,即BPC主要由C、N和O 3种元素组成,且相对百分含量分别为80.69%、15.58%和3.73%. 研究显示,在碳材料中掺杂一定的杂原子(氧原子和氮原子)有利于提升材料的导电性^[18].

图1(e)和(f)分别为氮气吸附-脱附曲线图和孔径分布图. 经计算(根据氮气吸附-脱附等温线、BET(Brunauer-Emmett-Teller)理论和BJH(Brunauer-Joyner-Halenda)模型)BPC的比表面积为 $268.07 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径大多为4 nm. 以上SEM、Raman、XRD、XPS的结果表明,BPC是一种具有较大比表面积和丰富的缺陷位点结构的多孔碳材料,因此BPC有助于物质的氧化还原反应^[19].

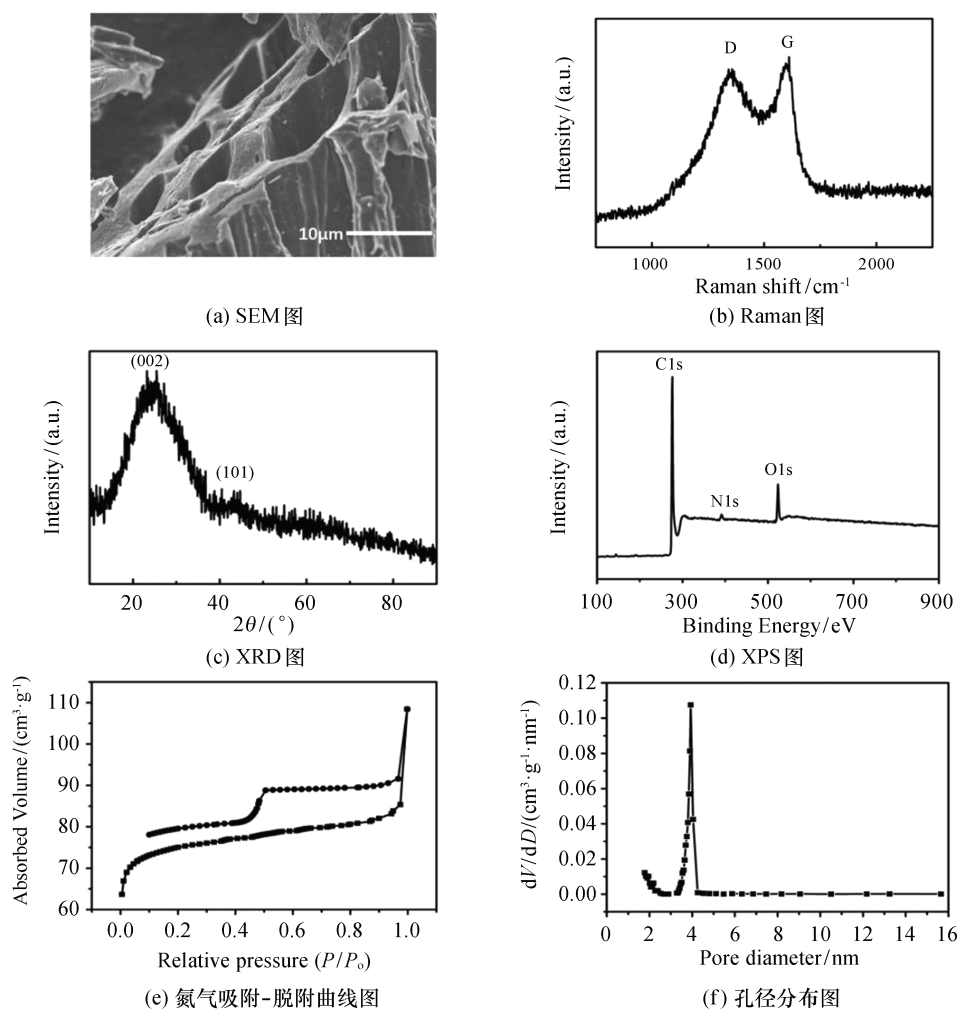


图1 BPC的表征图

2.2 修饰电极 BPC/GCE 的电化学行为

图2(a)为BPC/GCE和GCE在0.1 mol/L KCl溶液(含 $5 \mu\text{mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)中的循环伏安(CV)图. 由图可见,BPC/GCE的峰电流大于GCE的峰电流,这表明电极经多孔碳材料的修饰后能显著提高电极的导电性能. BPC/GCE和

GCE的氧化峰和还原峰的电位差(ΔE_p)分别为93 mV和106 mV. 经计算(根据Nicholson方程和Randles-Sevcik方程),BPC/GCE的异相电子转移速率和电化学活性面积分别为 $0.00221 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.102 cm^2 ,而GCE的异相电子转移速率和电化学活性面积分别为 $0.00150 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和

0.077 cm^2 . 由此表明, BPC/GCE 的电化学性能优于 GCE.

