

基于MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs复合材料的比率型 电化学传感器检测过氧化氢

赵思佳¹ 王静² 贺锋^{1,3} 杜鹏飞³ 刘天地¹ 张绍颖¹ 李腾飞^{*1}

¹(河北工程大学生命科学与食品工程学院, 邯郸 056038) ²(河北工程大学材料科学与工程学院, 邯郸 056038)

³(山东省农业科学院农产品加工与营养研究所, 山东省农产品精深加工技术重点实验室,
农业农村部新食品资源加工重点实验室, 济南 250100)

摘 要 以 ZIF-8/COOH-MWCNTs 复合材料修饰电极, 亚甲基蓝(MB)的氧化峰电流作为内参比信号, 构建了比率型电化学传感器用于过氧化氢(H_2O_2)的特异性检测。引入对氨基苯硼酸(PABA)与 H_2O_2 反应生成电活性物质对氨基苯酚(PAP), 以 PAP 与 MB 的氧化峰电流比值作为比率电流信号, 实现了 H_2O_2 的定量检测。ZIF-8/COOH-MWCNTs 具有良好的电催化性能和导电性能, 可提高传感器的检测灵敏度。实验结果表明, PAP 在修饰电极上发生双电子和双质子的电化学氧化过程。传感器检测 H_2O_2 的线性范围为 5~200 $\mu\text{mol/L}$, 检出限($S/N = 3$)为 0.2 $\mu\text{mol/L}$ 。此传感器具有良好的灵敏度和稳定性, 可应用于牛奶样品中 H_2O_2 的检测。

关键词 过氧化氢; 对氨基苯硼酸; 亚甲基蓝; 比率型电化学传感器

过氧化氢(H_2O_2)具有杀菌和漂白等作用且易分解^[1], 常用于食品加工和化工生产等行业。过量的 H_2O_2 进入人体会诱发心血管疾病和癌症等^[2]。许多国家对食品中 H_2O_2 的残留量有严格要求, 美国食品药品监督管理局(FDA)规定 H_2O_2 残留量不超过 0.5 mg/L, 我国明确禁止在乳制品生产中添加 H_2O_2 ^[3]。因此, 建立食品中 H_2O_2 的快速、灵敏的检测方法具有重要意义。

目前, H_2O_2 的检测方法主要有比色法^[4]、荧光法^[5]、色谱法^[6]、电化学法和化学发光法^[7]等。电化学法具有操作简便、分析成本低、响应快速和灵敏度高等特点, 广泛用于 H_2O_2 检测^[8], 如基于银纳米粒子/碳纳米球^[9]、氧化石墨烯/金纳米颗粒^[10]和铜基金属有机骨架^[11]等材料修饰电极的电化学传感器, 均可实现对 H_2O_2 的灵敏检测。然而, 以上传感器均是直接对 H_2O_2 的电信号进行检测, 容易受到复杂样品基质及检测环境的干扰^[12]。比率型电化学传感器基于内参信号和目标响应信号之比实现精准检测, 可以消除基质和环境的干扰^[13]。因此, 构建比率型电化学传感器用于复杂样品基质中 H_2O_2 的检测具有良好的现实意义。

金属有机框架(Metal organic frameworks, MOFs)材料是由金属离子/团簇和不同的有机配体组成的一类新型晶体多孔材料, 具有孔隙率高、表面积大和电化学活性位点多等特性。常规 MOFs 作为电极材料, 其电导率和稳定性较差, 引入多壁碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)制备复合材料, 可提高其电化学性能^[14]。Rani 等^[15]使用碳纳米管功能化的锡基金属有机骨架材料实现了 H_2O_2 的灵敏检测, 采用该方法有效提高了材料的电子传输速率, 增强了 MOFs 的电催化活性。目前, 采用 MOFs 构建 H_2O_2 比率型电化学传感器的研究还鲜有报道。

亚甲基蓝(Methylene blue, MB)具有电子传输速率快、氧化还原可逆及水溶性好等优点, 可为比率型电化学传感器提供内参信号^[16]。本研究采用锌基金属有机骨架(ZIF-8)与羧基化碳纳米管的复合材料修饰电极, 以 MB 的氧化峰电流作为内参信号构建比率型电化学传感器(图 1)。引入对氨基苯硼酸(PABA)与 H_2O_2 反应生成电活性物质对氨基苯酚(PAP), 以 PAP 与 MB 的氧化峰电流比值作为检测信号, 实现 H_2O_2 的特异性检测。

2023-01-18 收稿; 2023-08-09 接受

河北省重点研发计划项目(No. 22325501D)资助。

* E-mail: litengfei@hebeu.edu.cn

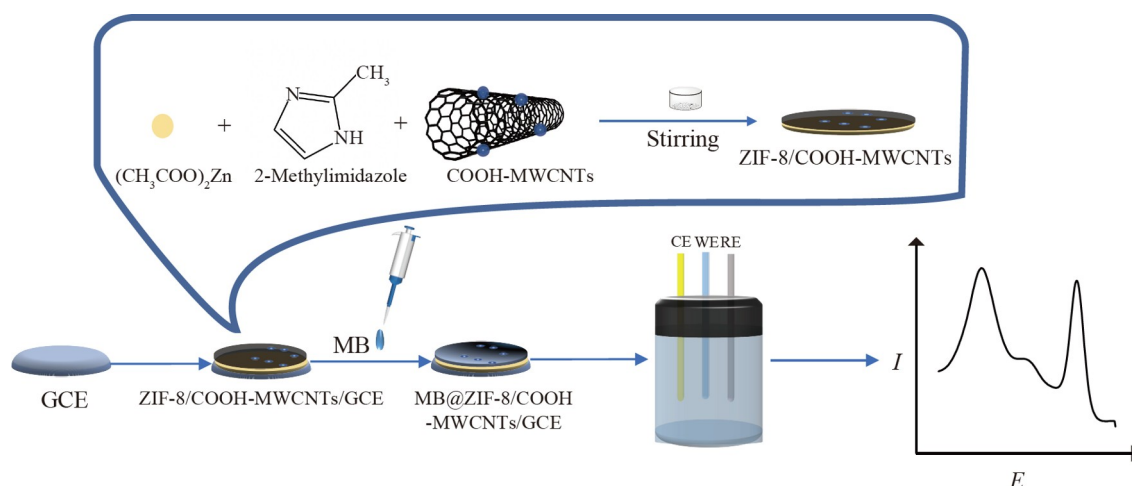


图1 基于MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE的 H_2O_2 比率型电化学传感器构建示意图

