

层层自组装法制备普鲁士蓝修饰电极及对过氧化氢的测定

张培培 王爱军 刘雪燕 朱红乔 杜俊芳 陈炫 冯九菊*
(河南师范大学化学与环境科学学院绿色化学与反应介质省部共建实验室 新乡 453007)

摘要 Fe^{3+} 可与电沉积在玻碳电极表面的对氨基苯磺酸发生静电吸附作用并与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 形成普鲁士蓝(PB),进一步交替重复吸附 Fe^{3+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 反应,形成 PB 晶体。该晶体对还原过氧化氢(H_2O_2)具有很高的电催化活性。通过循环伏安法、交流阻抗法和计时电流法对传感器进行了电化学表征。研究了该传感器对 H_2O_2 的电催化作用,探讨了工作电位、pH 值及干扰物质对响应电流的影响。结果表明,在磷酸盐缓冲溶液中(pH=5.4, 0.1 mol/L),响应电流与 H_2O_2 的浓度在 0.97~32.33 mmol/L 范围内具有良好的线性关系,相关系数为 0.999 3,传感器的响应时间小于 5 s,检测限为 0.48 mmol/L(S/N 为 3)。

关键词 普鲁士蓝,对氨基苯磺酸,三价铁离子,亚铁氰化物,过氧化氢

中图分类号:O655.9

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)05-0585-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00268

普鲁士蓝(PB,分子式为: $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$)作为典型的混合价态过渡金属配合物,自从 Karyakin 等^[1]发现并研究之后,由于其在分子筛、催化、固体电池、分子磁体、电色材料和阳离子传感器^[2-7]等方面具有潜在的应用价值,引起了科学界和工业界的广泛关注。

制备普鲁士蓝膜最常用的方法是电化学沉积法。用电化学方法制备的普鲁士蓝用于制备检测仪器,所表现出来的性能良好,检测灵敏,但是在特定的医药、食品和环境分析等领域里均要求快速廉价的检测方法,例如血液中葡萄糖的测定,或者水中残留农药的检测。所以这种方法面临的最大挑战是:不能够制备廉价的、能够大批量工业生产的、一次性的生物传感器;而且该方法制备的普鲁士蓝膜与电极之间作用力弱,吸附性差,并且易脱落^[8]。为了得到均一的 PB 薄膜,可通过自组装方法进行连续交替吸附三价铁离子和铁氰化物来实现^[4,9],这种制备 PB 薄膜的方法,可以通过调整交替吸附的次数从而精确的控制 PB 纳米薄膜的厚度。Culp 等^[10]通过自组装技术,成功地在模板表面制备了均匀磁性普鲁士蓝薄膜即铁-镍-氰化物网络结构,并且重点研究了它的磁性质。吉林大学的 Wang 等^[11]利用选择性沉积法制备了磷酸钛/普鲁士蓝((TIPS)/PB)复合物薄膜,并且用于测定 H_2O_2 。

普鲁士蓝对 H_2O_2 的测定具有高灵敏度和强抗干扰性能,因而受到人们的青睐,被称为“人工过氧化物酶”^[1,12]。本课题组通过在玻碳电极表面电沉积一层对氨基苯磺酸引入磺酸根,然后再通过自组装技术交替吸附 Fe^{3+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 制备了纳米级普鲁士蓝晶体,并用于 H_2O_2 的测定。用此方法构建的 H_2O_2 传感器具有灵敏度高、检测范围宽,制备方法简单、成本低等优点。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI 660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),采用三电极系统:PB 修饰的玻碳电极(GCE)为工作电极($\Phi=3$ mm),铂丝($\Phi=1$ mm)为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极;KQ218 型超声清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);PFS-8 型酸度计(上海大中分析仪器厂);JSM-6390LV 型扫描电子显微镜(日本,JEOL)。

