

# 石墨烯-Nafion 修饰电极的构建及其对环境水中过氧化氢的电化学检测

王若男<sup>1</sup>, 孟佩俊<sup>1</sup>, 李淑荣<sup>1</sup>, 靳敏<sup>1</sup>, 刘燕茹<sup>2</sup>, 罗利霞<sup>1\*</sup>

(1. 包头医学院公共卫生学院, 内蒙古 包头 014040;

2. 包头医学院医学技术学院, 内蒙古 包头 014040)

**摘要:**在玻碳电极表面制备石墨烯/Nafion 修饰电极, 采用循环伏安法研究过氧化氢的电化学行为, 运用差分脉冲伏安法在最优化条件下对修饰后的工作电极在过氧化氢溶液中的各项电化学性能进行分析检测。结果表明, 修饰电极的灵敏度较高, 检出限(0.057 mmol/L)较低, 重复性、稳定性和选择结果也令人满意, 而且成功用于4种真实样品中过氧化氢的测定。

**关键词:**过氧化氢; 石墨烯; 电化学检测; 修饰电极

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)08-0243-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.048

## Construction of graphene-Nafion modified electrode and its application in electrochemical detection of hydrogen peroxide in environmental water

WANG Ruo-nan<sup>1</sup>, MENG Pei-jun<sup>1</sup>, LI Shu-rong<sup>1</sup>, JIN Min<sup>1</sup>, LIU Yan-ru<sup>2</sup>, LUO Li-xia<sup>1\*</sup>

(1. School of Public Health, Baotou Medical College, Baotou 014040, China;

2. School of Medical Technology, Baotou Medical College, Baotou 014040, China)

**Abstract:** Graphene/Nafion modified electrode is prepared on the surface of glassy carbon electrode. The electrochemical behavior of hydrogen peroxide is studied through cyclic voltammetry method. Various electrochemical properties of the modified working electrode in hydrogen peroxide solution are analyzed by differential pulse voltammetry method under the optimal conditions. The results show that the modified electrode exhibits higher sensitivity with a detection limit of 0.057 mmol · L<sup>-1</sup>, and shows satisfactory repeatability, stability and selection results. It has been successfully used for the determination of hydrogen peroxide in four real samples.

**Key words:** hydrogen peroxide; graphene; electrochemical detection; modified electrodes

过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)是存在于生物和环境系统中一种非常简单的化合物,在食品工业、医药和环境保护等方面有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。然而,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度过高会对环境和人体健康造成一定影响。因此,研究快速、易于实施和可靠地测定H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的方法具有现实意义。

传统的过氧化氢测定方法有滴定法<sup>[2]</sup>、色谱法<sup>[3]</sup>、光谱法<sup>[4]</sup>、分光光度法<sup>[5]</sup>、化学发光法<sup>[6]</sup>以及荧光分析法<sup>[7]</sup>,仪器设备昂贵且需专业的操作,无法实现现场快速检测等。而电化学分析方法<sup>[8]</sup>具有响应速度快、小型化易携带、使用方便、可在现场实现检测等独特优势,因此电化学可以提供更灵敏、快速和经济的检测方法。虽然电活性分子H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>可在普通固体电极上直接氧化或还原,但在实

际分析中为了减少高过电位和缓慢电极动力学的限制及电活性物质较大的干扰,常通过电极修饰降低反应过电位,提高电极的抗干扰性和电子转移动力学。近年来,纳米材料因化学、物理和电子特性引起了研究者的极大兴趣,基于可控尺寸、形状、结构的纳米材料已广泛应用到电化学传感器的研究中<sup>[9]</sup>。目前,各种纳米材料如碳纳米材料[碳纳米管、石墨烯(Gr)]<sup>[10-11]</sup>大量被用于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电化学检测。其中Gr具有sp<sup>2</sup>杂化的碳原子构成的六边形点阵结构,大比表面积、高电子迁移速率、稳定的化学性能及良好的光电性能和催化能力等特性使其在生物传感器等领域具有巨大的应用前景<sup>[12]</sup>。而Nafion是一种具有溶解分散能力、优良的成膜性及离子交换等特性的全氟磺酸聚四氟乙烯共聚物阳离子交换

收稿日期:2022-03-09;修回日期:2022-06-07

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金项目(2018LH01017);包头医学院博士科研启动基金项目(BSJJ201803);包头医学院教育教学改革研究项目(2019YWWJ-YB-21)