Fig.1 Schematic illustration of construction process of ratiometric electrochemical H_2O_2 sensor based on MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE

MB: 亚甲基蓝(Methylene blue); MWCNTs: 多壁碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes); GCE: 玻碳电极(Glassy carbon electrode); WE: 工作电极(Working electrode); CE: 对电极(Counter electrode); RE: 参比电极(Reference electrode)

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SU8020 场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司); FEI Talos F200X 场发射透射电子显微镜(美国 FEI 公司); D8 Advance X-射线衍射仪(德国布鲁克公司); CHI 650E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。采用三电极系统:以玻碳电极(GCE,直径为 3 mm)为工作电极,铂丝为辅助电极,Ag/AgCl 电极为参比电极。

MB、PABA、聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)和 MWCNTs 购于上海麦克林生化科技有限公司; H_2O_2 (30%)购于莱阳市康德化工有限公司。其它试剂均为分析纯;实验用水为超纯水($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。磷酸盐缓冲溶液(Phosphate buffer saline, PBS)由 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 配制而成。

1.2 实验方法

1.2.1 羧基化多壁碳纳米管(COOH-MWCNTs)的合成

参考文献[17]的方法,将 MWCNTs 进行羧基化处理,以去除金属杂质和引入含氧基团。将 100 mg MWCNTs 加入到 60 mL 混酸(浓硫酸:浓硝酸=3:1, V/V)中,超声分散 2 h,分散液在 70°C 下回流 5 h。冷却后,将分散液用超纯水稀释并过滤,反复洗涤至中性, 60°C 下真空干燥 24 h,得到 COOH-MWCNTs。

1.2.2 ZIF-8/COOH-MWCNTs的合成

参考文献[18]的方法,将 10 mg COOH-MWCNTs 和 0.1 g PVP-K30 加入到 50 mL 2-甲基咪唑的甲醇溶液(80 mmol/L)中,随后缓慢加入 50 mL 醋酸锌的甲醇溶液(16 mmol/L)。将以上混合溶液搅拌 30 min,室温下静置 12 h,离心,用水和甲醇洗涤,收集产物,在 80°C 真空干燥 24 h,得到 ZIF-8/COOH-MWCNTs。在不添加 COOH-MWCNTs 的条件下,采用同样的方法制备得到 ZIF-8。

1.2.3 修饰电极的制备

将 GCE 表面用不同粒径的 Al_2O_3 粉抛光打磨成镜面,再用乙醇和水超声清洗 5 min,氮气吹干,随后将 ZIF-8/COOH-MWCNTs 分散液($10 \mu\text{L}$, 0.5 mg/mL)滴加在电极表面,室温下干燥,得到 ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE。将 MB 溶液($3 \mu\text{L}$, $75 \mu\text{mol/L}$)滴加在电极表面,室温下干燥,获得修饰电极 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE。

1.2.4 电化学检测

采用三电极体系,以 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 为工作电极,铂丝为辅助电极,Ag/AgCl 电极为

参比电极。循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)的电位范围为 $-0.2\sim 0.6$ V, 扫描速率为 0.05 V/s。电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)的频率范围为 0.01 Hz ~ 100 kHz, 振幅为 0.005 V。CV 和 EIS 测试均在 5 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液中进行。差分脉冲伏安法(Differential pulse voltammetry, DPV)测量在 PBS(0.01 mol/L, pH 7.5)中进行, 电位范围为 $-0.5\sim 0.3$ V, 脉冲宽度为 0.1 s, 脉冲周期 0.2 s, 振幅为 0.05 V。

1.2.5 牛奶样品的处理

牛奶样品购于邯郸本地超市。将 1.8 g $(NH_4)_2SO_4$ 加入到 10 mL 牛奶样品中, 搅拌 15 min 后, 以 8000 r/min 离心 20 min, 取上清液过滤, 收集滤液, 在 4 °C 下储存。

2 结果与分析

2.1 ZIF-8/COOH-MWCNTs 表征

采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)和透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)对 ZIF-8、COOH-MWCNTs 和 ZIF-8/COOH-MWCNTs 材料进行形貌表征。如图 2A 所示, 所制备的 ZIF-8 晶体呈典型的多面体形貌, 粒径约为 $150\sim 200$ nm。未修饰的 COOH-MWCNTs 呈细长的管状结构(图 2B)。图 2C 为 ZIF-8/COOH-MWCNTs 复合材料, 可以明显看出 ZIF-8 分散在 COOH-MWCNTs 周围, 表明 ZIF-8/COOH-MWCNTs 复合材料制备成功。ZIF-8/COOH-MWCNTs 的 TEM 图(图 2D)清晰呈现了 COOH-MWCNTs 缠绕 ZIF-8 的结构。

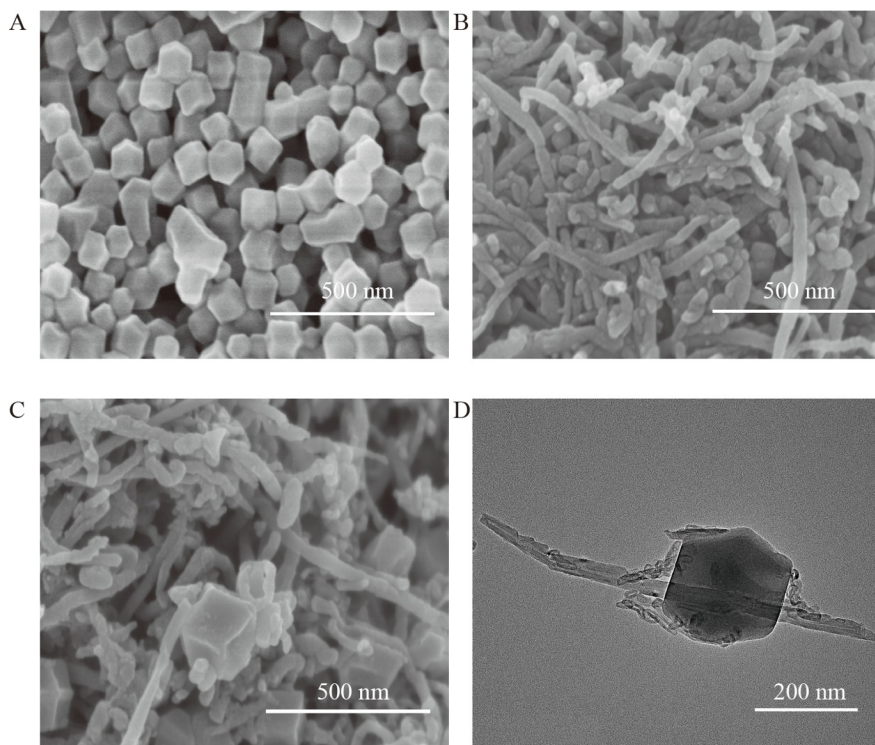


图2 ZIF-8 (A)、COOH-MWCNTs (B)和 ZIF-8/COOH-MWCNTs (C)的扫描电子显微镜(SEM)图; ZIF-8/COOH-MWCNTs (D)的透射电子显微镜(TEM)图