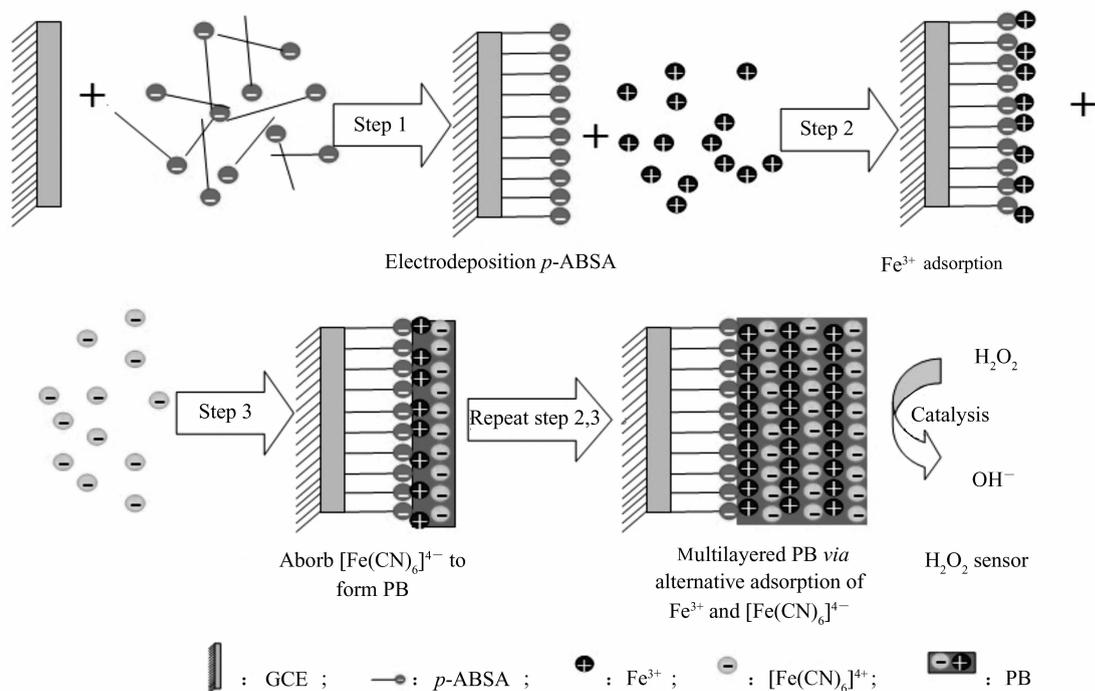
H_2O_2 (30%)、对氨基苯磺酸(p-ABSA)、KCl、 KNO_3 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、HCl、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、

抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 等试剂均为分析纯,均购自北京化工厂。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 修饰电极的制备

玻碳电极($\Phi = 3 \text{ mm}$)用细砂纸抛光后用蒸馏水冲洗干净,然后依次在 0.1 mol/L 无水乙醇、蒸馏水中超声洗涤,然后放入含有 5 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0.5 \text{ mol/L}$ KNO_3 溶液中,在 $-0.6 \sim +0.6 \text{ V}$ 电位区间内进行循环伏安测定,扫速为 0.1 V/s ,直到氧化还原峰电势差小于 100 mV 。电极用二次水冲洗干净待用。

修饰电极的制备方法如 Scheme 1 所示:第一步,将处理干净的电极置于新配制的含 5 mmol/L $p\text{-ABSA} + 0.1 \text{ mol/L}$ KCl 的溶液中,在 $0.5 \sim 1.4 \text{ V}$ 电位区间内进行循环伏安沉积,沉积 20 圈,扫速 10 mV/s ,即在电极表面形成一层聚对氨基苯磺酸薄膜,引入了带负电荷的磺酸根;第二步,将沉积后的电极放入蒸馏水中超声 10 min ,清洗干净后将其放入 10 mmol/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸泡 15 min ,通过离子交换作用,磺酸根与正三价铁离子(Fe^{3+})作用,使电极表面显正价,用清水冲洗干净后吹干;第三步,将电极放入新配置的含有 10 mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的溶液中浸泡 15 min , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 与之前电极表面吸附的 Fe^{3+} 反应生成普鲁士蓝(PB)。重复第二步和第三步,交替吸附 Fe^{3+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,得到多层的 PB,即普鲁士蓝修饰电极。此方法制备的 PB 可以实现晶体颗粒大小可控,根据实际需要调整 PB 的生成量。



