

电合成过氧化氢检测方法的研究进展

苗艳荣 丁振宇 姜媛媛* 逯一中*

(济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022)

摘 要 过氧化氢(H_2O_2)作为一种重要的化学氧化剂在众多领域具有广泛的应用。为改善当前工业生产 H_2O_2 最主要的蒽醌法存在的不足,探索高性能的电催化剂,通过电催化的方法制备 H_2O_2 已成为当前的研究热点。作为一种衡量电催化剂性能的重要指标,有必要对检测电催化生成的 H_2O_2 累积浓度的方法进行比较与总结分析。本文对目前检测电催化合成 H_2O_2 浓度的方法进行了综述,比较了不同检测方法的优缺点,并对其未来的发展和应用前景进行了展望。

关键词 过氧化氢; 电催化; 检测; 纳米酶; 评述

作为一种环境友好的化学氧化剂,过氧化氢(H_2O_2)在众多领域中都具有重要应用,例如废水处理、纸浆和纸张的漂白、化学合成和防腐等^[1-7]。为了满足各个领域的需求,全球每年都需要生产大量的 H_2O_2 。例如,2020 年全球的 H_2O_2 生产量约达到 450 万吨,到 2027 年全球的产量预计达到 600 万吨^[8]。迄今为止, H_2O_2 的工业生产主要是通过蒽醌法进行大规模合成,这种合成方法不仅能耗高,而且需要将蒽醌分子通过氢化、氧化和萃取等多个步骤才可得到高浓度的 H_2O_2 ,在此过程中还会产生大量废弃的有机副产物,对环境造成不利影响^[9-11]。同时,对获得的高浓度 H_2O_2 进行储存和运输时也有可能引发一些安全问题^[12-13]。

在当前“碳达峰”与“碳中和”大背景下,针对上述工业生产 H_2O_2 的蒽醌法中存在的不足,探索节能、高效、绿色和现场生产 H_2O_2 的方法具有十分重要的意义。近年来,随着可再生能源发电的广泛应用,化学物质的电合成受到了研究人员的广泛关注^[14]。通过电催化氧气(O_2)两电子还原反应(ORR)过程可以生成 H_2O_2 ,该方法以 O_2 为原料,产物仅为 H_2O_2 ,具有环境友好和原子利用率高等特点^[15-16]。这种电化学过程可在常温下的酸性、中性或碱性电解液中进行,具有安全性好、成本低和操作简单等优点,有望替代 H_2O_2 工业生产中的蒽醌法^[17-20]。研究人员积极探索各种电催化剂以提高电催化氧气还原产生 H_2O_2 的性能。作为衡量电催化剂性能的重要指标,有必要对检测电催化生成 H_2O_2 累积浓度的方法进行比较与总结分析。如图 1 所示,本文将现有常用的检测方法分为化学滴定法、试纸法、紫外-可见吸收光谱法和纳米酶法 4 大类,并从原理与材料等方面对目前检测电催化合成 H_2O_2 累积浓度的方法进行了介绍,同时对各种方法的优缺点进行了评价,最后对其未来发展前景做了展望。

1 检测电合成 H_2O_2 浓度的方法

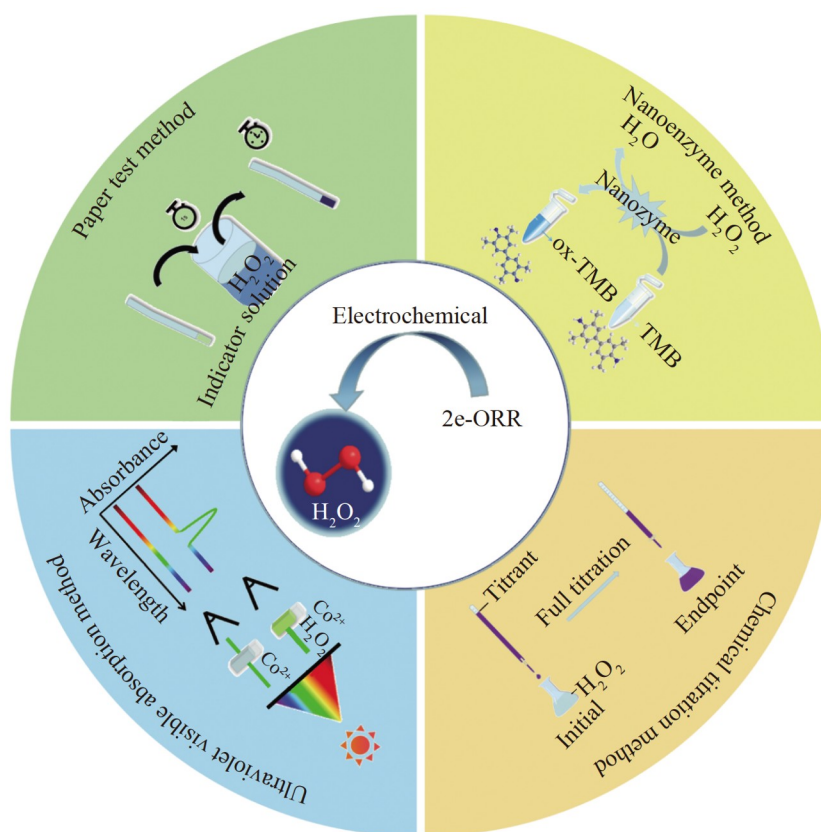
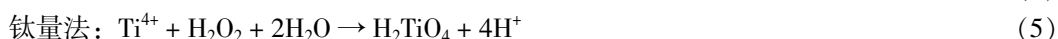
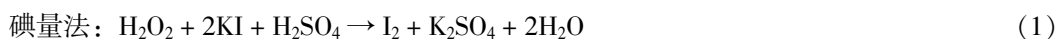
1.1 化学滴定法

化学滴定法是一种根据 H_2O_2 的氧化性或弱还原性,采用已知浓度的标准溶液滴定 H_2O_2 ,并通过观察指示剂的颜色变化确定滴定终点的分析方法。当所加的标准溶液与 H_2O_2 溶液按一定的化学计量关系反应结束后,可通过测量所消耗的标准溶液体积计算出 H_2O_2 的浓度。检测电合成 H_2O_2 累积浓度通常采用的滴定方法为碘量法和硫酸铈法,也有研究人员选择其它化学物质进行滴定测量,如高锰酸钾(KMnO_4)和硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$ 等。有关化学滴定方法涉及到的反应式见式(1)~式(5):

2022-10-26 收稿; 2023-01-16 接受

国家自然科学基金项目(Nos. 22172063, 21902062)、泰山学者青年项目(No. tsqn201812080)和济南市“新高校20条”项目(No. 2021GXRC052)资助。