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) images of ZIF-8 (A), COOH-MWCNTs (B) and ZIF-8/COOH-MWCNTs (C); Transmission electron microscope (TEM) image of ZIF-8/COOH-MWCNTs (D)

ZIF-8、COOH-MWCNTs 和 ZIF-8/COOH-MWCNTs 3 种材料的 X-射线衍射图见图 3。ZIF-8(曲线 b)在 7.5° 、 10.5° 、 12.5° 、 14.73° 、 16.42° 和 18.00° 处的特征衍射峰分别对应于(011)、(002)、(112)、(022)、(013)和(333)晶面, 与文献[19]基本一致。COOH-MWCNTs(曲线 a)在 26.01° 和 43.12° 处的衍射峰对应(002)和(100)晶面。ZIF-8/COOH-MWCNTs(曲线 c)的峰值分布与 ZIF-8(曲线 b)的峰值分布大致

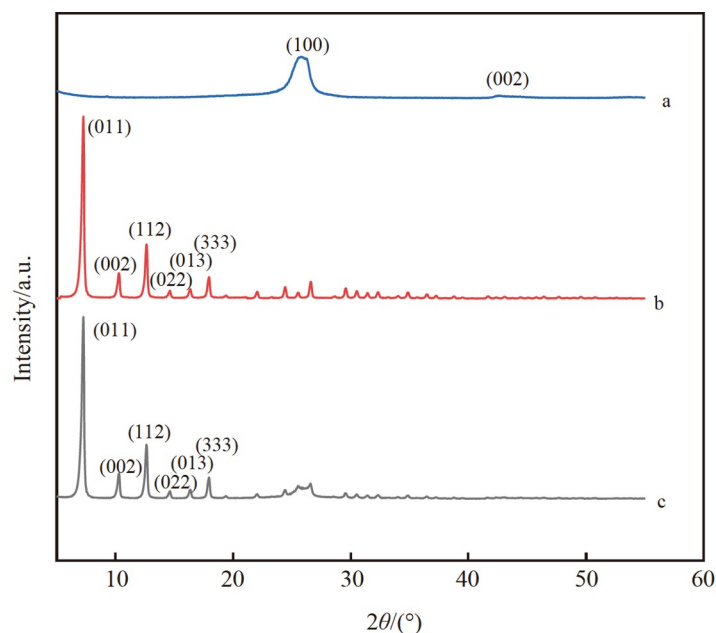


图3 COOH-MWCNTs (a)、ZIF-8 (b)和ZIF-8/COOH-MWCNTs (c)的X射线衍射(XRD)图

Fig.3 X-ray diffraction (XRD) patterns of COOH-MWCNTs (a), ZIF-8 (b) and ZIF-8/COOH-MWCNTs (c)

相同,说明 COOH-MWCNTs 的添加对 ZIF-8 的晶体结构没有影响。

2.2 不同修饰电极的电化学表征

采用 CV 研究了不同修饰电极(GCE、ZIF-8/GCE、ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 和 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE)的电化学行为。如图 4A 所示,氧化还原探针 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在裸 GCE 上有一对明显的可逆氧化还原峰;在 GCE 上修饰 ZIF-8 后,因为 ZIF-8 本身的弱导电性,导致电流响应明显降低(曲线 a);当 ZIF-8/COOH-MWCNTs 复合材料修饰 GCE 后,峰电位差明显减小,氧化还原峰电流值增大(曲线 c),说明 ZIF-8 与 COOH-MWCNT 的协同作用加快了电子传递速率;当 MB 修饰到 ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 上,氧化还原峰电流达到最大值(曲线 d)。

EIS 是表征电极界面性质的有效方法,其中,直线部分表示扩散过程,高频处的半圆直径大小对应电荷转移阻值(R_{ct})。如图 4B 所示,裸 GCE 的 R_{ct} 为 138Ω (曲线 b)。当修饰 ZIF-8 后,半圆的直径明显变大($R_{\text{ct}}=375 \Omega$,曲线 a),表明 ZIF-8 阻碍了电子转移。相比之下, ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 的半圆直径较小,表明 ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 的电子转移加快,阻抗值减小($R_{\text{ct}}=32 \Omega$,曲线 c)。此外, MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE($R_{\text{ct}}=18 \Omega$,曲线 d)的半圆直径远小于其它修饰电极,表明 MB 显著促进了电极表面电子的传输,这与 CV 的结果一致。

采用计时库仑法测试修饰电极在 $5 \text{ mmol/L } \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中的电量和时间的关系,按式(1)^[20]计算修饰电极的有效面积:

$$Q_{(t)} = \frac{2nFACD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{dl}} + Q_{\text{ads}} \quad (1)$$

其中, A 是电极活性表面积, C 是底物浓度, n 是电子的转移数, F 是法拉第常数, t 是时间, D 是铁氰化钾的标准扩散系数, Q_{ads} 为 Faradaic 电荷。如图 4C 所示,计算得到 ZIF-8/GCE、GCE、ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 和 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 电极的活性表面积 A 分别为 0.1212 、 0.1313 、 0.1671 和 0.2053 cm^2 ,表明修饰材料可为电极提供更多的活性位点。

2.3 电化学检测 H_2O_2 原理

PABA 与 H_2O_2 反应可生成电活性物质对氨基苯酚,如图 5 所示。

在含有 0.5 mmol/L PABA 的溶液(0.01 mol/L PBS, $\text{pH } 7.5$)中,测定对氨基苯酚在不同修饰电极(GCE、MB/GCE 和 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE)上的 DPV 响应。如图 6 所示,3 种修饰电极均在