Scheme 1 Schematic illustration of PB synthesis on the glass carbon electrode

1.3 电化学检测

将制备的普鲁士蓝修饰电极、参比电极、对电极放入 10 mL 磷酸盐缓冲溶液中,在 $-600 \sim 800 \text{ mV}$ 之间以 0.1 V/s 扫速循环扫描进行表征。采用计时电流法对 H_2O_2 进行电化学检测,具体方法是普鲁士蓝修饰电极置于 10 mL 磷酸盐缓冲溶液中($\text{pH} = 5.4$),采用三电极系统,控制一定的电位,在持续搅拌的条件下,待背景电流稳定后连续注入一定浓度的 H_2O_2 溶液,记录其安培响应。

2 结果与讨论

2.1 普鲁士蓝薄膜的合成与表征

自组装合成技术简单、方便、易于控制,且可以大大降低试剂的消耗,减少环境污染。首先在电极表

面沉积对氨基苯磺酸引入磺酸根,然后在 Fe^{3+} 溶液中浸泡,通过离子交换法将 Fe^{3+} 离子吸附到电极表面,再在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 溶液中浸泡, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 与电极表面的 Fe^{3+} 离子反应,在电极表面合成 $\text{Fe}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ 。实验发现通过该方法可在电极表面形成一层均匀的普鲁士蓝晶体,普鲁士蓝晶体颗粒大小约为 50 nm,呈立方体状,如图 1 所示。

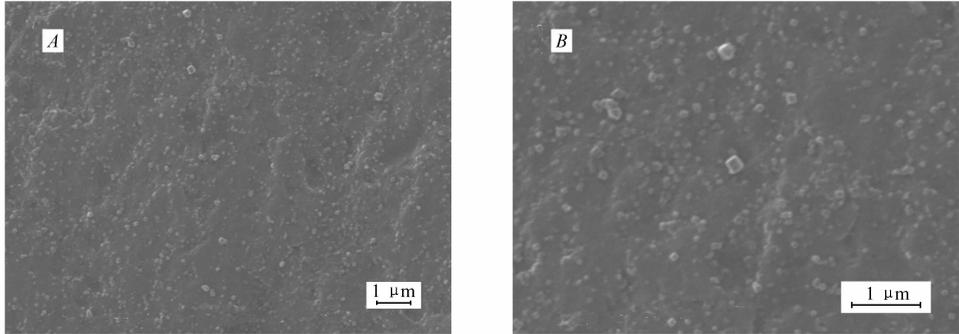


图 1 PB/p-ABSA/GCE 不同放大倍率的扫描电子显微镜图

Fig. 1 SEM images of PB/p-ABSA/GCE with different magnifications

2.2 普鲁士蓝修饰电极的循环伏安与交流阻抗研究

普鲁士蓝膜是通过在含有 Fe^{3+} 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的溶液中交替吸附而形成,循环伏安图如图 2A 所示。由图 2A 可知,由于聚对氨基苯磺酸的导电性较差,当对氨基苯磺酸沉积在电极表面后,峰电流与裸电极相比有所降低,然后通过交换吸附形成普鲁士蓝膜之后,峰电流进一步降低。此外,通过交流阻抗 (EIS) 可进一步跟踪研究该电极的制备过程,如图 2B 所示。图 2B 曲线 *a* 是裸电极的交流阻抗图,几乎为 1 条直线,说明电子传输到电极表面是受扩散控制的;图 2B 曲线 *b* 是在电极表面沉积对氨基苯磺酸之后的交流阻抗图;图 2B 曲线 *c* 是吸附普鲁士蓝后的交流阻抗图;显然,从曲线 *a* 到曲线 *c*,半圆的直径依次增大,并且电子传递过程中阻抗的大小随半圆直径的增加而增加,说明随着电极表面修饰过程的推进,阻抗也随之增大。同时采用循环伏安法研究了扫速与峰电流的关系,如图 3 所示。实验表明,在不同扫速下峰电流与扫速呈线性关系,表明电极过程受扩散过程控制。