* E-mail: mse_jiangyy@ujn.edu.cn; mse_luyz@ujn.edu.cn

图1 检测电合成 H_2O_2 的浓度的方法示意图Fig.1 Schematic diagram of methods for detecting concentration of electrosynthetic H_2O_2 

1.1.1 碘量法

碘量法是基于碘化钾中的碘离子(I^-)与 H_2O_2 发生氧化还原反应来测定 H_2O_2 浓度。如文献[21-23]均通过此方法对制备的电催化剂产生 H_2O_2 的性能进行了定量分析。在酸性环境和钼酸铵催化剂存在的条件下, H_2O_2 将 I^- 氧化为碘单质(I_2), 如式(1)。在滴定的早期, I_2 的存在很容易通过特征性的黄棕色溶液颜色观察到。以硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)为还原剂, 将产生的 I_2 还原为 I^- , 如式(2)。在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定的最后阶段, 溶液的颜色达到淡黄色时, 用淀粉指示剂确定终点。这是因为淀粉与微量的三碘化物离子形成蓝色络合物, 当蓝色完全消失, 生成一种清澈的溶液时, 达到滴定终点。可根据式(1)和式(2)之间的计量关系对 H_2O_2 进行定量计算, 所用计算式如下所示:

$$\text{Weight}(\text{H}_2\text{O}_2, \%) = (A - B) \times (\text{Normality of Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 1.7 / (\text{Sample weight in grams}) \quad (6)$$

其中, A 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 样品溶液体积(mL), B 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 空白溶液体积(mL)。

碘量法中需要使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液, 而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液配制过程较繁琐, 而水中的溶解氧、 CO_2 甚至细菌等都会使得 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不稳定, 并且 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不宜长时间保存, 需现配现用, 因此, 该方法较费时且容易引起误差。

1.1.2 硫酸铈法

硫酸铈($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)法是基于黄色的 Ce^{4+} 与 H_2O_2 发生氧化还原反应生成无色的 Ce^{3+} 而发展起来的一种 H_2O_2 浓度测定方法, 如式(3)所示。基于此, 可以配制一系列已知浓度的 H_2O_2 溶液, 向其中加入定量

且过量的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液,待反应一定时间后,检测体系的吸光度值,从而建立起吸光度值与 H_2O_2 浓度的标准曲线,通过标准曲线和待测 H_2O_2 溶液的吸光度值即可得出待测 H_2O_2 的浓度(如图 2A 所示)。例如,研究者^[24-31]将 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶于 H_2SO_4 制备成 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液,取适量 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液与一系列已知浓度的 H_2O_2 溶液混合,并在试管中搅拌 1 min, 确保混合溶液反应完成后,利用紫外-可见吸收光谱仪进行测量,建立标准曲线;待 ORR 电解后,取适量样品溶液与 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液混合,并重复测试步骤,参考 H_2O_2 校准曲线获得 Ce^{4+} 浓度,计算电合成 H_2O_2 的累积浓度。Chang 等^[32]同样基于硫酸铈法对制备的 Pd-OCNT 电催化剂产生 H_2O_2 的能力进行检测,并得到了每隔一段时间后产生 H_2O_2 的累积浓度。

本研究组^[33]和其他一些研究组^[34-35]也采用硫酸铈法测定了两电子氧气还原产生的 H_2O_2 的累积浓度(图 2B 和 2C)。利用吸收光谱中 316 nm 处的吸光度值与 H_2O_2 浓度的关系,拟合出吸光度值和 H_2O_2 浓度的校准曲线;再采用同样的方法将得到的电解液中 H_2O_2 的浓度与拟合的吸光度值- H_2O_2 浓度校准曲线进行比较,如图 2D 所示,对每隔一段时间后产生的 H_2O_2 累积浓度进行检测,得出电解液中 H_2O_2 的浓度。除建立吸光度- H_2O_2 浓度的校准曲线方法外, Jung 等^[36]基于已知浓度的 H_2O_2 溶液的吸光度与体积之间的线性校准曲线(图 2E)测定电解液中的 H_2O_2 浓度。与碘量法相比,硫酸铈法的标准溶液配制相对较简单,利用氧化-还原滴定原理结合紫外-可见光谱仪器可以减小滴定操作的繁琐及人为误差。

1.1.3 高锰酸钾法

高锰酸钾滴定法是基于深紫色的 KMnO_4 溶液可以被 H_2O_2 还原为无色的 Mn^{2+} (式 4)发展起来的一种 H_2O_2 浓度测定方法,通过溶液颜色由深紫色变为无色的变化评估电催化剂生成的 H_2O_2 浓度。Wang 研究组^[37]以无氧炭黑为电催化剂,以 H_2SO_4 为电解质,在一定条件下电解一段时间后,收集适量液体产物并对其进行 KMnO_4 滴定。依据消耗 KMnO_4 溶液的体积与反应方程式中的化学计量关系计算得到电催化剂生成的 H_2O_2 浓度,该方法可将滴定过程中的误差控制在 2% 以内。

Chen 等^[38]在 KMnO_4 滴定法的基础上结合紫外-可见吸收光谱法检测电催化剂生成的 H_2O_2 浓度。在 ORR 电解后每隔一段时间收集电解质溶液,并将适量的 H_2SO_4 和 KMnO_4 溶液添加到收集的样品中。与 H_2O_2 反应后,深紫色 MnO_4^- 溶液变成无色 Mn^{2+} 溶液。通过紫外-可见吸收光谱测定消耗的 MnO_4^- 量,进而计算出产生的 H_2O_2 累积浓度。此方法虽然可在一定程度上减少滴定操作的繁琐程度及可能引入的误差,但 KMnO_4 的强氧化性会将体系中可能存在的还原性物质氧化,从而引入误差,因此,该方法的选择性仍有待提高。

1.1.4 钛量法

钛量滴定法是利用含 Ti 物质与 H_2O_2 发生氧化还原的原理对 H_2O_2 浓度进行检测。例如, Yang 等^[39]根据 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的无色溶液可以被 H_2O_2 氧化为黄色的 H_2TiO_4 的机理(式(5)),并结合紫外-可见吸收光谱法,在波长为 408 nm 处测定 H_2TiO_4 的吸光强度,即可测得 ORR 反应产生的 H_2O_2 浓度。此外, Mase 等^[40]利用 $[\text{TiO}(\text{tpypH}_4)]^{4+}$ 络合物(Ti-TPyP 试剂)的酸性溶液,通过光谱滴定法测定 H_2O_2 的产量。此工作是对一小部分反应溶液进行取样并用水稀释,再将 HClO_4 和 Ti-TPyP 试剂加入到稀释的样品中。在室温下静置 5 min 后,测定该样品于 434 nm 处的吸光度,并以蒸馏水代替样品溶液加入到相同体积的 Ti-TPyP 试剂中进行空白实验。根据蒸馏水与样品溶液的吸光度差值和溶液体积可测定电催化剂生产的 H_2O_2 的累积浓度。

