

Pt NPs/Ti₃C₂T_x 改性玻碳电极 灵敏检测一氧化氮

李鑫¹, 邹娜¹, 高习贵^{2,3}, 李彦欣¹, 王学亮^{1*}

(1. 菏泽学院化学化工学院, 山东 菏泽 274015;

2. 中稀天马新材料科技股份有限公司, 山东 梁山 272600;

3. 山东省稀土材料绿色低碳回收及应用重点实验室, 山东 梁山 272600)

摘要:一氧化氮(NO)在许多生理过程中起着关键作用,灵敏检测其含量具有重要生物学意义。采用滴涂 Ti₃C₂T_x 纳米片修饰于玻碳电极(GCE)表面,再电聚合铂纳米粒子(Pt NPs)后构筑了 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE,并采用循环伏安法(CV)表征电极,差分脉冲伏安法(DPV)考察了 NO 在修饰电极上的电化学行为。Pt NPs/Ti₃C₂T_x 显示了良好催化活性。进一步优化检测条件,在 pH 为 7.4 磷酸缓冲液中,+0.70 V 电压下记录 *i-t* 曲线,氧化峰电流值与 NO 浓度在 0.9~15.3 μmol/L 范围内有较好线性关系,*R*² 为 0.994 1,该方法的检出限为 0.012 μmol/L。

关键词:Pt NPs; Ti₃C₂T_x 纳米片;玻碳电极;一氧化氮

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0247-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.044

Pt NPs/Ti₃C₂T_x modified glassy carbon electrode for highly sensitive detection of nitric oxide

LI Xin¹, ZOU Na¹, GAO Xi-gui^{2,3}, LI Yan-xin¹, WANG Xue-liang^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, China; 2. Zhongxi Tianma

New Material Technology Co., Ltd., Liangshan 272600, China; 3. Shandong Provincial Key Laboratory of

Green and Low-Carbon Recycling and Application of Rare Earth Materials, Liangshan 272600, China)

Abstract: Nitric oxide (NO) is essential in many physiological processes, and the sensitive detection of NO holds great biomedical importance. Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE, a composite modified glassy carbon electrode, is prepared via using drop coating and electropolymerization methods successively. The electrode is characterized by means of cyclic voltammetry (CV). The electrochemical behavior of nitric oxide on the electrode is studied by means of differential pulse voltammetry (DPV). Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE shows a good catalytic activity. After optimizing the detection conditions, the amperometric current time curve is recorded at +0.70 V in pH 7.4 phosphate buffer. It is found that there is a good linearity relationship between the oxidation peak current and nitric oxide concentration in the range of 0.9–15.3 μmol/L. *R*² is 0.994 1. The limit of detection for this method is 0.012 μmol/L.

Key words: Pt NPs; Ti₃C₂T_x nanosheets; glassy carbon electrode; nitric oxide

一氧化氮(nitric oxide, NO)一直被认为是一种有毒气体分子,但近年来的研究表明,NO作为一种重要的分子在生命过程中起着不容忽视的作用^[1]。NO是细胞内信号分子,可以作为介质、递质或细胞功能调节因子参与许多生理或病理过程^[2]。研究表明,NO在心血管系统功能、神经传递、免疫系统功能、伤口愈合等方面具有重要作用^[3]。因而其含量的准确灵敏检测具有较强的生物学意义。

在探索 NO 浓度检测方法的实践中,最常见的 NO 检测分析方法主要包括光谱技术和电化学技术^[3-6]。二者均可实现对 NO 的直接测定,但光谱技

术常需借助昂贵的仪器设备,便携性差,电化学分析技术除易满足生理及病理浓度需求外,还具有便携化和微型化的特点,更易于实现实时检测^[7]。因此研究者们不断致力于 NO 电化学传感器的开发设计。