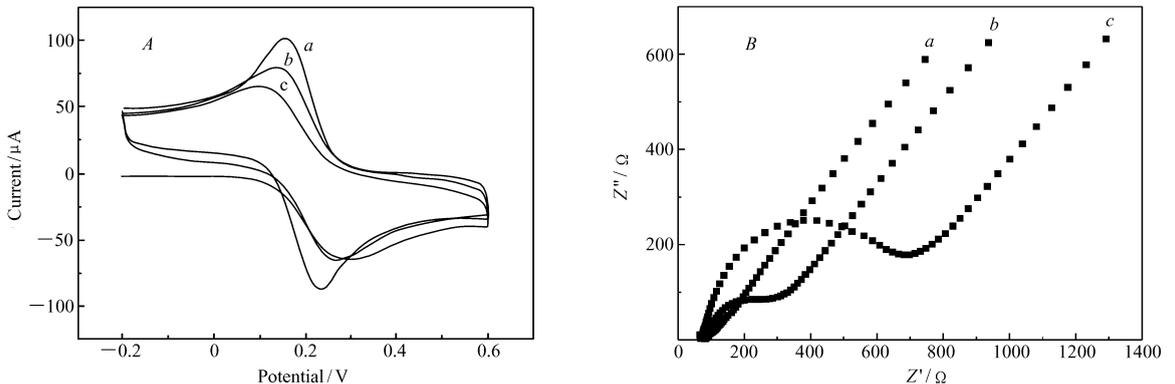


图 2 不同修饰电极的循环伏安图(A)和交流阻抗图(B)

Fig. 2 Cyclic voltammograms (A) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of different modified electrodes in 0.1 mol/L PBS (pH = 5.4)

a. GCE; *b.* p-ABSA/GCE; *c.* PB/p-ABSA/GCE

2.3 pH 值对响应电流的影响

考察了不同酸度的磷酸盐缓冲溶液对 H_2O_2 催化电流的影响 (pH 值为 3.0 ~ 7.0, 见图 4)。实验发现,随着溶液酸度的降低,催化电流逐渐增大;当 pH = 5.4 时,普鲁士蓝修饰电极对 7.0 mmol/L H_2O_2 的响应电流最大;此后,随着溶液酸度的降低,催化电流也随之降低。故选择 pH = 5.4 为磷酸盐缓冲溶液的最佳 pH 值。

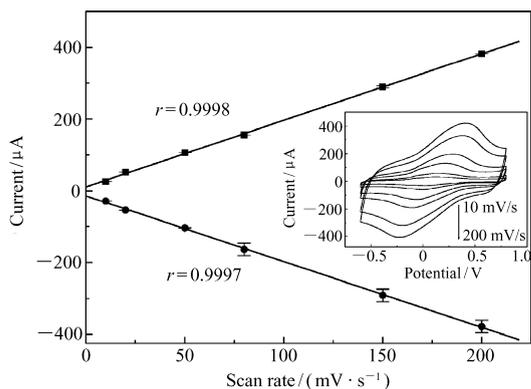


图 3 扫速与电流的线性关系图(插图为 PB/*p*-ABSA/GCE 在不同扫速下的循环伏安图)

Fig. 3 Dependence of peak currents towards potential scan rates of 10, 20, 50, 80, 150, 200 mV/s

Inset: cyclic voltammograms of the PB/*p*-ABSA/GCE in 0.1 mol/L phosphate solution (pH = 5.4) at different potential scan rates of 10, 20, 30, 50, 60, 70, 80, 90, and 100 mV/s

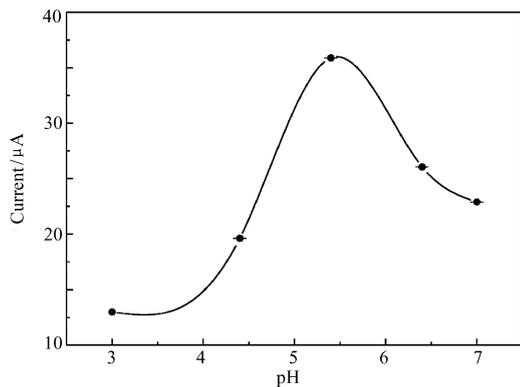


图 4 pH 值对传感器响应电流的影响

Fig. 4 Effect of pH on reduction peak current of the sensor with successive addition of 0.2 mol/L H_2O_2 into 8.0 mL phosphate buffer solution