图 2(b) 为 BPC/GCE 和 GCE 在 $5 \mu\text{mol/L}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 0.1 mol/L KCl 混合溶液中的 EIS 图. 通过图中的数据拟合得到 BPC/GCE 和 GCE 的电荷转移阻抗分别为 30.00

Ω 和 75.06Ω . BPC/GCE 的电子转移阻抗小于 GCE 的电子转移阻抗, 说明 BPC 能够增大电子在电化学传感器体系中的转移速率, 该结果与上述结论(BPC/GCE 的 ΔE_p 低于 GCE 的 ΔE_p) 一致, 说明 BPC 可以作为修饰电化学传感器工作电极的活性材料.

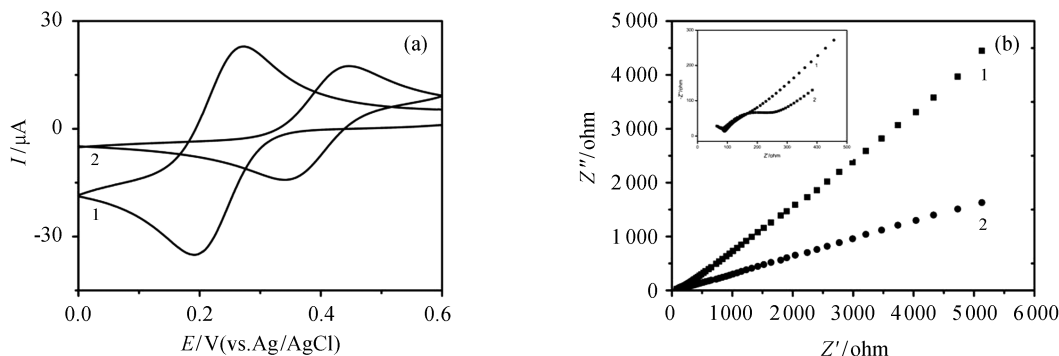


图2 BGC/GCE 和 GCE 的 CV 图(a)、EIS 图(b)

2.3 BPC/GCE 检测 H_2O_2 的性能

图 3 是 BPC/GCE 和 GCE 在含有 8.0 mmol/L H_2O_2 的 PBS 缓冲溶液中的 CV 图(扫速速度为 10 mV/s). 由图可见, GCE 对 H_2O_2 底物几乎无催化氧化作用(曲线 2), 而 BPC/GCE 可使还原电流明显增大(曲线 1), 这表明修饰后的电极对 H_2O_2 具有良好的电催化性能.

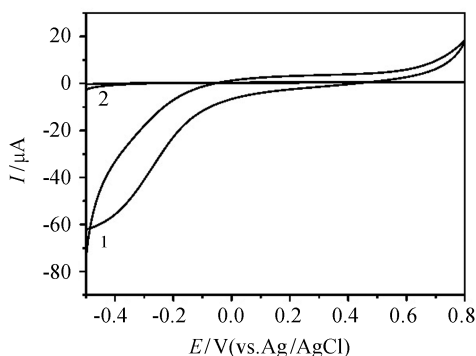


图3 BPC/GCE 和 GCE 在 PBS 中的 CV 图

图 4(a) 为在 0.1 mol/L PBS 缓冲溶液中 BPC/GCE 对 H_2O_2 检测的电流-时间曲线 ($\text{pH } 7.0$, 电位为 -0.3 V), 图 4(b) 为 BPC/GCE 对 H_2O_2 检测的电流与其浓度的对应关系图. 由图 4(b) 可得, BPC/GCE 对 H_2O_2 检测的线性范围为 $15 \sim 300 \mu\text{mol/L}$ ($R^2 = 0.998$), 灵敏度为 $158.86 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 检出限为 $7.5 \mu\text{mol/L}$. 该结果显著低于文献报道的 H_2O_2 传感器的检出

限(见表 1), 且还具有更高的灵敏度, 由此表明 BPC/GCE 具有良好的检测分析性能.

2.4 BPC/GCE 的选择性、重现性和稳定性

实验采用电流-时间曲线法. 向 0.1 mol/L PBS 的缓冲溶液中分别加入 $30 \mu\text{mol/L}$ H_2O_2 和 $90 \mu\text{mol/L}$ 的其他干扰物质(尿酸、葡萄糖、抗坏血酸、柠檬酸、多巴胺), 并记录所得曲线. 曲线显示这些干扰物并没有产生额外的氧化和还原电流, 这表明 BPC/GCE 在 -0.3 V 电位时对 H_2O_2 具有良好的选择性.