综上,化学滴定法作为传统的可以定量检测 H_2O_2 浓度的方法具有对仪器要求不高的优点,但同时存在滴定操作繁琐、灵敏度较低、易受外界因素干扰和误差较大等不足。虽然目前可以通过氧化还原反应结合紫外-可见吸收光谱的方法测定电催化产生的 H_2O_2 含量,并可减少滴定操作的繁琐及可能引入的误差,但该方法的选择性仍然不高,总体结果不理想。

1.2 试纸法

目前,随着对 H_2O_2 浓度定量分析研究的不断深入,研究者制备了类似 pH 试纸的 H_2O_2 浓度比色试纸。比色试纸法通常按照与滴定类似的氧化还原/变色原理操作,即在过氧化物酶或类过氧化物酶存在下,试纸上的无色底物被氧化为有色氧化态产物,从而实现 H_2O_2 的比色检测。与滴定法使用的液相分析法不同,比色试纸法使用的是固相分析。该方法操作简单,但误差较大,通常只能作为一种半定量的测试方法。

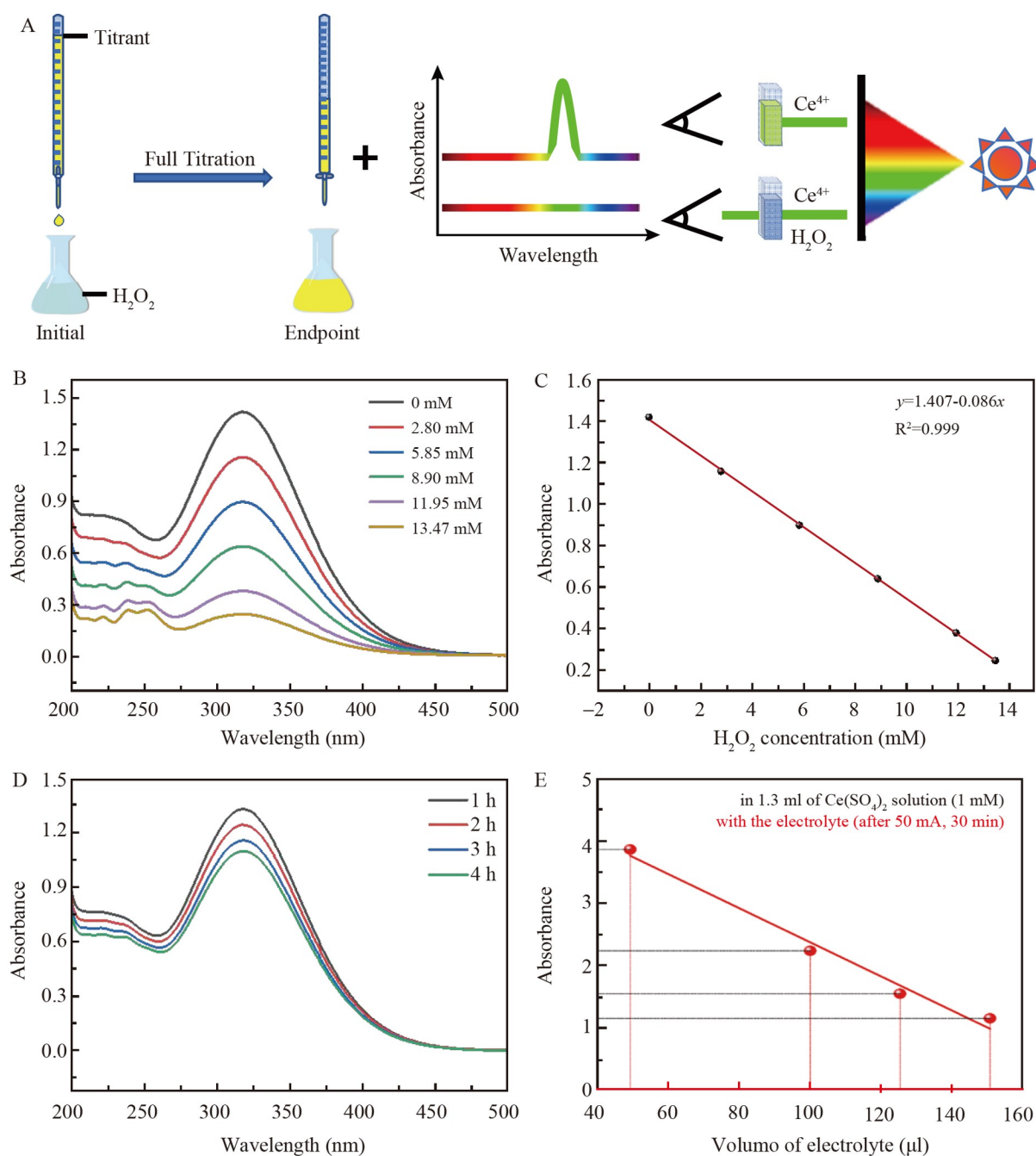


图2 (A) 滴定法与紫外吸收光谱法结合示意图; (B) 加入不同浓度的新鲜 H_2O_2 后 Ce^{4+} 的紫外-可见吸收光谱^[33]; (C) H_2O_2 浓度与 Ce^{4+} 在 316 nm 处吸收的拟合曲线^[33]; (D) 加入电化学生成的 H_2O_2 溶液后 Ce^{4+} 的紫外-可见吸收光谱^[33]; (E) 加入电解质的体积与吸光度的线性校准曲线^[36]

Fig.2 (A) Schematic diagram of titration combined with ultraviolet absorption method; (B) UV-vis absorption spectra of Ce^{4+} after adding various concentrations of fresh H_2O_2 ^[33]; (C) Fitting curve of absorption at 316 nm versus H_2O_2 concentration^[33]; (D) UV-vis absorption spectra of Ce^{4+} after adding electrochemically generated H_2O_2 ^[33]; (E) Linear calibration curve between the volume of electrolyte added and absorbance^[36]

Gill 等^[41]探究了空气暴露时间、干扰种类、pH 值和电解质等对 H_2O_2 比色试纸条(Quantofix)测定 H_2O_2 的准确度的影响。如图 3A 所示,首先将试纸条浸入电解液中(约 1 s),然后从电解液中取出试纸条并快速摇动(约 1 s)以去除多余的分析物液体;试纸条暴露在空气中一段时间后,将其插入试纸条读取器,获得 H_2O_2 浓度,反应原理如图 3B 所示,实际样品测试与读取如图 3C^[42]所示。还有研究者通过使用 Quantofix 和试纸阅读器检测电催化剂生成的 H_2O_2 的浓度^[43-44]。将试纸法和其它方法结合起来,即先用