2.4 普鲁士蓝对 H_2O_2 的电催化还原作用

图 5A 为普鲁士蓝修饰电极在 H_2O_2 浓度为 0.97 ~ 68.84 mmol/L 时的循环伏安图。从图 5 可以看出,随着 H_2O_2 浓度的增加催化电流逐渐增大。这是由于 $PB-Fe^{3+}$ 在电化学过程中被还原为 $PB-Fe^{2+}$, H_2O_2 能够使 $PB-Fe^{2+}$ 快速的氧化成 $PB-Fe^{3+}$ 。因为催化反应表现出的峰不是很明显,所以选择 -0.4 V 电位下的电流图做 H_2O_2 浓度-电流曲线,如图 5B 所示。由图 5B 可知, H_2O_2 浓度在 0.97 ~ 32.33 mmol/L 范围内,普鲁士蓝修饰电极的响应电流与 H_2O_2 浓度呈良好的线性,其线性回归方程为: $i_p = 5.33c - 2.17$ ($r = 0.9993, n = 11$)。同时,通过计时电流法研究了普鲁士蓝修饰电极的响应时间、检出限、灵敏度及抗干扰能力。连续加入 1.25 mmol/L H_2O_2 时,普鲁士蓝修饰电极的计时电流响应如图 6 所示。从图 6 可看出,普鲁士蓝修饰电极对 H_2O_2 的响应迅速,响应时间小于 5 s, $S/N = 3$ 时,检出下限为 0.48 mmol/L,灵敏度为 $5.33 \mu A / (mmol \cdot L^{-1})$ 。与其它方法对比^[12-14],该修饰电极具有灵敏度高、线性范围宽等特点。

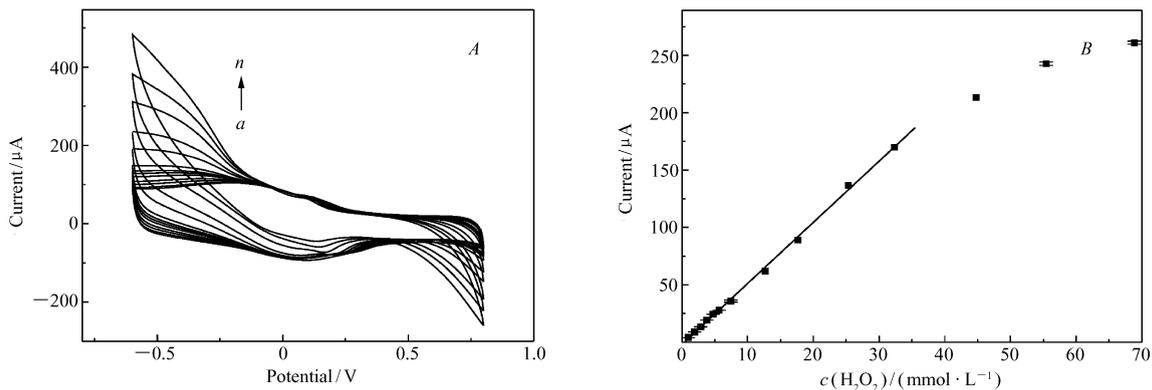


图 5 PB/*p*-ABSA/GCE 在不同浓度 H_2O_2 中的循环伏安曲线(A)和不同浓度 H_2O_2 与电流的线性关系图(B)

Fig. 5 Cyclic voltammograms of PB/*p*-ABSA/GCE modified electrode in H_2O_2 solution with different concentration (A) and its calibration curve(B)

$c(H_2O_2)/(mmol \cdot L^{-1})$: $a \rightarrow n$, 0.97; 1.92; 2.87; 3.80; 4.73; 5.65; 7.46; 12.69; 17.63; 25.30; 32.33; 44.77; 55.42; 68.84

2.5 电极的重现性、稳定性和选择性

用同一修饰电极对 1.25 mmol/L H_2O_2 的重复测定 7 次,测定结果的相对标准偏差(RSD)是 4.3% ;