按 1.3 方法用 BPC 修饰 3 个裸 GCE, 然后对已知浓度的 H_2O_2 进行了电流-时间测试, 结果显示其相对标准偏差(RSD) 为 2.6% , 这表明传感器对 H_2O_2 具有良好的重现性.

利用同一电极对 $8.0 \mu\text{mol/L}$ H_2O_2 的响应进行了检测(每隔 2 d 检测 1 次, 共 5 次), 结果显示第 15 d 的响应电流为初始电流的 95.4% , 这表明电极具有良好的稳定性.

2.5 尿液中 H_2O_2 的检测

利用构筑的 H_2O_2 传感器测定实际样品(24 岁男性尿液) 中 H_2O_2 的含量. 按 1.4 的方法在电解质中加入新鲜的未知 H_2O_2 浓度的尿液和浓度分别为 $15, 30, 45 \mu\text{mol/L}$ 的 H_2O_2 标准溶液, 采用电流-时间曲线法测定其响应电流, 并将所测得的电流代入 2.3 中的线性关系中进行计算. 经

计算,尿样中 H_2O_2 的浓度为 $40.2\ \mu\text{mol/L}$,其测定值如表 2 所示.由表 2 可知,检测结果的回收率为 $95.9\%\sim 101.2\%$,这表明 BPC/GCE 能有效、准确、灵敏地检测尿液中 H_2O_2 的含量.

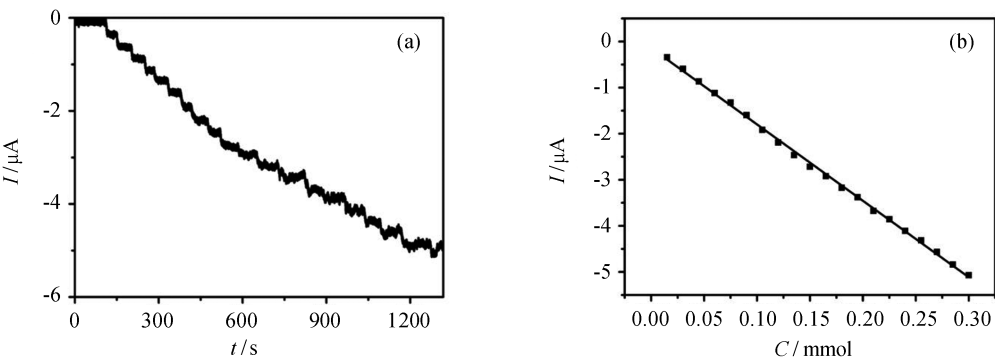


图 4 BPC/GCE 测定 H_2O_2 时的电流-时间曲线图(a)及检测电流与 H_2O_2 浓度的关系图(b)

表 1 不同电化学传感器对 H_2O_2 的检测结果

电极	线性范围 / ($\mu\text{mol/L}$)	灵敏度 / ($\mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	检出限 ($S/N = 3$)	参考文献
rGO/Tyrosine/GCE	100 ~ 2 100	69.07	80.0	文献[20]
AgNPs/rGO/GCE	100 ~ 100 000	—	31.1	文献[21]
Cu_2O -rGO/GCE	30 ~ 12 800	—	21.7	文献[22]
Cu_2O /GNs/GCE	300 ~ 7 800	—	20.8	文献[23]
BPCs/GCE	15 ~ 300	158.86	7.5	本文

表 2 BPC/GCE 对尿液中 H_2O_2 的检测结果

检测值 / ($\mu\text{mol/L}$)	加入 H_2O_2 浓度 / ($\mu\text{mol/L}$)	测定值 / ($\mu\text{mol/L}$)	回收率 / %	RSD
40.2	15	52.9	95.9	8.74
	30	71.0	101.2	2.81
	45	84.8	99.5	4.19

3 结论

本文采用碳化法制备了一种毛柄金钱菌衍生多孔碳材料,并通过用其修饰玻碳电极制备了一种用于检测 H_2O_2 的 BPC/GCE. 利用循环伏安法、电流时间法对 BPC/GCE 进行电化学实验表明,BPC/GCE 可实现对 H_2O_2 的高灵敏检测,且具有良好的选择性、重复性和稳定性. 利用所制备的传感器对人尿样品中的 H_2O_2 进行定量分析显示,其回收率为 $95.9\%\sim 101.2\%$,因此本文制备的 BPC/GCE 可用于检测人体内的 H_2O_2 .