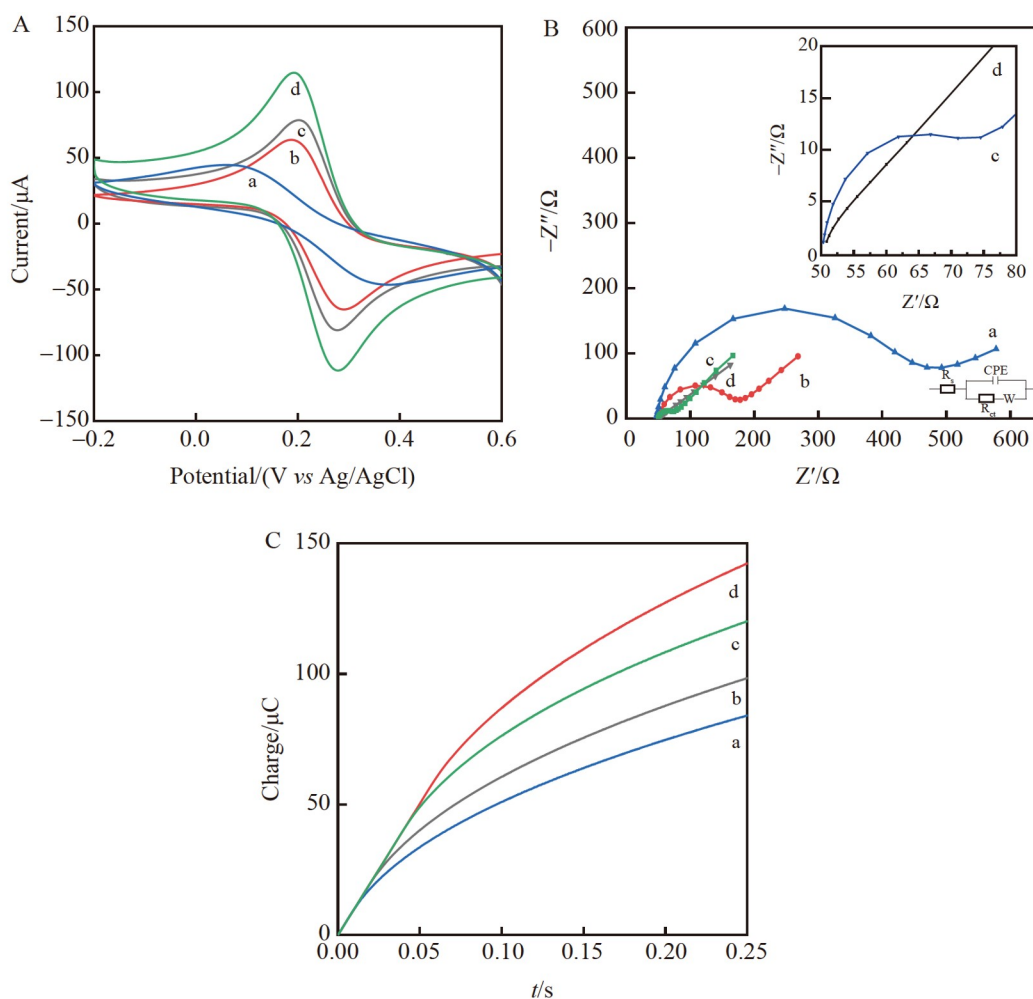


图4 不同修饰电极的 (A) 循环伏安 (CV) 图、(B) 电化学阻抗谱 (EIS) 图和 (C) 计时库伦图: (a) ZIF-8/GCE; (b) GCE; (c) ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE; (d) MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE

Fig.4 (A) Cyclic voltammograms (CV), (B) electrochemical impedance spectroscopic (EIS) graphs and (C) chronocoulometry curves of different electrodes: (a) ZIF-8/GCE; (b) GCE; (c) ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE; (d) MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE

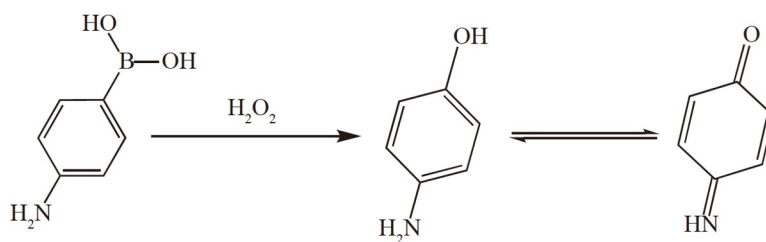


图5 对氨基苯硼酸(PABA)与 H_2O_2 的反应过程

Fig.5 Reaction process of 4-aminophenylboronic acid (PABA) and H_2O_2

0.096 V 左右出现对氨基苯酚的电化学氧化峰,与 GCE(曲线 a)和 MB/GCE(曲线 b)相比,对氨基苯酚在 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE(曲线 d)上的氧化电流更大,说明修饰电极具有较高的电催化活性和良好的电导率。另外, MB/GCE 和 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 在 -0.3V 左右还有另一个氧化峰,该氧化峰为 MB 的氧化峰。在电解液中加入不同浓度的 H_2O_2 , MB 的氧化峰电流基本不变,但对氨基苯酚的氧化峰电流随浓度而改变(曲线 c)。基于此,可以构建检测 H_2O_2 的比率型电化学传感器。