作者简介:王若男(1995-),女,硕士生;罗利霞(1980-),女,博士,教授,研究方向为电化学传感器的构建及应用,通讯联系人,luoluo-80@yeah.net。

剂,在电极表面成膜后不仅可以防止样品中其他物质的干扰,还可极大减小目标检测物向电极表面扩散阻力,被测物质更易被吸附在电极表面。因此,将石墨烯与 Nafion 混合制备修饰电极可改善修饰电极性能。

本文中以 Nafion 溶液作为黏合剂与石墨烯成功制备了 Gr/Nafion/GCE 修饰电极,通过循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)研究了  $H_2O_2$  在该修饰电极上的电催化活性和电化学检测性能,建立了一种简单、快速、灵敏测定过氧化氢的电化学分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

使用上海辰华仪器公司 CHI 620E 电化学工作站,以玻碳电极(GCE,  $\Phi = 3$  mm)作为工作电极、铂丝作为对电极、Ag/AgCl 作为参比电极的三电极支撑体系。电化学测试均在室温下于 PBS 缓冲溶液中进行,并用高纯  $N_2$  气吹除缓冲溶液中的氧气。

石墨烯( $\geq 98\%$ ,深圳国森领航科技有限公司);Nafion 溶液(质量分数 5.0%,上海楚兮实业有限公司);过氧化氢(质量分数 5.0%,天津市华东试剂厂);无水磷酸氢二钠(99%,上海易恩化学科技有限公司);无水磷酸二氢钠(99%,上海易恩化学科技有限公司);乙醇( $\geq 99.7\%$ ,天津凯通化学试剂有限公司);浓硝酸(68.0%,北京化工厂);浓硫酸(98.0%,天津耀华化学试剂有限公司);铁氰化钾( $\geq 99.5\%$ ,天津大茂化学试剂厂)。实验所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

### 1.2 Gr/Nafion/GCE 的制备

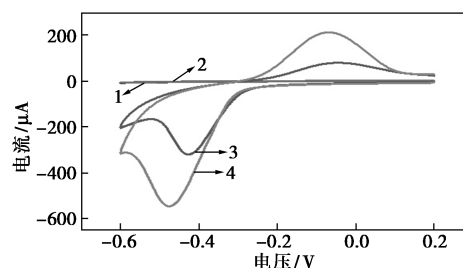
首先,将一定质量的石墨烯溶解在 5%的 Nafion 和无水乙醇(1/19, V/V)的混合溶液中超声振荡分散,形成均匀的 Gr/Nafion 悬浮液。然后将直径为 3 mm 的玻璃碳电极在麂皮布上用  $0.05 \mu\text{m}$  的  $Al_2O_3$  绕“ $\infty$ ”字形打磨至镜面,并在硝酸(1/1, V/V)、乙醇和超纯水中依次超声清洗 5 min,干燥备用。Gr/Nafion/GCE 修饰电极是通过微量进样器将 Gr/Nafion 悬浮溶液滴涂在干净的玻璃碳电极表面,并在室温下自然干燥备用。为了比较改性电极的性能,同样制备了 Gr/GCE 和 Nafion/GCE 电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $H_2O_2$ 在不同电极上的循环伏安响应

在 1 mmol/L 的 PBS 溶液中,运用 CV 研究

$H_2O_2$  吸附在不同电极表面的电化学反应。结果如图 1 所示,裸 GCE 和 Nafion/GCE 上电流几乎无响应,这可能是因为导电性较差不足以催化过氧化氢在电极表面发生反应;而石墨烯本身良好的导电性和催化性能使得 Gr/Nafion/GCE 测定  $H_2O_2$  的峰电流值更进一步增大,同时作为黏合剂的 Nafion 可在电极工作界面形成能够极大减小目标检测物向表面扩散的阻力且不易被其他物质所干扰的网状薄膜,使待测物质更容易吸附于电极表面,同时促进电极与电解质界面的电化学反应。



1—GCE;2—Nafion/GCE;3—Gr/GCE;4—Gr/Nafion/GCE

图 1 不同电极在含有 0.5 mmol/L  $H_2O_2$  磷酸盐缓冲溶液中的 CV 曲线

### 2.2 实验条件的优化

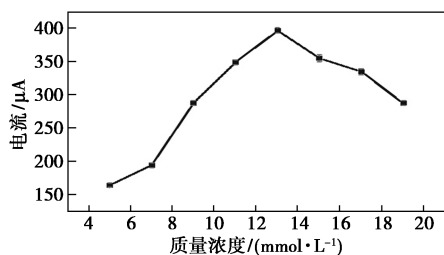
实验条件的改变将直接影响修饰电极的电化学性能,从而导致催化速率和传感器性能的改变<sup>[13]</sup>。为了提高检测  $H_2O_2$  的灵敏度,对影响电化学性能的几个可能因素进行优化。