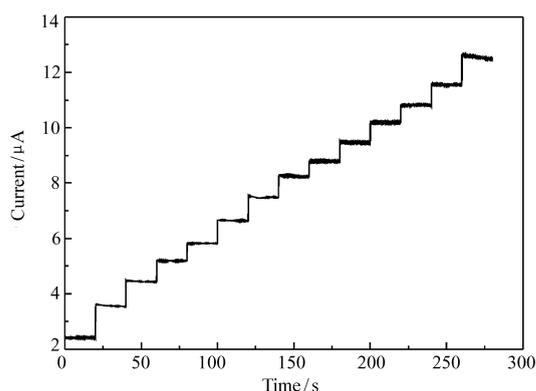


图6 连续滴加 1.25 mmol/L H_2O_2 时 PB/p-ABSA/GCE 的计时电流响应图

Fig. 6 Amperometric response curves of PB/p-ABSA/GCE for successive addition of 1.25 mmol/L H_2O_2

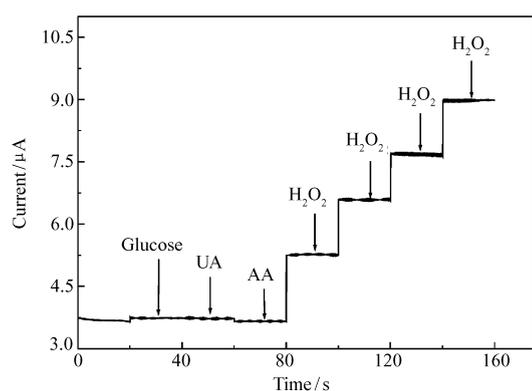


图7 电活性物质对响应电流的影响

Fig. 7 The effect of electroactive species (1.0 mmol/L glucose, 0.1 mmol/L UA, 0.1 mmol/L AA, 1.0 mmol/L H_2O_2) on the current response

在同一条件下,用5只修饰电极分别测定 1.25 mmol/L H_2O_2 的 RSD 是 3.9%。说明该修饰电极具有较好的重现性。当修饰电极不用时,置于 4 °C 的 PBS (pH = 5.4) 溶液中保存。4 圈后,响应电流约为原来的 90%,表明该修饰电极具有良好的稳定性。

当对 H_2O_2 进行电化学测定时,通常电活性物质可能会影响电流的响应。因此,对普鲁士蓝修饰电极进行了干扰试验的研究:在溶液中依次加入 1.0 mmol/L 葡萄糖、0.1 mmol/L 尿酸、0.1 mmol/L 维生素 C 和 1.0 mmol/L H_2O_2 , 相应的结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,在加入相同浓度的葡萄糖,和与被测物质比例为 1:10 的尿酸和维生素 C 时,响应电流几乎不发生变化,结果表明,普鲁士蓝修饰电极具有良好的选择性。

3 结论

本实验是通过电化学方法在玻碳电极表面沉积对氨基苯磺酸,在电极表面引入磺酸根,接着,分别在 Fe^{3+} 溶液和 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的溶液中交替吸附而形成普鲁士蓝 (PB) 晶体,该晶体对 H_2O_2 具有很高的电化学活性。通过循环伏安法、交流阻抗法和计时电流法对传感器进行了电化学表征。结果表明,在磷酸盐缓冲溶液中 (pH = 5.4, 0.1 mol/L), 响应电流与 H_2O_2 的浓度在 0.97 ~ 32.33 mmol/L 范围内呈良好的线性关系,响应时间小于 5 s,检测限为 0.48 mmol/L (S/N 为 3)。该修饰电极灵敏度高,选择性好,抗干扰能力强,且具有良好的稳定性及重现性。此外,该传感器制作简单、成本低、容易控制,降低了试剂消耗,减少了由于合成而造成的环境污染,有望用于食品卫生、环境和医疗等领域 H_2O_2 的检测。