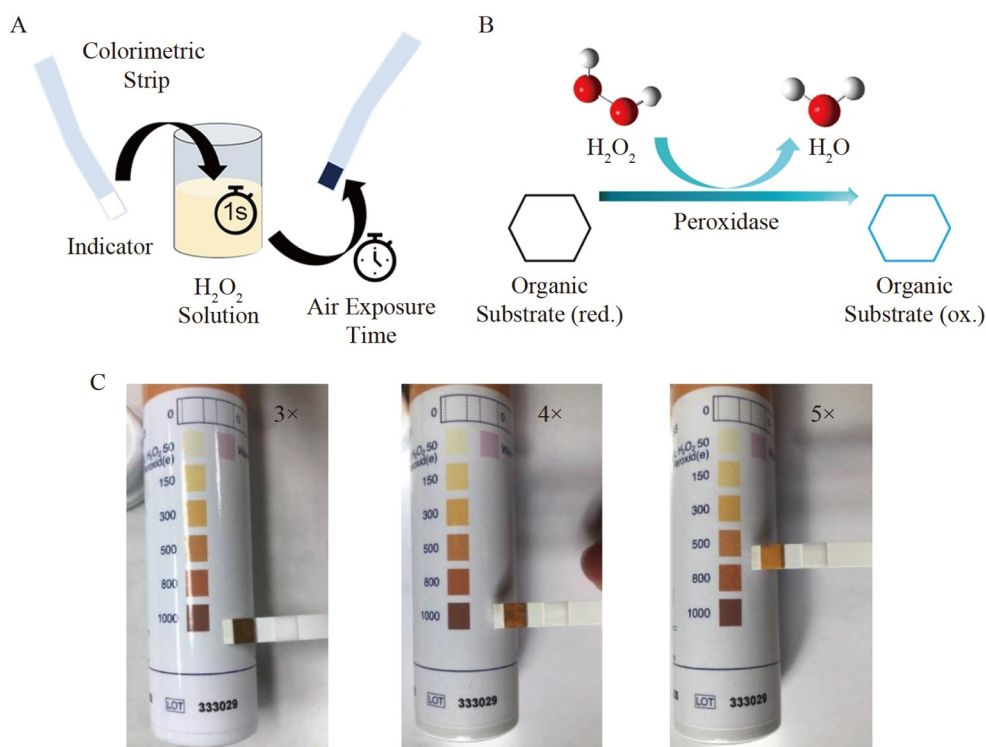


图3 (A) 试纸条检测操作示意图^[41]; (B) 试纸条原理示意图^[41]; (C) 实际样品检测^[42]

Fig.3 (A) Schematic diagram of dipstick method^[41]; (B) Schematic diagram of test paper method^[41];

(C) Detection of actual samples^[42]

试纸条粗略得到 H₂O₂ 的浓度,再用其它方法准确测定,可以极大地减小后续准确测定 H₂O₂ 浓度的工作量,是一种行之有效的方法^[9, 23]。

1.3 紫外-可见吸收光谱法

紫外-可见吸收光谱法是利用被测物质在一定波长范围内对光的选择性吸收这一特性建立的一种分析方法。在测定电化学法产生的 H₂O₂ 浓度时,研究人员通常加入适当的试剂,使 H₂O₂ 与试剂发生反应,生成便于引起紫外-可见吸收光谱变化的物质。紫外-可见吸收光谱法虽然灵敏度和准确度高,但该方法中形成的吸光产物的吸收峰通常在紫外光区或者靠近紫外光区的可见光区,难以通过简单的比色方法辅助判别产生的 H₂O₂ 浓度。

Rabl 研究组^[45]在 Su 等^[46]的研究基础上对 ORR 中产生的 H₂O₂ 进行了定量检测。该工作是将含对硝基苯硼酸(*p*-NPBA)的二甲基亚砷备用溶液和 Na₂CO₃/NaHCO₃ 缓冲溶液(1:1, V/V, pH=9)与电解液样品混合,在避光条件下反应一段时间后,使用微孔板分光光度计记录 411 nm 处的吸光度值。为了得到所需的吸光度变化,需减去空白样品的吸光度(图 4A)。最后,使用 H₂O₂ 标准溶液校准,得出校准曲线,计算 H₂O₂ 累积浓度(图 4B)。类似地,Apaydin 等^[47]为定量检测 ORR 过程中形成的 H₂O₂ 浓度,采用了一种基于将芳基硼酸转化为相应酚的紫外-可见吸收光谱法(图 4C)。以 *p*-NPBA 为原料,在 pH=9 的条件下,与 H₂O₂ 反应生成对硝基苯酚(*p*-NP),使用 Thermofisher Multiskan Go 微孔板分光光度计在 405 nm 处测定对硝基苯酚的吸光度值,从而确定电合成的 H₂O₂ 的浓度(图 4D)。

有研究者^[48-50]选用商用 H₂O₂ 测试试剂盒(Merck KGaA, Germany)对一定时间内从阴极收集的部分液体进行分析,进而定量检测 H₂O₂。由于 H₂O₂ 在邻菲罗啉衍生物存在条件下可将 Cu²⁺还原为 Cu⁺,所生成的混合溶液的颜色从无色变为橙色,因此,可将所得混合溶液移至标准的比色皿中进行紫外-可见吸收光谱测量。记录该过程中 450~453 nm 处的吸光度值,并使用一系列标准 H₂O₂ 溶液获得校准吸光度曲线,根据此校准曲线可确定 H₂O₂ 浓度。Gill 等^[41]发现在碳酸氢盐存在的情况下, H₂O₂ 可以氧化 Co²⁺生成 Co³⁺与 CO₃²⁻的复合物,其吸收峰位于 257 nm 处。此外,还有研究者根据 H₂O₂ 可以氧化 Fe²⁺为 Fe³⁺,并