目前已有基于各类纳米材料构建一氧化氮电化学传感器的报道。贵金属纳米颗粒的掺入和层状纳米结构的开发在提高传感性能方面显示出可喜的结果。许多学者选择了石墨烯或碳纳米管等碳基纳米材料与贵金属或金属氧化物纳米颗粒复合来构建各类一氧化氮传感器,检测限低至 nmol/L 水平^[8-9]。

收稿日期:2025-04-07;修回日期:2025-07-03

基金项目:菏泽学院大学生创新创业训练计划项目(2024197);菏泽学院教学改革研究项目(JG202322)

作者简介:李鑫(1988-),女,硕士,讲师,研究方向为电化学生物传感分析,lixin@hezeu.edu.cn;王学亮(1977-),男,博士,教授,研究方向为生物传感界面的构建及生物物质的电化学检测,通讯联系人,wangxueliang@hezeu.edu.cn。

Deng 等^[10]设计的 Nafion-MWCNTs-CS-AuNPs/GCE 传感器可以实现小鼠多个内脏器官切片的 NO 释放检测。

MXenes (transition metal carbides, carbonitrides, and nitrides) 材料自 2011 年被合成以来引起了学界的极大关注,在电化学领域的应用研究从未间断^[11]。MXenes 有增大传感器效能的应用潜力,例如 MXenes 的多层结构、相当大的比表面积,以及 MXenes 拥有多样的表面基团,能与其他元素结合或吸附,增强信号响应,或者经修饰后,可以增强传感器的稳定性^[12]。 $Ti_3C_2T_x$ 是 MXene 二维材料的典型代表,作为修饰电极的材料,有着优良的性能。 $Ti_3C_2T_x$ 基纳米材料改性电极在葡萄糖、多巴胺、尿酸、重金属离子以及苯酚、马拉硫磷等的定量检测中均有相关应用^[13-14]。韦相宇等^[15]开发了基于还原氧化石墨烯-MXene 三维复合材料修饰碳纤维超微电极的 NO 传感检测方法,电极的检测限为 16.8 nmol/L,且灵敏度和选择性均有优异表现。

NO 作为一种高反应活性的小分子配体,与过渡金属中心的特异性配位作用为构建高性能电化学传感器提供了分子基础。通过设计复合修饰电极界面,可实现传感器灵敏度与选择性的协同增强。本研究采用电沉积和滴涂方法制备了 Pt NPs 和 $Ti_3C_2T_x$ 复合修饰的玻碳电极,电化学表征后用于 NO 溶液的检测,优化条件下得到了令人满意的结果,为 NO 传感器的构建提供了新思路。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;KH-100DB 型数控超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;78HW-1 数显恒温磁力搅拌器;G300 场发射扫描电子显微镜,德国蔡司公司。

2 mg/mL 小片径碳化钛($Ti_3C_2T_x$)分散液,江苏先丰纳米材料科技有限公司生产; K_2PtCl_6 ,上海麦克林生化科技有限公司生产;亚硝酸钠,济南旭州化学化工科技有限公司生产; $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$,天津市科密欧化学试剂有限公司生产; $K_3[Fe(CN)_6]$,沈阳科拓化工有限公司生产。实验用试剂均为分析纯,实验用水均为超纯水。

实验用三电极系统如图 1 所示,饱和甘汞电极为参比(RE),铂丝电极为辅助电极(CE),玻碳电极为工作电极(WE)。

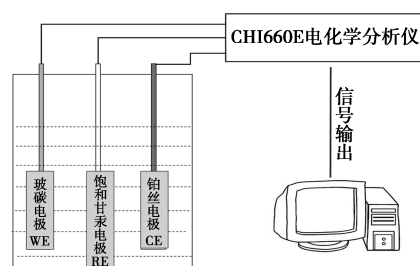


图 1 三电极体系装置图

1.2 NO 饱和溶液的制备

根据文献[16]的方法制备出 NO 溶解在 PBS (pH=7.4 磷酸缓冲液)中的饱和溶液。具体方法如下:安装好全部制备装置,通入 N_2 后除去 O_2 30 min,后将 2 mol/L 的 H_2SO_4 慢速滴加到 4 mol/L $NaNO_2$ 中,再通过 2 mol/L 氢氧化钠除去其他氮氧化物,则得到 NO。最后将得到的一氧化氮通入 0.2 mol/L PBS 中,即得到一氧化氮饱和溶液(浓度 1.8 mmol/L),之后 4℃ 冰箱保存。