#### 2.2.1 修饰材料浓度与修饰量的优化

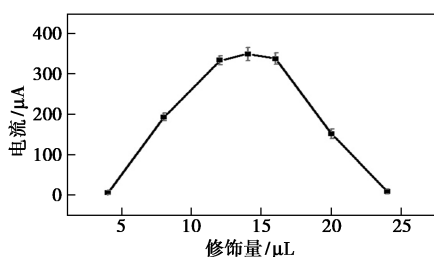
Gr/Nafion 浓度对修饰电极的灵敏度有显著影响。因此,采用 CV 法研究 Gr/Nafion 浓度对  $H_2O_2$  电催化还原的影响。图 2(a)可知,浓度从 5 mg/mL 增加到 13 mg/mL,峰电流随之增大,因为石墨烯在电极表面逐渐分散均匀能够催化电极表面的  $H_2O_2$  发生反应;在 13 mg/mL 时峰电流达到最大,随后浓度继续增大直至 19 mg/mL,峰电流逐渐减小,可能是 Gr/Nafion 过多地分散堆叠在电极表面阻碍分析物和电极表面之间的电子转移。因此,选择 13 mg/mL 作为最佳浓度以进行进一步的电学研究。

在最佳浓度下,不同修饰量对电化学反应强度有直接影响。图 2(b)给出了 4~24  $\mu\text{L}$  的修饰量对  $H_2O_2$  峰电流的影响。从图中可以看出,随修饰量增加,电化学信号先增大后逐渐减小,当修饰量为 14  $\mu\text{L}$  时电化学信号最强,这可能是修饰材料充分在电极表面分散均匀使得电化学信号达到最大值,而当修饰量继续增大至 24  $\mu\text{L}$  的过程中会逐渐溢出电极的工作区域,导致电化学信号降低。因此,选择

14  $\mu\text{L}$  作为最佳修饰量。



(a) 不同浓度与峰电流关系



(b) 不同修饰量与峰电流关系

图2 Gr/Nafion 不同浓度与不同修饰量对  $\text{H}_2\text{O}_2$  电流响应的影响

### 2.2.2 缓冲溶液 pH 的优化

电解质 pH 影响修饰电极的性能。pH 6.2~7.8 与响应电流的关系如图 3 所示, 电流随 pH 从 6.2 增加到 7.4 而增大, 而后减小, 在 pH 7.4 时出现最大峰电流, 这可能是由于过氧化氢在过酸或过碱的溶液中不稳定性, 导致催化活性受到抑制<sup>[14]</sup>。所以, 选择 pH 为 7.4 作为进一步研究  $\text{H}_2\text{O}_2$  检测的最佳 pH。

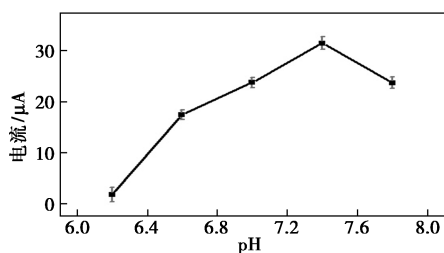
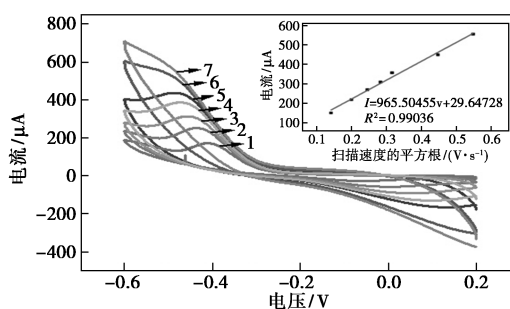


图3 缓冲液 pH 对电化学反应的影响

### 2.2.3 扫描速度的优化

扫描速度用于评价修饰电极的动力学, 图 4 给出了 Gr/Nafion/GCE 修饰电极在 0.1 mmol/L 的 PBS 溶液 (pH = 7.4) 中的 CV 扫描曲线, 在 0.02~3.0 V/s 扫描范围内响应电流与扫速的平方根显示出良好的线性关系, 线性方程为  $I(\mu\text{A}) = 965.50455v + 29.64728$  ( $R^2 = 0.99036$ ), 这一结果表明电子在电极活性部位的快速转移, Gr/Nafion/GCE 表面出现了扩散控制特征<sup>[15]</sup>。