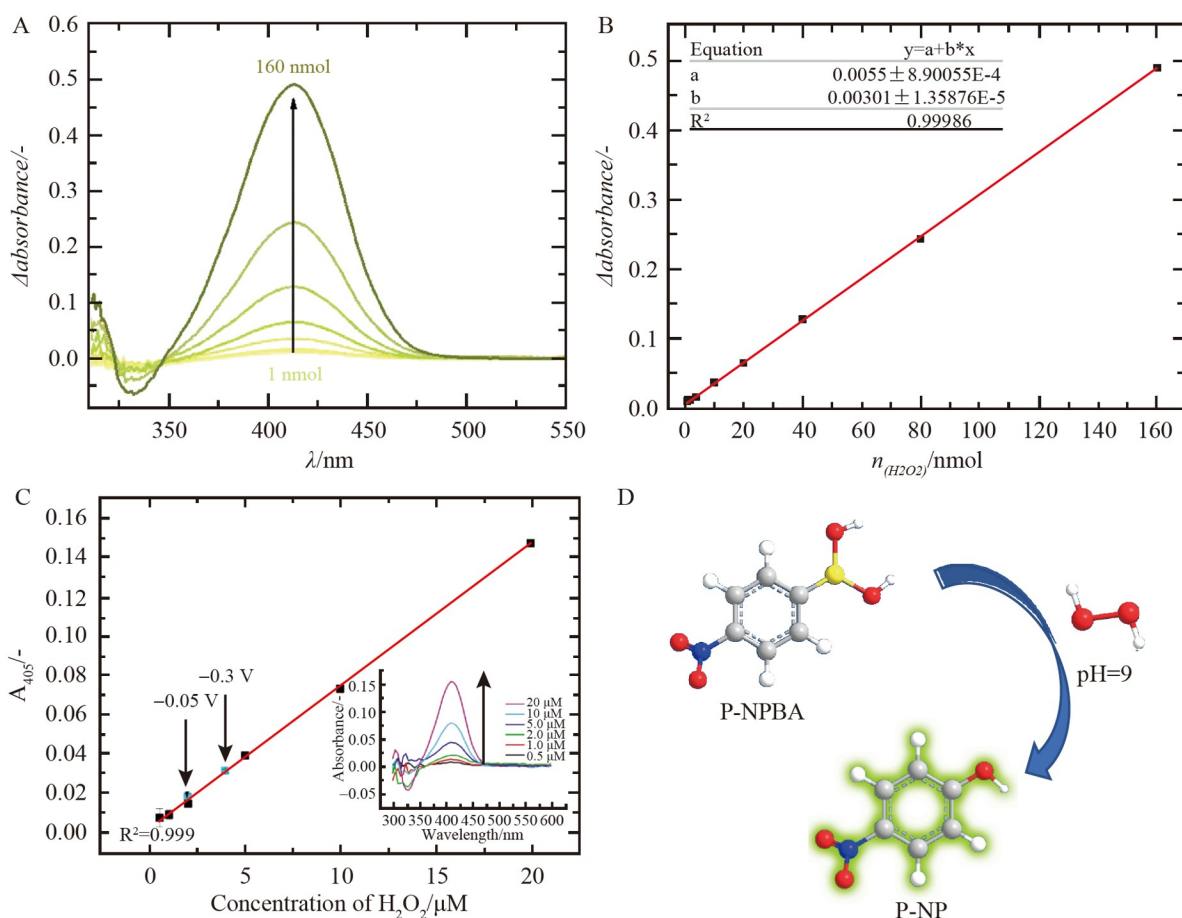


图4 (A) 减去空白的吸收光谱^[45]; (B) H_2O_2 的校准曲线^[45]; (C) 基于芳基硼酸转化为相应酚的紫外可见吸收法原理示意图(右下插图为吸光度随 H_2O_2 浓度的变化图)^[47]; (D) 对硝基苯硼酸 (p -NPBA) 与 H_2O_2 反应示意图^[47]

Fig.4 (A) Absorption spectra with blank subtracted^[45]; (B) Calibration curve of H_2O_2 ^[45]; (C) Schematic diagram of principle of UV-vis absorption method based on the conversion of aryl boric acid to corresponding phenols (The change of absorbance with H_2O_2 concentration is shown in the lower right illustration)^[47]; (D) Schematic diagram of reaction of p -nitrophenylboric acid (p -NPBA) and H_2O_2 ^[47]

且在紫外-可见吸收光谱中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的特征峰位置不同(Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分别位于 250 nm 和 290 nm 处)的特点,定量分析了电化学产生的 H_2O_2 的浓度^[51-52]。然而,紫外-可见吸收光谱法依据的机理尚不明确,并且产物的具体结构及组成目前还不是很清晰。

1.4 纳米酶法

针对上述方法中存在的问题,近期本研究组首次提出了基于纳米酶检测电化学产生的 H_2O_2 的方法^[53]。纳米酶是指具有类酶催化活性的功能性纳米材料。纳米酶可以克服天然酶固有的一些缺点(如低稳定性和高成本等),同时在某些方面优于传统模拟酶(如具有多功能性以及催化活性可调),因此被认为是为最具应用前景的下一代模拟酶^[54-57]。

在多种纳米酶中,能够模拟过氧化物酶的纳米酶(即类过氧化物酶)在生物医学诊断、生物成像以及抗菌等领域拥有广泛的应用潜力,已成为相关领域的研究热点^[58-59]。自 2007 年 Gao 等^[60]首次报道 Fe_3O_4 纳米颗粒具有类过氧化物酶(POD)活性以来,大量具有类 POD 活性的材料引起研究者的广泛关注,如碳纳米材料、金属及其氧化物纳米材料、纳米簇、单类原子和金属有机框架等^[61-67]。具有 POD 活性的纳米酶可在 H_2O_2 存在下,催化氧化某些显色底物如 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)、2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS)和邻苯二胺(OPD)等,形成对应的氧化态的分子,其产物颜色的深浅与加入的 H_2O_2 浓度相关,从而可以通过紫外-可见吸收光谱检测 H_2O_2 浓度^[68-69]。

以在 C_3N_4 纳米片上原位生长的超小钌纳米颗粒(C_3N_4 -Ru)为例,该 C_3N_4 -Ru 纳米复合材料具有很高的类 POD 活性,在 H_2O_2 和缓冲溶液存在条件下,孵育一定时间后,该复合材料催化氧化 TMB 形成蓝色的氧化态分子 ox-TMB。在其它条件不变的情况下,ox-TMB 颜色的深浅与加入的 H_2O_2 的浓度相关,基于此可以通过紫外-可见吸收光谱实现 H_2O_2 浓度的检测(图 5A)^[53]。实验结果表明, C_3N_4 -Ru 纳米酶可实现电化学产生的 H_2O_2 的浓度检测,该方法具有线性范围宽和检出限低等优点。将该方法与目前常用的结合紫外-可见吸收光谱测试的滴定法(如硫酸铈法)进行比较(图 5B)^[53],结果表明,对于简单的实验室电合成体系,纳米酶方法的测定结果与结合紫外-可见吸收光谱的滴定法一致。但是,在实际的工业生产体系中,电解液中往往存在复杂的基质^[70-71],基于强氧化剂的滴定方法如硫酸铈法极易将体系中的其它基质氧化,对 H_2O_2 浓度的测量结果造成干扰。在实际的工业电合成 H_2O_2 体系中,纳米酶法比滴定法具有更高的选择性,并可通过比色方法辅助定量电合成的 H_2O_2 的浓度,因而具有良好的实际应用前景。