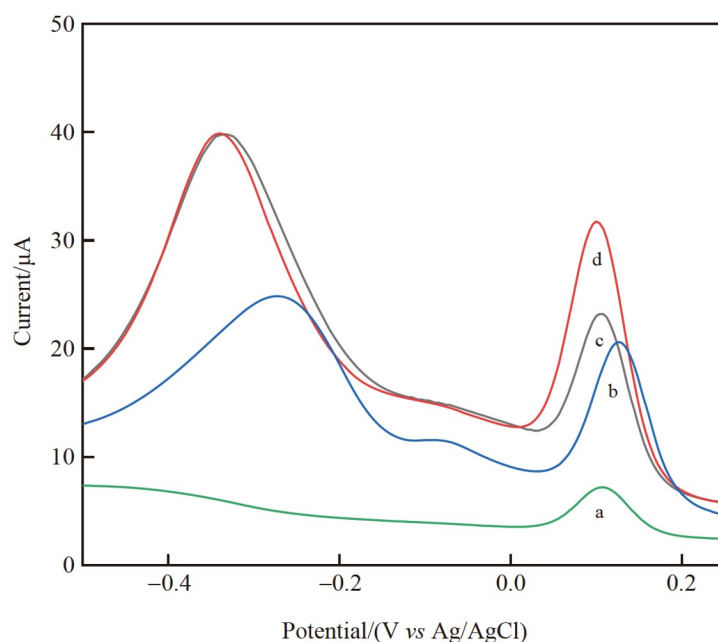


图6 裸 GCE(a)、MB/GCE(b)和 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE(d)在含有 50 $\mu\text{mol/L}$ H_2O_2 的 0.5 mmol/L PABA 溶液(0.01 mol/L PBS, pH 7.5)中的差分脉冲伏安(DPV)曲线; (c)MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 在含有 30 $\mu\text{mol/L}$ H_2O_2 的 0.5 mmol/L PABA 溶液(0.01 mol/L PBS, pH 7.5)中的 DPV 曲线
Fig.6 Differential pulse voltammetry (DPV) curves of 50 $\mu\text{mol/L}$ H_2O_2 in 0.5 mmol/L PABA solution (0.01 mol/L PBS, pH 7.5) on different electrodes: (a) bare GCE, (b) MB/GCE, (d) MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE; (c) DPV curve of 30 $\mu\text{mol/L}$ H_2O_2 on MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE in 0.5 mmol/L PABA solution (0.01 mol/L PBS, pH 7.5)

2.4 实验条件的优化

考察了溶液 pH 值对 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 电化学性能的影响。如图 7A 所示,在 pH 6.0~7.5 范围内,对氨基苯酚与 MB 的电流比值随着 pH 值增大而增加,当 pH>7.5 时,电流比值逐渐减小。因此,本研究选择溶液 pH=7.5。图 7B 显示了溶液 pH 值(6.0~8.5)对对氨基苯酚的氧化峰电位的影响。 E_{pa} 与 pH 值的线性回归方程为 $E_{\text{pa}}(\text{V}) = -0.05109\text{pH} + 0.5454$ ($R^2 = 0.997$),斜率接近于能斯特方程的理论值(-0.059 mV/pH),表明对氨基苯酚在该电极上的氧化是等电子等质子反应。

H_2O_2 与对氨基苯酚溶液反应时间对电化学性能的影响见图 7C,随着反应时间延长,对氨基苯酚与 MB 的电流比值增大,80 s 后,电流比值几乎保持不变。因此,最佳反应时间选择 80 s。

2.5 扫描速率的影响

图 8A 为 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 在 0.01 mol/L PBS 溶液(pH 7.5)中不同扫描速率下的 CV 曲线,出现了对氨基苯酚的氧化还原峰(0.04/0.15 V)。如图 8B 所示,对氨基苯酚的氧化峰和还原峰电流与扫描速率的平方根成正比。根据 Randles-Sevcik 方程,线性回归方程可以表示为 $I_{\text{pa}} = 1.99625v^{1/2} + 1.6799$ ($R^2=0.994$), $I_{\text{pc}} = -1.93735v^{1/2} + 0.45762$ ($R^2=0.995$),表明对氨基苯酚在 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 上的电化学过程以扩散控制为主。此外,对氨基苯酚的氧化峰电位或还原峰电位和扫描速率的对数($\lg v$)呈线性关系(图 8C),线性方程为 $E_{\text{pa}} = 0.04645\lg v + 0.03383$ ($R^2 = 0.994$), $E_{\text{pc}} = -0.03444\lg v + 0.1218$ ($R^2 = 0.991$)。根据 Laviron 方程可计算出电子转移数 n 。

$$E_{\text{pa}} = E^0 + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \lg v \quad (2)$$

$$E_{\text{pc}} = E^0 - \frac{2.303RT}{\alpha nF} \lg v \quad (3)$$

其中, n 、 F 、 T 和 R 分别是氧化还原过程中的电子数、法拉第常数、温度和理想气体常数。由上述对 pH 值与电位的研究得出对氨基苯酚在 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 表面是等电子等质子反应,结合