1—0.02 V/s; 2—0.04 V/s; 3—0.06 V/s; 4—0.08 V/s;

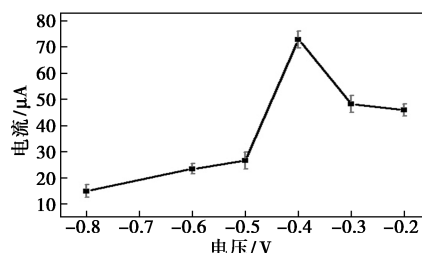
5—0.1 V/s; 6—0.2 V/s; 7—0.3 V/s

插图为扫描速度平方根与峰电流关系

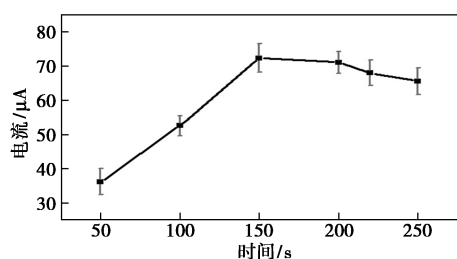
图4 Gr/Nafion/GCE 在不同扫描速度下的 CV 曲线

### 2.2.4 富集电位和富集时间的优化

富集电位和富集时间影响电化学检测的灵敏度, 最优富集电位和时间可以加速目标检测物质的富集, 提高检测效率。在 -0.8~-0.2 V 电位范围内, 分析富集电位对  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原峰电流的影响, 从图 5(a) 可知, 富集电位从 -0.8 V 增加到 -0.4 V, 电极表面被还原的  $\text{H}_2\text{O}_2$  逐渐增多, 还原峰电流也相应增大, 富集电位在 -0.4 V 时, 峰电流达到最大值, 而随富集电位继续从 -0.4 V 增大到 -0.2 V 时, 峰电流逐渐减小, 这可能是由于电位过高  $\text{H}_2\text{O}_2$  在修饰电极上被快速催化分解, 释放出大量的  $\text{H}^+$  不能被中和而富集在电极附近, 降低了修饰电极的性能, 因此选择 -0.4 V 作为最佳富集电位。此外, 在该富集电位下, 研究了 50~250 s 范围内富集时间对还原峰电流的影响。图 5(b) 结果表明,  $\text{H}_2\text{O}_2$  电流的响应随富集时间增加而逐步增大, 说明富集时间不断延长,  $\text{H}_2\text{O}_2$  随之富集到电极表面会越多, 峰电流不断增大, 当富集 150 s 时, 响应电流达到最大值, 然后, 随着富集时间持续增加到 250 s, 还原峰电流值逐渐减小而趋于稳定, 这归因于富集达到一定时间后,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的还原会达到饱和状态使电流不再增加。因此, 选择在 -0.4 V 的富集电位下富集 150 s 进行后续实验。



(a) 富集电位与峰电流关系

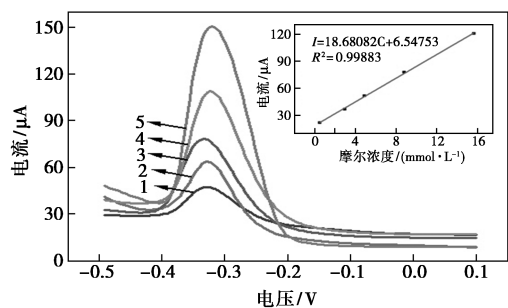


(b) 富集时间与峰电流关系

图 5 富集电位和富集时间对电化学反应的影响

### 2.3 线性范围和检出限

为了证明修饰电极的分析性能,运用差分脉冲伏安法的低电容电流和高灵敏度优势,在最优条件下检测了不同浓度的  $H_2O_2$  的电化学响应(图 6)。结果表明,  $H_2O_2$  的峰电流值随浓度的增大而增大,电流响应与浓度在 0.49~15.66 mmol/L 范围内呈线性关系,线性方程为  $I(\mu A) = 18.68082C(\text{mmol/L}) + 6.54753$  ( $R^2 = 0.99883$ ),检出限为 0.057 mmol/L ( $S/N = 3$ )。同其他研究结果相比, Gr/Nafion/GCE 修饰电极尽管没有更宽的线性范围,但在低浓度范围内获得了较低的检出限,且检测成本更低,更为环保(见表 1)。