将本文所述的 4 类检测方法分别从所用的分析材料和检测方法的优缺点进行归纳总结,如表 1 所示。

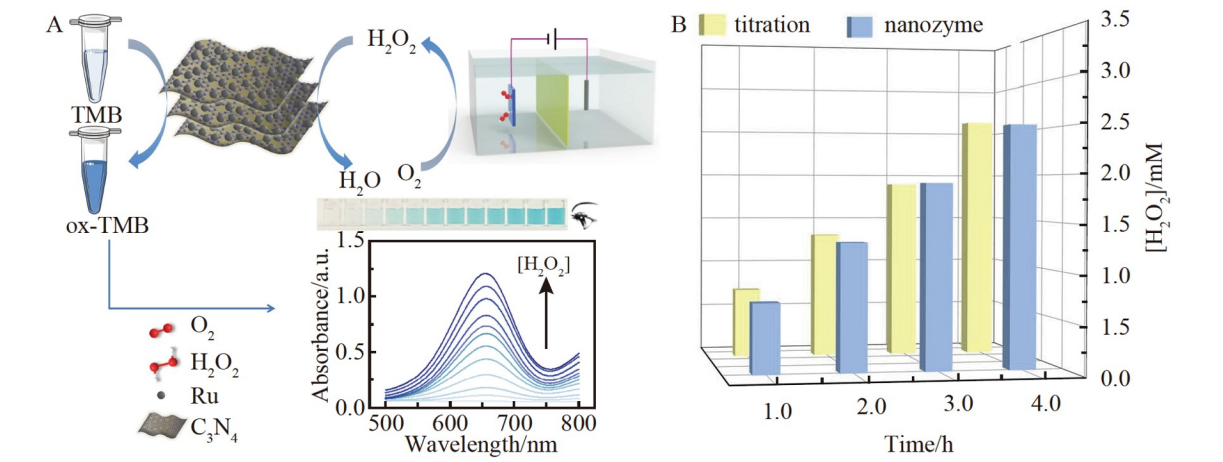


图5 (A)纳米酶法检测策略示意图^[53]; (B)纳米酶法与滴定法测试结果比较^[53]
Fig.5 (A) Schematic diagram of nanozyme detection strategy^[53]; (B) Comparison of test results by nanozyme and titration methods^[53]

表1 电合成 H_2O_2 浓度检测方法的比较

方法 Method	分析材料 Material	优点 Advantage	缺点 Disadvantage
化学滴定法 Chemical titration	碘化钾、硫酸铈、高锰酸钾、硫酸钛 KI, Ce(SO ₄) ₂ , KMnO ₄ , Ti(SO ₄) ₂	对仪器要求不高 Undemanding instrument	操作繁琐、灵敏度低 Cumbersome operation and low sensitivity
试纸法 Paper test method	试纸条、试纸阅读器 Test strips, test readers	操作简单 Simple operation	误差较大 Large error
紫外可见吸收法 Uv-vis absorption method	对硝基苯硼酸、二价铜离子、三价钴离子、二价铁离子 p-NPBA, Cu ²⁺ , Co ³⁺ , Fe ²⁺	灵敏度高、准确度高、操作简单 High sensitivity, high accuracy, simple operation	难以通过简单的比色方法辅助判别 Difficult to judge by simple colorimetric method
纳米酶法 Nanoenzyme method	3,3',5,5'-四甲基联苯胺、2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噁唑啉-6-磺酸、邻苯二胺 TMB, ABTS, OPD	宽线性范围、低检出限、比色辅助判别 Wide linear range, low detection limit, colorimetric aided discrimination	酶活性受各种物理化学条件的影响 Enzyme activity is affected by various physical and chemical conditions

注(Note): p-NPBA, 4-nitrophenylboronic acid; TMB: 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine; ABTS, 2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid ammonium salt); OPD, o-phenylenediamine.

2 总结与展望

H_2O_2 作为一种环境友好的化学氧化剂在众多领域中具有重要的应用。为改善工业蒽醌法制备 H_2O_2 存在的不足,科研人员开发了电催化氧气两电子还原法制备 H_2O_2 ,并不断探索可提高电催化性能的催化剂用于电催化合成 H_2O_2 。电催化合成的 H_2O_2 累积浓度是一种衡量该类电催化剂性能的重要方式。本文对检测电催化生成 H_2O_2 浓度的方法进行了综述,并将其按照化学滴定法、试纸法、紫外-可见吸收光谱法和纳米酶法进行详述。化学滴定法作为较传统的方法,是一种按一定化学计量关系定量反应进行计算的方法,具有对仪器要求不高等优势,但在判定滴定终点时存在误差。试纸法是基于 POD 或类 POD 存在下,试纸上的无色底物被氧化为有色氧化态产物,实现 H_2O_2 的比色检测。该方法操作简单,但误差较大,通常只能作为一种半定量的测定方法。紫外-可见吸收光谱法利用目标物质与 H_2O_2 反应前后紫外-可见吸收光谱的变化检测 H_2O_2 的含量,具有灵敏度高、准确度好和操作简单等优点。但是该方法中吸收峰常在紫外光区,不能通过比色的方法简单地辅助判别产生的 H_2O_2 的浓度,并且有的反应机理尚不明确。纳米酶法具有线性范围宽、选择性高和检出限低等优势,但存在酶活性受各种物理化学条件影响等不足。

与其它方法相比,纳米酶检测方法具有更大的实际应用能力,而“纳米仿生酶”的出现促进了酶传感器的发展,纳米酶显示出极大的发展潜力。新理论和新技术的提出、新型纳米材料的出现以及现有纳米材料结构与性能的不断完善,使基于纳米酶的 H_2O_2 检测方法具有更加广阔的应用前景。相信随着新纳米材料的开发,未来基于纳米酶法的 H_2O_2 检测方法将着重于提高纳米酶法的灵敏度、降低检出限以及提高酶活性和稳定性,使其成为检测电催化生成 H_2O_2 浓度的重要手段。