参考文献:

[1] BAI J, JIANG X E. A facile one-pot synthesis of copper sulfide-decorated reduced graphene oxide composites for enhanced detecting of H_2O_2 in biological environments[J]. Analytical Chemistry, 2013,85(17):135-136.

[2] WHEELER M J, GRAAF B H J, HADJIOSIF N, et al. Identification of the pollen self-incompatibility determinant in Papaver rhoeas[J]. Nature, 2009, 459:992-995.

[3] 刘砂,郭敏. 活性氧参与心力衰竭发生机制的研究进展[J]. 心血管康复医学杂志,2015,24(2):222-223.

[4] 吴晓惠,尚志航,隋丽丽,等. 金纳米粒子修饰的三维花状二硫化钼复合材料的制备及其用于检测过氧化氢的研究[J]. 分析测试学报,2019,38(6): 675-680.

[5] 向忠,王宇航,吴金波,等. 过氧化氢检测方法研究进展[J]. 纺织学报,2020,41(10):197-204.

[6] 刘小娟. 高效液相色谱法直接测定化妆品中的过氧化氢[J]. 香料香精化妆品,2019(6):36-38.

[7] 钟坚海,陈靖,黄建立,等. 以硼和苯基共掺杂的石墨相氮化碳纳米片为模拟酶的过氧化氢荧光传感器[J]. 分析测试学报,2019,38(3):350-354.

- [8] 魏小平,刘涛,屈太原,等.磁性量子点电致化学发光法测定李氏禾提取液中的过氧化氢[J].分析测试学报,2012,31(3):332-336.
- [9] ZHANG W J, LIU L, LI Y G, et al. Electrochemical sensing platform based on the biomass-derived microporous carbons for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2018,121:96-103.
- [10] 张思宇.磁性纳米材料电化学传感器检测过氧化氢或亚硝酸盐的研究[D].开封:河南大学,2019.
- [11] 李书芳.基于碳纳米粒子的电化学传感器用于检测过氧化氢和亚硝酸盐[D].开封:河南大学,2017.
- [12] KONG D Q, BI S, WANG Z H, et al. In situ growth of three-dimensional graphene films for signal-on electrochemical biosensing of various analytes[J]. *Analytical Chemistry*, 2016,88(21):10667-10674.
- [13] 邓春艳,阳明辉.基于硫堇/碳纳米管修饰电极的新型过氧化氢电化学传感器[J].分析测试学报,2012,31(7):828-832.
- [14] SHAHZAD F, ZAIDI S A, KOO C M. Highly sensitive electrochemical sensor based on environmentally friendly biomass-derived sulfur-doped graphene for cancer biomarker detection[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2017,241:716-724.
- [15] BAI S Y, TAN G Q, LI X Q, et al. Pumpkin-derived porous carbon for supercapacitors with high performance[J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2016,11(12):1828-1836.
- [16] BI Y N, HEI Y S, WANG N, et al. Synthesis of a clustered carbon aerogel interconnected by carbon balls from the biomass of taros for construction of a multi-functional electrochemical sensor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021,1164:338514.
- [17] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2000,61(20):14095.
- [18] ZHAO G Y, CHEN C, YU D F, et al. One-step production of O-N-S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2018,47:547-555.
- [19] JIA N Q, WANG Z Y, YANG G F, et al. Electrochemical properties of ordered mesoporous carbon and its electroanalytical application for selective determination of dopamine[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007,9(2):233-238.
- [20] RAJENDIRAN R, NALLAL M, PARK K H, et al. Mechanochemical assisted synthesis of heteroatoms inherited highly porous carbon from biomass for electrochemical capacitor and oxygen reduction reaction electrocatalysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2019,317:1-9.
- [21] WANG N, HEI Y H, LIU J J, et al. Low-cost and environment-friendly synthesis of carbon nanorods assembled hierarchical meso-macroporous carbons networks aerogels from natural apples for the electrochemical determination of ascorbic acid and hydrogen peroxide[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019,1047:36-44.
- [22] SHA T, LIU J, SUN M, et al. Green and low-cost synthesis of nitrogen-doped graphene-like mesoporous nanosheets from the biomass waste of okara for the amperometric detection of vitamin C in real samples[J]. *Talanta*, 2019,200:300-306.
- [23] WANG Q, LI M S, SZUNERITS S, et al. Environmentally friendly reduction of graphene oxide using tyrosine for nonenzymatic amperometric H_2O_2 detection[J]. *Electroanalysis*, 2014,26(1):156-163.