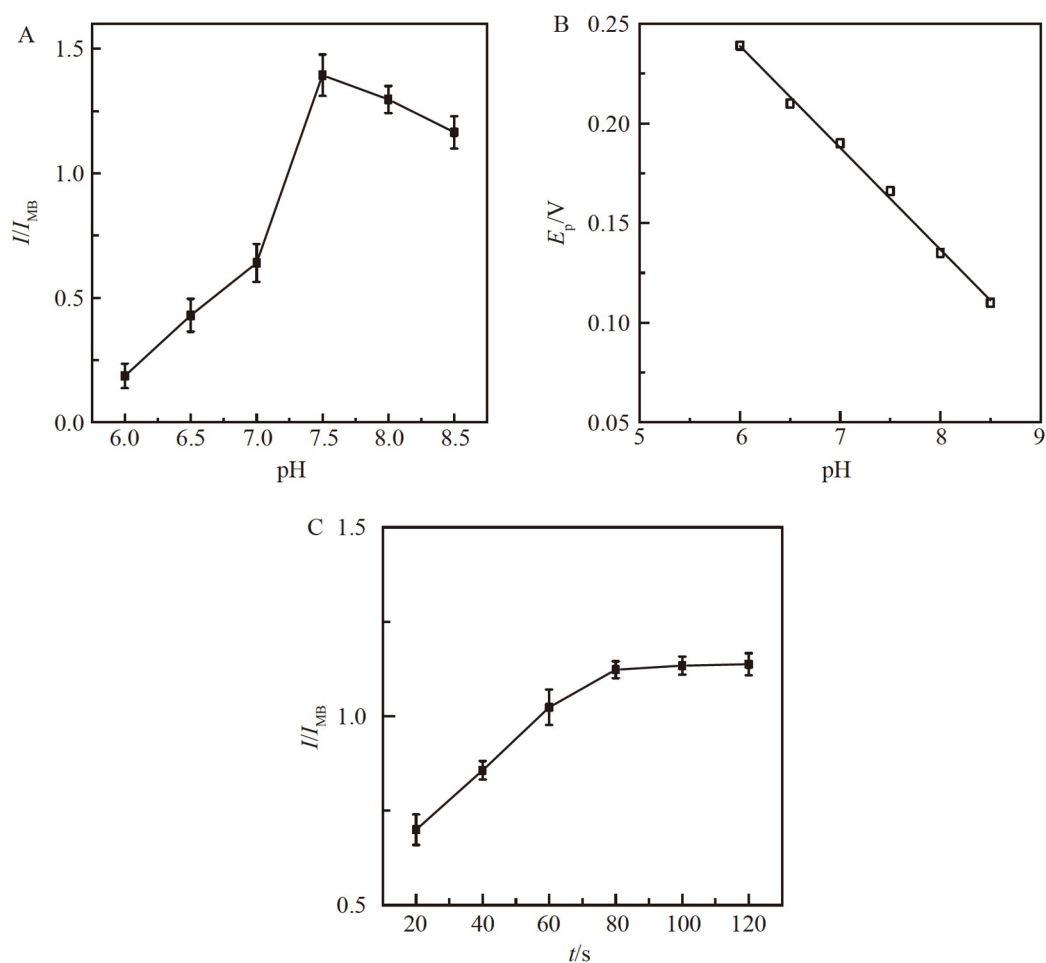


图7 (A) pH 值对 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 电极响应的影响; (B) pH 值与对氨基苯酚氧化峰电位的线性拟合曲线; (C) H_2O_2 和 PABA 反应时间对 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 电极响应的影响

Fig.7 (A) Influences of pH value on response of MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE; (B) Linear fitting curve of pH value and oxidation peak potential of *p*-aminophenol; (C) Influence of reaction time of H_2O_2 and PABA on response of MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE

公式 (2) 和 (3) 得出 $n = 2.1$, 这表明对氨基苯酚的电化学反应是双电子双质子转移过程, 其可能的反应机理如图 9 所示。

2.6 方法的分析性能

图 10A 为 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs 在含有不同浓度 H_2O_2 的 0.5 mmol/L 对氨基苯酚溶液 (0.01 mol/L PBS, pH 7.5) 中的 DPV 曲线, 可见随着 H_2O_2 浓度增加, 对氨基苯酚在 0.095 V 左右的氧化峰电流逐渐变大。对氨基苯酚与 MB 的电流比值 (I/I_{MB}) 与 H_2O_2 浓度在 5~200 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈线性关系, 线性回归方程为 $I/I_{MB} = 0.0087C (\mu\text{mol/L}) + 0.1980$ ($R^2 = 0.996$), 检出限 (LOD, $S/N = 3$) 为 0.2 $\mu\text{mol/L}$ 。与其它检测 H_2O_2 的传感器相比 (表 1), 本传感器具有较高的灵敏度和较低的检出限。

2.7 选择性、重复性及稳定性研究

为了评价 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 检测 H_2O_2 的选择性, 选择了葡萄糖、柠檬酸、L-脯氨酸和尿素等干扰物加入 50 $\mu\text{mol/L}$ H_2O_2 的溶液中, 干扰物浓度是 H_2O_2 浓度的 50 倍, 如图 11 所示, 常见干扰物对 H_2O_2 的影响可以忽略不计, 此传感器表现出良好的特异性。平行制备 5 根 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 修饰电极对 50 $\mu\text{mol/L}$ H_2O_2 进行测定, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.1%, 表明此比率型传感器具有良好的制备重现性。将修饰电极在 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存 10 d 后, I/I_{MB} 值为初始值的 90.4%, 表明此比率型电化

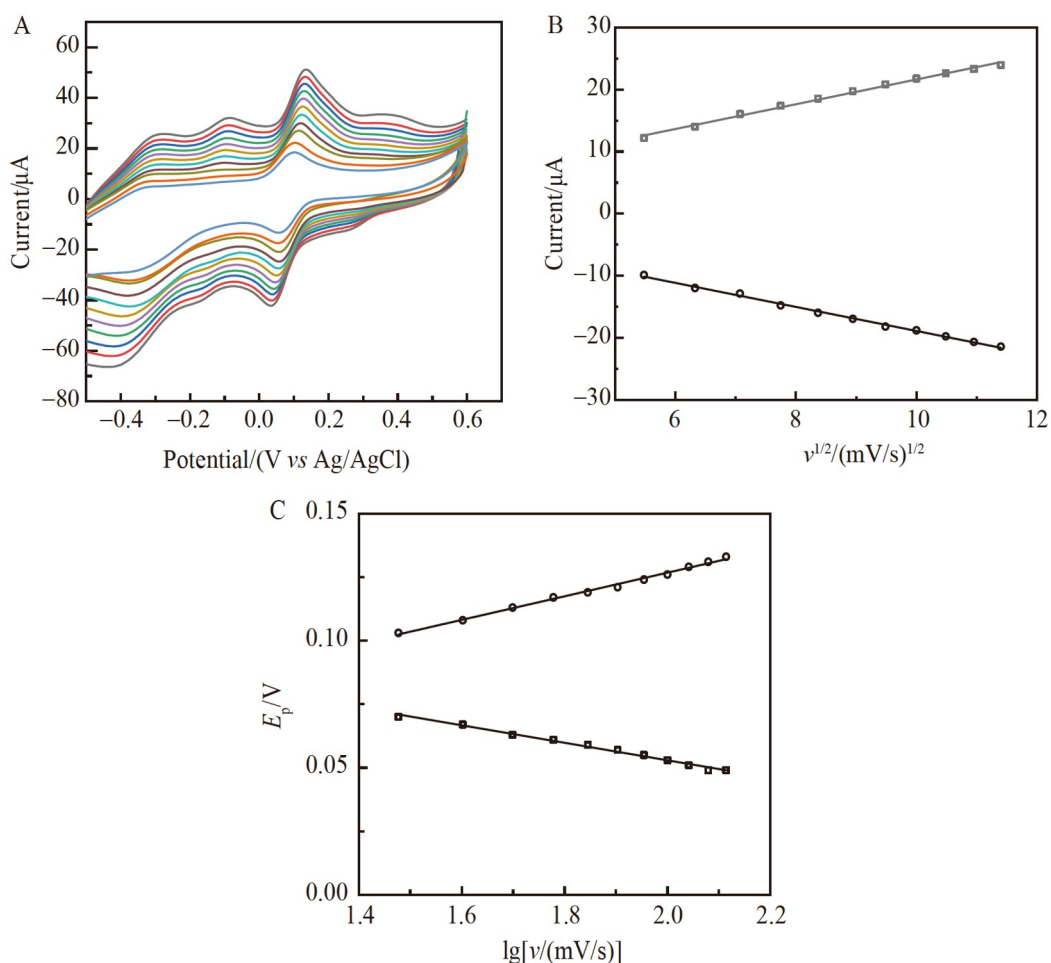


图8 (A) MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE 在不同扫速(30~130 mV/s)下的 CV 曲线; (B) 氧化还原峰电流和扫速平方根的线性拟合曲线; (C) 扫描速度的对数与氧化还原峰电位的线性拟合曲线