References

- [1] CAMPOS-MARTIN J M, BLANCO-BRIEVA G, FIERRO J L G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(42): 6962-6984.
- [2] BU Y, WANG Y, HAN G F, ZHAO Y, GE X, LI F, ZHANG Z, ZHONG Q, BAEK J B. *Adv. Mater.*, 2021, 33(49): 2103266.
- [3] CHAI G L, HOU Z, IKEDA T, TERAOKURA K. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(27): 14524-14533.
- [4] FUKUZUMI S, YAMADA Y, KARLIN K D. *Electrochim. Acta*, 2012, 82: 493-511.
- [5] HAGE R, LIENKE A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(2): 206-222.
- [6] KOSAKA K, YAMADA H, SHISHIDA K, ECHIGO S. *Water Res.*, 2001, 35(15): 3587-3594.
- [7] JIN Z, WANG L, ZUIDEMA E, MONDAL K, ZHANG M, ZHANG J, WANG C, MENG X, YANG H, MESTERS C, XIAO F S. *Science*, 2020, 367(6474): 193-197.
- [8] ZHANG X L, SU X Z, ZHENG Y R, HU S J, SHI L, GAO F Y, YANG P P, NIU Z Z, WU Z Z, QIN S, WU R, DUAN Y, GU C, ZHENG, ZHU J F, GAO M R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(52): 26922-26931.
- [9] SHI X, SIAHROSTAMI S, LI G L, ZHANG Y, CHAKTHRANONT P, STUDDT F, JARAMILLO T F, ZHENG X, NØRSKOV J K. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 701.
- [10] LI B Q, ZHAO C X, LIU J N, ZHANG Q. *Adv. Mater.*, 2019, 31(35): 1808173.
- [11] HU Y, ZHANG J, SHEN T, LI Z, CHEN K, LU Y, ZHANG J, WANG D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(25): 29551-29557.
- [12] DONG K, LEI Y, ZHAO H, LIANG J, DING P, LIU Q, XU Z, LU S, LI Q, SUN X. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(44): 23123-23141.
- [13] DING G, LI C, LIU W, ZHAO X, JIANG Y, LU Y. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 580: 152293.
- [14] CUI X, TANG C, ZHANG Q. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(22): 1800369.
- [15] YANG S, VERDAGUER-CASADEVALL A, ARNARSON L, SILVIOLI L, ČOLIĆ V, FRYDENDAL R, ROSSMEISL J, CHORKENDORFF I, STEPHENS I E L. *ACS Catal.*, 2018, 8(5): 4064-4081.
- [16] BYERD J C, GÜELL A G, UNWIN P R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(32): 11252-11255.
- [17] LIU C, LI H, CHEN J, YU Z, RU Q, LI S, HENKELMAN G, WEI L, CHEN Y. *Small*, 2021, 17(13): 2007249.
- [18] GAO R, PAN L, LI Z, SHI C, YAO Y, ZHANG X, ZOU J J. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(24): 1910539.
- [19] ROSS R D, SHENG H, PARIHAR A, HUANG J, JIN S. *ACS Catal.*, 2021, 11(20): 12643-12650.
- [20] SHENG H, HERMES E D, YANG X, YING D, JANES A N, LI W, SCHMIDT J R, JIN S. *ACS Catal.*, 2019, 9(9): 8433-8442.
- [21] KIM H W, ROSS M B, KORNIENKO N, ZHANG L, GUO J, YANG P, MCCLOSKEY B D. *Nat. Catal.*, 2018, 1(4): 282-290.

- [22] KO Y J, CHOI K, YANG B, LEE W H, KIM J Y, CHOI J W, CHAE K H, LEE J H, HWANG Y J, MIN B K, OH H S, LEE W S. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(19): 9859-9870.
- [23] CHEN Z, CHEN S, SIAHROSTAMI S, CHAKTHRANONT P, HAHN C, NORDLUND D, DIMOSTHENIS S, NØRSKOV J K, BAO Z, JARAMILLO T F. *React. Chem. Eng.*, 2017, 2(2): 239-245.
- [24] XIA F, LI B, LIU Y, LIU Y, GAO S, LU K, KAELEN J, WANG R, MARKS T J, CHENG Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(47): 2104716.
- [25] GAO J, YANG H, HUANG X, HUNG S F, CAI W, JIA C, MIAO S, CHEN H M, YANG X, HUANG Y, ZHANG T, LIU B. *Chem*, 2020, 6(3): 658-674.
- [26] WANG Y L, LI S S, YANG X H, XU G Y, ZHU Z C, CHEN P, LI S Q. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(37): 21329-21337.
- [27] JIA N, YANG T, SHI S F, CHEN X B, AN Z W, CHEN Y, YIN S W, CHEN P. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8(7): 2883-2891.
- [28] XIAO X, WANG T, BAI J, LI F, MA T, CHEN Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 10(49): 42534-42541.
- [29] HU R, CUI Y, HUANG B, GUAN L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(30): 35856-35864.
- [30] XU Z, LIANG J, WANG Y, DONG K, SHI X, LIU Q, LUO Y, LI T, JIA Y, ASIRI A M, FENG Z, WANG Y, MA D, SUN X. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(28): 33182-33187.
- [31] SHAO H, ZHUANG Q, GAO H, WANG Y, JI L, WANG X, ZHANG T, DUAN L, BAI J, NIU Z, LIU J. *Inorg. Chem. Front.*, 2021, 8(1): 173-181.
- [32] CHANG Q, ZHANG P, MOSTAGHIMI A H B, ZHAO X, DENNY S R, LEE J H, GAO H, ZHANG Y, XIN H L, SIAHROSTAMI S, CHEN J G, CHEN Z. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2178.
- [33] LIU W, LI C, DING G, DUAN G, JIANG Y, LU Y. *J. Materiomics*, 2022, 8(1): 136-143.
- [34] LIANG J, WANG Y, LIU Q, LUO Y, LI T, ZHAO H, LU S, ZHANG F, ASIRI A M, LIU F, MA D, SUN X. *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9(10): 6117-6122.
- [35] LU Z, CHEN G, SIAHROSTAMI S, CHEN Z, LIU K, XIE J, LIAO L, WU T, LIN D, LIU Y, JARAMILLO T F, NØRSKOV J K, CUI Y. *Nat. Catal.*, 2018, 1(2): 156-162.
- [36] JUNG E, SHIN H, LEE B H, EFREMOV V, LEE S, LEE H S, KIM J, HOOCH ANTINK W, PARK S, LEE K S, CHO S P, YOO J S, SUNG Y E, HYEON T. *Nat. Mater.*, 2020, 19(4): 436-442.
- [37] XIA C, XIA Y, ZHU P, FAN L, WANG H. *Science*, 2019, 366(6462): 226-231.
- [38] CHEN E, BEVILACQUA M, TAVAGNACCO C, MONTINI T, YANG C M, FORNASIERO P. *Catal. Today*, 2020, 356: 132-140.
- [39] YANG Q, XU W, GONG S, ZHENG G, TIAN Z, WEN Y, PENG L, ZHANG L, LU Z, CHEN L. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 5478.
- [40] MASE K, YONEDA M, YAMADA Y, FUKUZUMI S. *ACS Energy Lett.*, 2017, 1(5): 913-919.
- [41] GILL T M, ZHENG X. *Chem. Mater.*, 2020, 32(15): 6285-6294.
- [42] TANG C, CHEN L, LI H J, LI L Q, JIAO Y, ZHENG Y, XU H L, DAVEY K, QIAO S Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(20): 7819-7827.
- [43] KELLY S R, SHI X, BACK S, VALLEZ L, PARK S Y, SIAHROSTAMI S, ZHENG X, NØRSKOV J K. *ACS Catal.*, 2019, 9(5): 4593-4599.
- [44] PARK S Y, ABROSHAN H, SHI X, JUNG H S, SIAHROSTAMI S, ZHENG X. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(1): 352-357.
- [45] RABL H, WIELEND D, TEKOGU S, SEELAJAROEN H, NEUGEBAUER H, HEITZMANN N, APAYDIN D H, SCHARBER M C, SARICIFTCI N S. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(11): 10611-10618.
- [46] SU G, WEI Y, GUO M. *Am. J. Anal. Chem.*, 2011, 2(8): 879-884.
- [47] APAYDIN D H, SEELAJAROEN H, PENGSAKUL O, THAMYONGKIT P, SARICIFTCI N S, KUNZE-LIEBHÄUSER J, PORTENKIRCHNER E. *ChemCatChem*, 2018, 10(8): 1793-1797.
- [48] SUN Y, SINEV I, JU W, BERGMANN A, DRESP S, KÜHL S, SPÖRI C, SCHMIES H, WANG H, BERNISMEIER D, PAUL B, SCHMACK R, KRAEHNERT R, ROLDAN CUENYA B, STRASSER P. *ACS Catal.*, 2018, 8(4): 2844-2856.
- [49] ZHANG Y, MELCHIONNA M, MEDVED M, BŁOŃSKI P, STEKLÝ T, BAKANDRITSOS A, KMENT S, ZBORIL R, OTYEPKA M, FORNASIERO P, NALDONI A. *ChemCatChem*, 2021, 13(20): 4372-4383.
- [50] HAN L, SUN Y, LI S, CHENG C, HALBIG C E, FEICHT P, HÜBNER J L, STRASSER P, EIGLER S. *ACS Catal.*, 2019, 9(2): 1283-1288.
- [51] ZHANG J, CHANG X, LUO Z, WANG T, GONG J. *Chem. Commun.*, 2018, 54(51): 7026-7029.
- [52] FUKU K, MIYASE Y, MISEKI Y, GUNJI T, SAYAMA K. *ChemistrySelect*, 2017, 1(18): 5721-5726.
- [53] JIANG Y Y, DING Z Y, GAO M, CHEN C X, NI P J, ZHANG C H, WANG B, DUAN G B, LU Y Z. *Chin. J. Chem.*, 2021, 39(12): 3369-3374.
- [54] ZENG R, LUO Z, ZHANG L, TANG D. *Anal. Chem.*, 2018, 90(20): 12299-12306.