1—0.49 mmol/L; 2—2.94 mmol/L; 3—4.90 mmol/L;  
4—8.81 mmol/L; 5—15.66 mmol/L

插图为  $H_2O_2$  浓度与响应电流关系

图 6 Gr/Nafion/GCE 在不同  $H_2O_2$  浓度下的 DPV 曲线

表 1 不同修饰电极用于  $H_2O_2$  检测的性能比较

修饰电极	线性范围/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	检出限/ (mmol·L <sup>-1</sup> )
Cu-Co dendrite/GC <sup>[16]</sup>	1.0~11000	0.75
Ag nanowire/GC <sup>[17]</sup>	50~10350	10
PB/rGO-CS/GCE <sup>[18]</sup>	10~400	0.213
AgNPs/MWCNT/Au <sup>[19]</sup>	50~17000	0.5
AgNDs/rGO/ITO <sup>[20]</sup>	25~2000	0.61
PLL/MWCNT's/GCE <sup>[21]</sup>	0.43~13	0.15
Gr/Nafion/GCE(本研究)	0.49~15.66	0.057

### 2.4 重复性、稳定性和选择性

重复性、稳定性和抗干扰性是影响电极实际应用的重要传感参数。使用同一 Gr/Nafion/GCE 电极进行连续多次重复的 DPV 测量,考察所制备修饰电极的操作稳定性,结果表明,该电极以相对标准偏差为 1.89% 的电流响应在稳定性方面具有很大优势;在相同条件下,制备 3 支 Gr/Nafion/GCE 电极独立评估重复性,DPV 检测的电流响应变化的相对标准偏差为 7.18%,可见其具有良好的重现性。选择性研究是在抗坏血酸、葡萄糖、硫脲和 L-半胱氨酸存在下用 DPV 电化学方法对  $H_2O_2$  进行检测。结果表明,加入干扰物的电流响应变化率分别为:L-半胱氨酸 0.92%、硫脲 6.2%、葡萄糖 4.2%、抗坏血酸 3.83%,表明修饰电极对  $H_2O_2$  检测具有良好的选择性,或许是因为在富集阶段电极表面的活性中心富集了近乎饱和的  $H_2O_2$  进行催化还原反应,使其他干扰物质在电极表面反应没有竞争力,因此对  $H_2O_2$  电化学反应产生的影响较小。

### 2.5 实际样品检测

为了评估所提出修饰电极在实际样品中检测  $H_2O_2$  的可行性,采用标准加入法在自来水、工业废水、池塘水和黄河水 4 种不同水样中进行加标回收率实验。工业废水、池塘水和黄河水实验前先用滤纸将杂质过滤,再取 1 mL 用 PBS 溶液稀释至 100 mL 备用,每种水样均加入 3、5、10  $\mu\text{mol/L}$  3 个浓度,回收率结果如表 2 所示,每种水样的回收率在 90%~110%,相对标准偏差小于 10%,表明该修饰电极及电化学方法对实际样品中  $H_2O_2$  的测定具有可行性。

表 2 4 种实际水样中  $H_2O_2$  分析结果 ( $n=3$ )

样品	添加量/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	测定值/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	相对标准 偏差/%
自来水	3	3.00400	100.1	8.47
	5	4.65130	93.0	4.24
	10	10.42767	104.3	1.94
工业废水	3	2.76777	92.3	5.36
	5	4.66517	93.3	0.76
池塘水	3	10.72397	107.2	2.86
	5	3.34117	111.4	5.85
黄河水	3	4.28140	85.6	1.30
	5	10.18027	101.8	1.69
自来水	3	3.07887	102.6	3.15
	5	5.41003	108.2	1.21
	10	10.86650	108.7	2.23

### 3 结论

基于 Gr/Nafion 制备的修饰电极已被证实可用于过氧化氢的检测,Gr/Nafion/GCE 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  检测具有响应快速、线性范围宽、检测限低等优势。通过研究扫描速度的影响,获得了对  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化过程的扩散控制。在存在干扰物质的情况下,对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的检测具有高度选择性。以 4 种水样为实际样品,验证了 Gr/Nafion/GCE 的实用性,获得了满意的结果。此外,Gr/Nafion/GCE 电极在对  $\text{H}_2\text{O}_2$  电化学检测的重现性和稳定性考察中也得到较好的结果。该修饰电极成本低廉,为准确快速检测过氧化氢提供了一种高灵敏度检测的方法。