参 考 文 献

- [1] Karyakin A A, Karyakina E E. Prussian Blue-based Artificial Peroxidase as A Transducer for Hydrogen Peroxide Detection; Application to Biosensors [J]. *Sens Actuators B*, 1999, **57**(1/3): 268-273.
- [2] Zhou P, Xue D, Luo H, et al. Fabrication, Structure, and Magnetic Properties of Highly Ordered Prussian Blue Nanowire Arrays [J]. *Nano Lett*, 2002, **2**(8): 845-847.
- [3] Berseth P A, Sokol J J, Shores M P, et al. High-Nuclearity Metal-Cyanide Clusters: Assembly of a $Cr_8Ni_6(CN)_{24}$ Cage with a Face-Centered Cubic Geometry [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(40): 9655-9662.
- [4] Pyrasch M, Toutianoush A, Jin W, et al. Self-assembled Films of Prussian Blue and Analogues: Optical and Electrochemical Properties and Application as Ion-Sieving Membranes [J]. *Chem Mater*, 2002, **15**(1): 245-254.
- [5] Jayalakshmi M, Scholz F. Charge-discharge Characteristics of A Solid-state Prussian Blue Secondary Cell [J]. *J Power Sources*, 2000, **87**(1/2): 212-217.
- [6] Zhang J, Li J, Yang F, et al. Preparation of Prussian Blue@ Pt Nanoparticles/carbon Nanotubes Composite Material for Efficient Determination of H_2O_2 [J]. *Sens Actuators B*, 2009, **143**(1): 373-380.

- [7] Culp J T, Park J H, Stratakis D, *et al.* Supramolecular Assembly at Interfaces: Formation of An Extended Two-Dimensional Coordinate Covalent Square Grid Network at the Air-water Interface[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(34):10083-10090.
- [8] Guo Y, Guadalupe A R, Resto O, *et al.* Chemically Derived Prussian Blue Sol-Gel Composite Thin Films[J]. *Chem Mater*, 1998, **11**(1):135-140.
- [9] Pchelintsev N A, Vakurov A, Millner P A. Simultaneous Deposition of Prussian Blue and Creation of an Electrostatic Surface for Rapid Biosensor Construction[J]. *Sens Actuators B*, 2009, **138**(2):461-466.
- [10] Culp J T, Park J-H, Benitez I O, *et al.* Sequential Assembly of Homogeneous Magnetic Prussian Blue Films on Templated Surfaces[J]. *Chem Mater*, 2003, **15**(18):3431-3436.
- [11] Wang Q, Zhang L, Qiu L, *et al.* Fabrication and Electrochemical Investigation of Layer-by-Layer Deposited Titanium Phosphate/Prussian Blue Composite Films[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(11):6084-6090.
- [12] Cao L, Liu Y, Zhang B, *et al.* *In Situ* Controllable Growth of Prussian Blue Nanocubes on Reduced Graphene Oxide: Facile Synthesis and Their Application as Enhanced Nanoelectrocatalyst for H₂O₂ Reduction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2(8):2339-2346.

Layer-by-layer Self-assembled Prussian Blue Modified Electrode and Its Application for the Detection of Hydrogen Peroxide

ZHANG Peipei, WANG Aijun, LIU Xueyan, ZHU Hongqiao, DU Junfang, CHEN Xuan, FENG Jiuju*
(Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education; School of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xixiang 453007, China)

Abstract Para aminobenzene sulfonic acid (*p*-ABSA) was deposited onto the surface of a glass carbon electrode (GCE) through the electrochemical deposition. Cation-exchange properties of the deposited *p*-ABSA were then employed to confine ferric ion (Fe³⁺) within the polymeric layer. Ferrocyanide ions ([Fe(CN)₆]⁴⁻) can react with the adsorbed Fe³⁺ forming Prussian blue (PB). PB crystals were formed by alternative adsorption of Fe³⁺ and reaction with [Fe(CN)₆]⁴⁻. The crystal shows high catalytic activity toward the electrochemical reduction of hydrogen peroxide. Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and typical amperometric response method were employed to characterize the electrochemical properties of the PB modified electrode. The experimental parameters (applied potential, pH, and interfering substances) influencing the performance of the PB modified electrode were investigated in details. Under optimal conditions, the PB modified electrode exhibits a wider linear range of 0.97 ~ 32.33 mmol/L with the fast response less than 5 s and a low detection limit of 0.48 mmol/L (*S/N* = 3).

Keywords Prussian blue, *p*-aminobenzene sulfonic acid, ferric ion, ferrocyanide, hydrogen peroxide