- [55] YU Z, CAI G, LIU X, TANG D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(36): 40133-40140.
- [56] YU Z, GONG H, LI M, TANG D. *Biosens. Bioelectron.*, 2022, 218: 114751.
- [57] LU L L, HU X H, ZENG R J, LIN Q Y, HUANG X, LI M J, TANG D P. *Anal. Chim. Acta*, 2022, 1229: 340383.
- [58] GOLCHIN J, GOLCHIN K, ALIDADIAN N, GHADERI S, ESLAMKHAH S, ESLAMKHAH M, AKBARZADEH A. *Artif. Cells, Nanomed. , Biotechnol. ,* 2017, 45(6): 1069-1076.
- [59] REN X, CHEN D, WANG Y, LI H, ZHANG Y, CHEN H, LI X, HUO M. *J. Nanobiotechnol.* , 2022, 20(1): 92.
- [60] GAO L, ZHUANG J, NIE L, ZHANG J, ZHANG Y, GU N, WANG T, FENG J, YANG D, PERRETT S, YAN X. *Nat. Nanotechnol.* , 2007, 2(9): 577-583.
- [61] CHEN Yi-Feng, ZHANG Yu, JIAO Lei, YAN Hong-Ye, GU Wen-Ling, ZHU Cheng-Zhou. *Chin. J. Anal. Chem.* , 2021, 49(6): 907-921.
陈怡峰, 张钰, 焦雷, 严红烨, 顾文玲, 朱成周. *分析化学*, 2021, 49(6): 907-921.
- [62] JANGI A R H, JANGI M R H, JANGI S R H. *Chin. J. Chem. Eng.* , 2020, 28(6): 1492-1503.
- [63] HUANG X, ZHANG S, TANG Y, ZHANG X, BAI Y, PANG H. *Coord. Chem. Rev.* , 2021, 449: 214216.
- [64] PEI J, ZHAO R, MU X, WANG J, LIU C, ZHANG X D. *Biomater. Sci.* , 2020, 8(23): 6428-6441.
- [65] ZHANG Y, LI S, LIU H, LONG W, ZHANG X D. *Front. Chem.* , 2020, 8: 219.
- [66] CAI Rui, LIU Jian-Bo, WU Xiao-Chun. *Chem. J. Chin. Univ.* , 2021, 42(4): 1188-1201.
蔡瑞, 刘建波, 吴晓春. *高等学校化学学报*, 2021, 42(4): 1188-1201.
- [67] GAO L, FAN K, YAN X. *Theranostics*, 2017, 7(13): 3207-3227.
- [68] REN R, CAI G, YU Z, ZENG Y, TANG D. *Anal. Chem.* , 2018, 90(18): 11099-11105.
- [69] HUANG L, CHEN J, YU Z, TANG D. *Anal. Chem.* , 2020, 92(3): 2809-2814.
- [70] ZHANG X, XIA Y, XIA C, WANG H T. *Trends Chem.* , 2020, 2(10): 942-953.
- [71] ZHAO C X, LI B Q, ZHANG Q. *J. Energy Chem.* , 2019, 34: 10-11.

Research Progress on Detection Methods for Electro-synthesized Hydrogen Peroxide

MIAO Yan-Rong, DING Zhen-Yu, JIANG Yuan-Yuan^{*}, LU Yi-Zhong^{*}

(School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract Hydrogen peroxide, as an important chemical oxidant, has been widely used in many fields. To improve the anthraquinone method in industry, exploring high-performance electrocatalysts and preparing hydrogen peroxide by electrocatalysis have become the current research hotspot. As an important index to measure the performance of electrocatalysts, it is necessary to compare and summarize the methods for detecting the accumulated concentration of hydrogen peroxide produced through electrocatalysis. In this paper, the current methods for detecting the concentration of electro-synthesized hydrogen peroxide were reviewed, the advantages and disadvantages of different methods were compared, and the future methods with application prospects in this article were prospected.

Keywords Hydrogen peroxide; Electrocatalysis; Detection; Nanozyme; Review

(Received 2022-10-26; accepted 2023-01-16)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22172063, 21902062), the Young Taishan Scholar Program (No. tsqn201812080) and the Independent Cultivation Program of Innovation Team of Ji'nan City, China (No. 2021GXRC052).