1.3 Pt NPs/ $Ti_3C_2T_x$ /GCE 电极的制备及表征

玻碳电极经逐级打磨抛光,蒸馏水冲洗晾干备用。将电极放在 5.0 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中循环扫描,当电流差小于 75 mV 时,可进一步使用。将 5 μ L 的碳化钛分散液(2 mg/mL)滴涂其上,红外灯烤干,再将电极置于 0.02 mol/L 氯铂酸钾的 0.5 mol/L 硫酸溶液中,用 $i-t$ 方法在电压为 -0.2 V 条件下扫描 200 s。电极表面覆盖均匀的灰黑色涂层,则表示 Pt NPs 紧紧附着在电极表面,即得 Pt NPs/ $Ti_3C_2T_x$ /GCE 电极,制备流程如图 2 所示。同样的操作方法分别制得 $Ti_3C_2T_x$ /GCE 和 Pt NPs/GCE 电极。 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中采用循环伏安法表征电极性能。

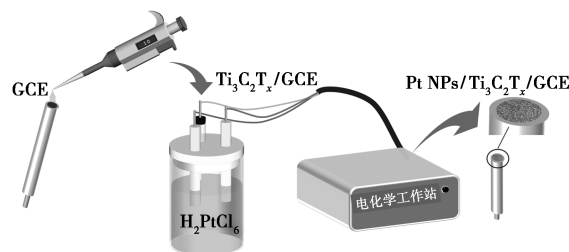


图 2 Pt NPs/ $Ti_3C_2T_x$ /GCE 电极制备流程

1.4 NO 的电化学检测

以 Pt NPs/GCE、GCE、 $Ti_3C_2T_x$ /GCE、Pt NPs/ $Ti_3C_2T_x$ /GCE 为工作电极,记录它们在 18.0 μ mol/L NO 的 PBS 中的差分脉冲伏安(DPV)曲线;以 Pt NPs/ $Ti_3C_2T_x$ /GCE 为工作电极,探究最优的检测 NO

含量的条件;优化条件下,测定 NO 浓度和溶出峰电流之间的线性关系;进行 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极抗干扰测试以及重复性和稳定性试验。

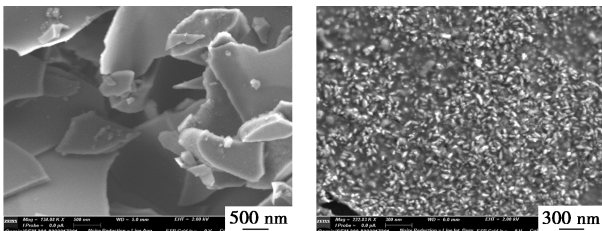
1.5 植物样品的 NO 释放检测

选取生长良好的小麦幼苗 10 g, 冲洗干净并用蒸馏水润洗 3 次, 剪成 2 cm 的小段, 投入盛有 10 mL 60 mmol/L 的 KNO₃ 的 PBS (pH 7.4) 溶液中, 常温下密封放置 2 h, 以备检测 NO 的释放情况。以不放幼苗的空白实验组作对照。实验结束取 2 组处理液加入电解池中进行 NO 电化学检测, 并进行加标回收实验。