Fig.8 (A) CV curves of MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE in the presence of 50 μmol/L H₂O₂ in 0.01 mol/L PBS (pH 7.5) at different scan rates (30-130 mV/s); (B) Linear fittings of square root of redox peak current and scan rate; (C) Linear relationship between the peak potential (E_{pa} , E_{pc}) and logarithm of scan rate

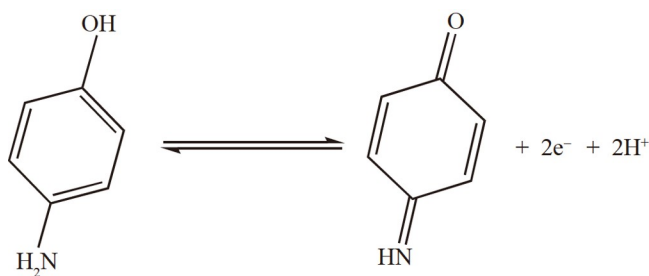


图9 对氨基苯酚化学式以及可能的电化学氧化机理

Fig.9 Chemical structure and possible oxidation mechanism of 4-aminophenol

学传感器具有良好的储存稳定性。

2.8 实际样品分析

为考察本方法在实际样品中的检测能力,采用本方法测定了市售牛奶样品中的 H₂O₂,结果如表 2 所示, H₂O₂ 加标回收率为 95.6%~104.0%, RSD<4%。上述结果表明,本方法对牛奶样品中 H₂O₂ 的测定具有良好的准确性和实用性。

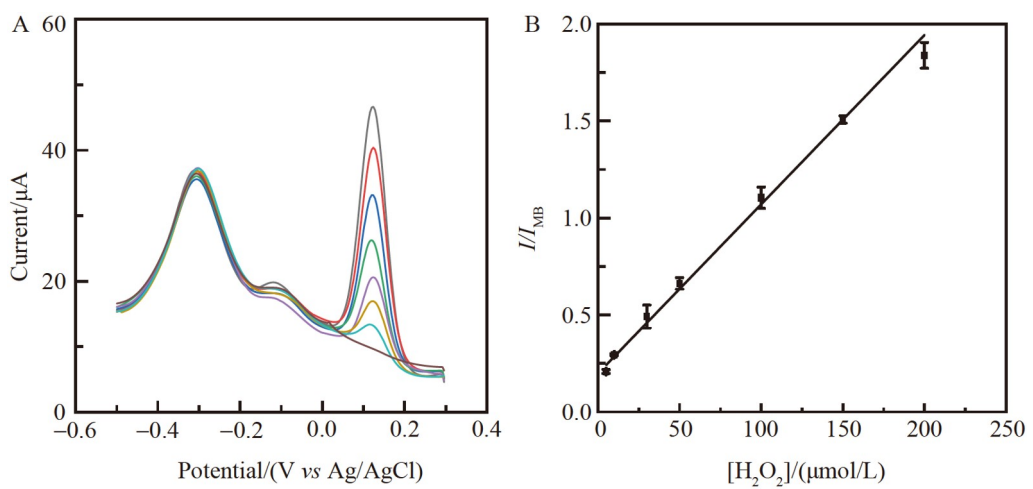


图10 (A) 传感器对不同浓度(5~200 μmol /L) H₂O₂ 的 DPV 曲线; (B) 检测 H₂O₂ 浓度的线性校正曲线
Fig.10 (A) DPV curves of the sensor toward different concentrations (5–200 μmol/L) of H₂O₂; (B) Calibration curve of sensor for detection of H₂O₂

表1 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE与其它传感器检测H₂O₂的性能比较
Table 1 Comparison of the performances between MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs/GCE and other sensors for detection of H₂O₂

方法 Method	电极修饰材料 Modification material	线性范围 Linear range/ (μmol/L)	检出限 Limit of detection/ (μmol/L)	参考文献 Ref.
比色分析法 Colorimetric assay	—	8~50	0.5	[21]
荧光分析法 Fluorescence assay	—	0~20 40~200	0.86	[22]
电化学发光法 Electrochemiluminescence assay	氧化石墨烯-金纳米颗粒/硒化镉量子点 GO-Au/CdSe QDs	0.5~500	0.5	[23]
电化学传感器 Electrochemical sensor	氧化锌@ZIF-8 ZnO@ZIF-8	20~11550	3	[24]
电化学传感器 Electrochemical sensor	亚甲基蓝@ZIF-8/羧基化多壁碳纳米管 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs	5~200	0.2	本方法 This work

注(Note): “—”表示文献中无相关信息(“—” indicates that there is no relevant information in the literature)。

表2 牛奶样品中H₂O₂的检测结果
Table 2 Detection results of H₂O₂ in milk sample

序号 No.	加入值 Added/ (μmol/L)	检出值 Detected/ (μmol/L)	回收率 Recovery/ %	相对标准偏差 RSD/ (%, n=3)
1	50	47.8	95.6	3.1
2	100	98.7	98.7	2.2
3	150	156.0	104.0	3.2

3 结论

构建了一种基于 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs 的比率型电化学传感器用于 H₂O₂ 检测。此传感器对 H₂O₂ 的线性范围为 5~200 μmol/L, 检出限为 0.2 μmol/L。牛奶样品中 H₂O₂ 的加标回收率为 95.6%~104.0%,表明此比率型电化学传感器有良好的实用性,有望用于食品中 H₂O₂ 的灵敏检测。

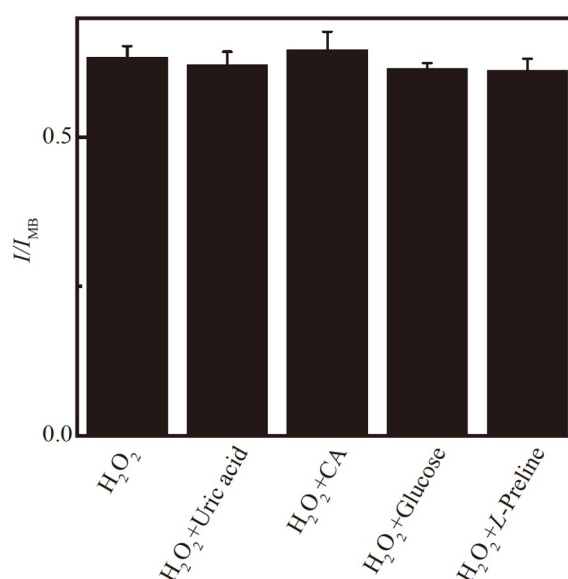


图11 传感器对 H_2O_2 的选择性。 H_2O_2 浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$, 干扰物浓度为 2.5 mmol/L