### 参考文献

- [1] Chen W, Cai S, Ren Q Q, *et al.* Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: A review [J]. *Analyst*, 2012, 137(1):49-58.
- [2] Klassen N V, Marchington D, McGowan H.  $\text{H}_2\text{O}_2$  determination by the  $\text{I}^{3-}$  method and by  $\text{KMnO}_4$  titration [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(18):2921-2925.
- [3] Sharma M, Kothari C, Sherikar O, *et al.* Concurrent estimation of amlodipine besylate, hydrochlorothiazide and valsartan by RP-HPLC, HPTLC and UV-spectrophotometry [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2014, 52(1):27-35.
- [4] Voraberger H, Ribitsch V, Janotta M, *et al.* Application of mid-infrared spectroscopy: Measuring hydrogen peroxide concentrations in bleaching baths [J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57(5):574-579.
- [5] Brown D S, Jenke D R. Determination of sulphite and hydrogen peroxide in pharmaceutical matrices via classical spectrophotometry and flow injection [J]. *Analyst*, 1987, 112(6):899-902.
- [6] Nagaraja P, Prakash J S, Asha S C, *et al.* Dibenzazepin hydrochloride as a new spectrophotometric reagent for determination of hydrogen peroxide in plant extracts [J]. *Environ Monit Assess*, 2012, 184(10):5983-5988.
- [7] Peng W, Ke W, Gu Y. A highly selective fluorescent turn-on NIR probe for the bioimaging of hydrogen peroxide in vitro and in vivo [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 228(6):174-179.
- [8] Yun S, Jing X, Chen J, *et al.* Ultrasensitive electrochemical detection of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in living cells based on ultrathin  $\text{MnO}_2$  nanosheets [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 252(11):72-78.
- [9] Wang, Joseph. Nanomaterial-based electrochemical biosensors [J]. *Analyst*, 2005, 130(4):421-426.
- [10] Soto D, Alzate M, Gallego J, *et al.* Hybrid nanomaterial/catalase-modified electrode for hydrogen peroxide sensing [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 880:114826-114834.
- [11] Meirinho S G, Ferraria A M, Rego A, *et al.* Electrochemical properties of oxygen-enriched carbon-based nanomaterials [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 873:114420-114430.
- [12] Magne T M, Vieira T, Alencar L, *et al.* Graphene and its derivatives: understanding the main chemical and medicinal chemistry roles for biomedical applications [J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2021, 6:1-35.
- [13] Fani M, Rezayi M, Pourianfar H R, *et al.* Rapid and label-free electrochemical DNA biosensor based on a facile one-step electrochemical synthesis of rGO-PPy-(L-Cys)-AuNPs nanocomposite for the HTLV-1 oligonucleotide detection [J]. *Biotechnol Appl Biochem*, 2021, 68(3):626-635.
- [14] Han L, Li C, Zhang T, *et al.* Au@Ag heterogeneous nanorods as nanozyme interfaces with peroxidase like activity and their application for One-Pot analysis of glucose at nearly neutral pH [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(26):14463-14470.
- [15] Cai J, Ding S, Chen G, *et al.* In situ electrodeposition of mesoporous aligned  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoflakes for highly sensitive non-enzymatic  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensor [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456:302-306.
- [16] Noh H B, Lee K S, Chandra P, *et al.* Application of a Cu-Co alloy dendrite on glucose and hydrogen peroxide sensors [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 61:36-43.
- [17] Hsiao W H, Chen H Y, Cheng T M, *et al.* Urchin-like Ag nanowires as non-enzymatic hydrogen peroxide sensor [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2012, 59(4):500-506.
- [18] Yang J H, Myoung N, Hong H G. Facile and controllable synthesis of prussian blue on chitosan-functionalized graphene nanosheets for the electrochemical detection of hydrogen peroxide [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 81:37-43.
- [19] Wei Z, Wang H, Qin X, *et al.* A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on multi-wall carbon nanotube/silver nanoparticle nanohybrids modified gold electrode [J]. *Talanta*, 2009, 80(2):1029-1033.
- [20] 郭伟华, 张悦, 石亚东. 纳米树枝状银-石墨烯复合材料的电化学合成及对过氧化氢的测定 [J]. *分析实验室*, 2019, 38(12):1397-1400.
- [21] 屈建莹, 朱莉莉, 康世平, 等. 聚 L-赖氨酸-多壁碳纳米管修饰玻碳电极循环伏安法测定过氧化氢 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2013, 49(10):1166-1173. ■