2 结果与讨论

2.1 不同修饰电极的形貌表征

对经表面修饰的 Ti₃C₂T_x/GCE 电极和 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极进行电子扫描电镜 (SEM) 扫描, 结果如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出, Ti₃C₂T_x 呈堆叠或平行排列的层状结构, 厚度在纳米尺度, 二维层状结构可促进电子沿平面内的高效传输; 从图 3(b) 看出 Pt 纳米粒子沉积在层状 Ti₃C₂T_x 表面, 不规则粒状分布可增多催化位点, 利于电子传输, 从而提高整体电导率。



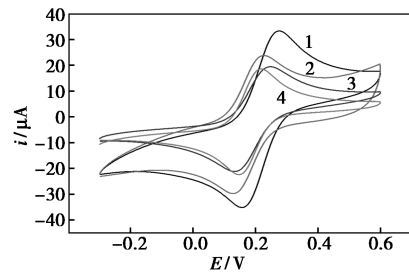
(a) Ti₃C₂T_x/GCE

(b) Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE

图 3 不同电极表面的 SEM 图

2.2 不同修饰电极的电化学表征

图 4 为裸电极和制备的 3 种电极在 5.0 mmol/L 铁氰化钾溶液中的 CV 曲线。在裸电极上 $i_{pa} = -22.16 \mu\text{A}$, $E_{pa} = 0.219 \text{ V}$, $i_{pc} = 21.98 \mu\text{A}$, $E_{pc} = 0.146 \text{ V}$ 。Ti₃C₂T_x/GCE 电极和 GCE 电极检测到的曲线十分接近 (3 和 4), 可能源于 Ti₃C₂T_x 的半导体性, Ti₃C₂T_x/GCE 电极测得的氧化还原电流更小。在 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极上, 图中显示出此电极峰值最大。 $i_{pa} = -33.77 \mu\text{A}$, $E_{pa} = 0.157 \text{ V}$, $i_{pc} = 32.84 \mu\text{A}$, $E_{pc} = 0.275 \text{ V}$, 氧化还原峰电流值分别是 GCE 上的 1.52、1.49 倍, 很大程度上提高了测定的灵敏度。由此显示 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 优良的电化学性能, 为构建 NO 传感器以分析其浓度提供了可能。

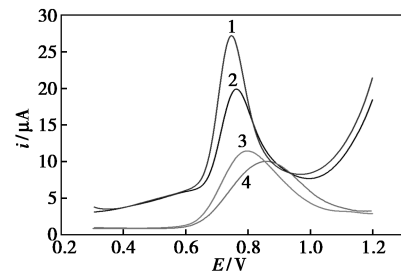


1—Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE; 2—Pt NPs/GCE;
3—Ti₃C₂T_x/GCE; 4—GCE

图 4 不同电极在 5.0 mmol/L 的铁氰化钾溶液中的 CV 图

2.3 NO 在修饰电极上的电化学行为

图 5 所示分别为 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE、Pt NPs/GCE、Ti₃C₂T_x/GCE 及 GCE 电极测定 NO 时在相同条件下的 DPV 曲线。与其他 3 个峰电流值相比, Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极峰值最大, 氧化电位最小, 因此选用 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 为修饰材料对 NO 催化活性最高。故 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极完全可用于 NO 的检测。



1—Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE; 2—Pt NPs/GCE;
3—Ti₃C₂T_x/GCE; 4—GCE

图 5 不同电极对 18.0 μmol/L NO 的 PBS (pH 7.4) 溶液测定的差分脉冲伏安曲线

2.4 测定 NO 的实验条件优化

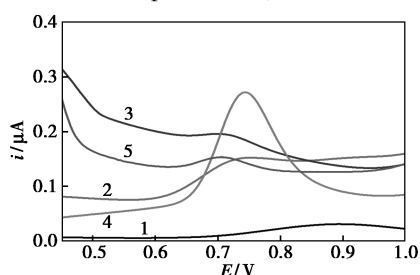
2.4.1 滴涂量和沉积时间的选择

改变 Ti₃C₂T_x 分散液的滴涂量和 Pt 的电位沉积时间, 实验结果显示, 当滴涂量为 5 μL、-0.2 V 下沉积时间为 200 s 时, 检测效果最好。故本实验选择在 GCE 表面滴涂 5 μL 分散液, 沉积时间为 200 s。