Fig.11 Selectivity of the sensor toward H_2O_2 . The concentrations of H_2O_2 and interferents are $50 \mu\text{mol/L}$ and 2.5 mmol/L , respectively

References

- [1] CHEN W, CAI S, REN Q Q, WEN W, ZHAO Y D. *Analyst*, 2012, 137(1): 49-58.
- [2] LIU J, LU L, LI A, TANG J, WANG S, XU S, WANG L. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, 68: 204-209.
- [3] GB 2760-2014. National Food Safety Standard for Uses of Food Additives. National Standards of the People's Republic of China.
食品安全国家标准 食品添加剂使用标准. 中华人民共和国国家标准. GB 2760-2014.
- [4] MBAGE B, LI Y M, SI H P, ZHANG X Y, LI Y, WANG X H, SALAH A, ZHANG K Z. *Sens. Actuators, B*, 2020, 304: 127429.
- [5] LIN X, XUAN D, LI F, LIU C, FAN P, XIAO F, LIANG H, YANG S. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2020, 229: 117894.
- [6] TANTAWI O, BAALBAKI A, EL ASMAR R, GHAUCH A. *Sci. Total Environ.*, 2019, 654: 107-117.
- [7] CAI L, DENG L, HUANG X, REN J. *Anal. Chem.*, 2018, 90(11): 6929-6935.
- [8] YU Y, PAN M, PENG J R, HU D R, HAO Y, QIAN Z Y. *Chin. Chem. Lett.*, 2022, 33(9): 4133-4145.
- [9] YU R, LIU F, HE N, HAN L, LIU X. *J. Electrochem. Soc.*, 2022, 169(11): 117502.
- [10] JIN G H, KO E, KIM M K, TRAN V K, SON S E, GENG Y F, HUR W, SEONG G H. *Sens. Actuators, B*, 2018, 274: 201-209.
- [11] GUO X, LIN C, ZHANG M, DUAN X, DONG X, SUN D, PAN J, YOU T. *Front. Chem.*, 2021, 9: 743637.
- [12] SUN X, CHEN Y, XIE Y, WANG L, WANG Y, HU X. *Analyst*, 2020, 145(5): 1833-1840.
- [13] ZHANG W, LIU C, HAN K, WEI X, XU Y, ZOU X, ZHANG H, CHEN Z. *Biosens. Bioelectron.*, 2020, 154: 112091.
- [14] QIN Y, SUN Y, LI Y, LI C, WANG L, GUO S. *Chin. Chem. Lett.*, 2020, 31(3): 774-778.
- [15] RANI S, SHARMA B, MALHOTRA R, KUMAR S, VARMA R S, DILBAGHI N. *Environ. Res.*, 2020, 191: 110005.
- [16] YANG S L, LI G, ZHAO J H, ZHU H M, QU L B. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, 717: 225-230.
- [17] WANG C, ZHAO Q. *Biosens. Bioelectron.*, 2020, 167: 112478.
- [18] DAI J, XIAO X, DUAN S, LIU J, HE J, LEI J, WANG L. *Chem. Eng. J.*, 2018, 331: 64-74.
- [19] ABDI J, VOSSOUGH M, MAHMOODI N M, ALEMZADEH I. *Chem. Eng. J.*, 2017, 326: 1145-1158.
- [20] YIN C, WANG Y, ZHUANG Q. *J. Electroanal. Chem.*, 2021, 880: 114817.
- [21] CHEN H Y, SHI Q, DENG G Q, CHEN X H, YANG Y F, LAN W, HU Y, ZHANG L, XU L, LI C Y, ZHOU C S, SHE Y B, FU H Y. *Sens. Actuators, B*, 2021, 343: 130104.
- [22] LIU S G, MO S, HAN L, LI N, FAN Y Z, LI N B, LUO H Q. *Anal. Chim. Acta*, 2019, 1055: 81-89.
- [23] HU Y, CHEN C, LIU Y, WANG S, GUO Z, HU Y. *J. Electroanal. Chem.*, 2018, 815: 61-67.
- [24] MEI H, XIE J, LI Z, LOU C, LEI G, LIU X, ZHANG J. *CrystEngComm*, 2022, 24(8): 1645-1654.

MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs Composite-based Ratiometric Electrochemical Sensor for Detection of Hydrogen Peroxide

ZHAO Si-Jia¹, WANG Jing², HE Feng^{1,3}, DU Peng-Fei³, LIU Tian-Di¹,
ZHANG Shao-Ying¹, LI Teng-Fei^{*1}

¹(School of Life Sciences and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

²(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

³(Key Laboratory of Novel Food Resources Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shandong Provincial Key Laboratory of Agro-Products Processing Technology, Institute of Food and Nutrition Science and Technology, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

Abstract A ratiometric electrochemical sensor was constructed for specific detection of hydrogen peroxide (H₂O₂) based on ZIF-8/COOH-MWCNTs composite material-modified electrode with the oxidation peak current of methylene blue (MB) as internal reference signal. 4-aminophenylboronic acid (PABA) was introduced to react with H₂O₂ to generate electroactive substance 4-aminophenol (PAP). The quantitative detection of H₂O₂ was achieved by using the ratio of the oxidation peak current of PAP to MB as the ratio current signal. The quantitative detection of H₂O₂ was realized. ZIF-8/COOH-MWCNTs had good electrocatalytic and conductive properties, which could improve the detection sensitivity of sensors. The results showed that a two-electron and two-protons process of PAP oxidation occurred on the modified electrode. The linear detection range of sensor for H₂O₂ was 5–200 μmol/L, and the detection limit ($S/N = 3$) was 0.2 μmol/L. The sensor had good sensitivity and stability, and was successfully applied to detection of H₂O₂ in milk sample with satisfactory results.

Keywords Hydrogen peroxide; 4-Aminophenylboronic acid; Methylene blue; Ratiometric electrochemical sensor

(Received 2023-01-18; accepted 2023-08-09)

Supported by the Key Research and Development Plan of Hebei Province, China (No. 22325501D).