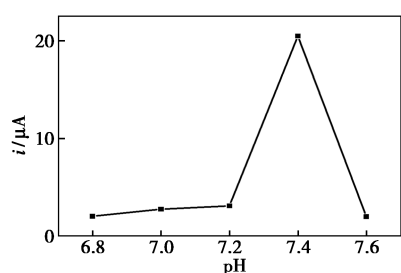
2.4.2 pH 的选择

研究 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极在不同 pH 条件下对 NO 催化活性的影响, 测定的 pH 范围在 6.8~7.6, DPV 测定结果如图 6(a) 所示。图 6(b) 显示了不同 pH 溶液对应的峰电流情况。从图 6(b) 中能够清楚地观察到 pH 为 7.4 时, 峰电流的数值相较于 pH 为其他数值时是最大的, pH 为 6.8 时, 电流峰值最小。考虑到人体体液组成整体维持在弱碱性

到中性范围,所有实验均在 pH 为 7.4 的条件下进行。因此选用 PBS 溶液(pH 为 7.4)作为支持电解质。



1—pH 6.8;2—pH 7.0;3—pH 7.2;4—pH 7.4;5—pH 7.6
(a)不同 pH 的 PBS 溶液中测定的差分脉冲伏安曲线



(b)不同 pH 与峰电流值的折线图

图 6 不同 pH 对 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极测定 18.0 μmol/L NO 的影响

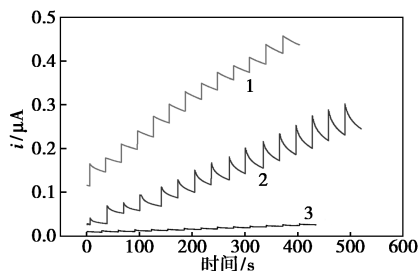
2.5 NO 在电极上的检测

2.5.1 检测方法的确定

修饰电极为 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE,用 pH 为 7.4 的磷酸缓冲液 (PBS) 分别配制系列浓度的 NO 溶液,选择合适检测方法得到一氧化氮浓度与峰电流线性关系。安培电流-时间(*i-t*)曲线法优势在于快速灵敏的响应,电流快速增大到某一值后达到稳定,更符合生物或医疗样本的检测需求。因此后续试验选择安培电流-时间(*i-t*)曲线法,简称 *i-t* 法。

2.5.2 初始电位的确定

选择不同初始电位会对检测结果产生较大的影响,实验比较其他条件相同情况下,初始电位为 +0.65~+0.75 V 的检测效果。从图 7 中可以看出



1—+0.70 V;2—+0.75 V;—+0.60 V

图 7 不同电压下 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极检测 NO 的 *i-t* 曲线

电压为 +0.65 V 时,电流值几乎变化很小;在电压为 +0.75 V 时,对比电压 +0.70 V,电流波动较小且也没有呈现较好的台阶。电压为 +0.70 V 时,电流随着 NO 的滴加,出现较好的台阶状,因此选择初始电压为 +0.70 V。

2.5.3 NO 在 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极上的浓度检测

Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极为工作电极,在 +0.70 V 电位下,在 2 mL 的 pH=7.4 的 PBS 溶液中每次加入 10 μL 的 180 μmol/L NO 溶液,记录电流随时间的变化情况,结果如图 8 所示。从图中对于 NO 检测的 *i-t* 曲线中可以看出,该体系响应时间极短,随着 NO 的加入,NO 浓度与电流的关系相关性高,台阶状稳定明显。根据不同浓度 NO 溶液对应的峰电流值,拟合出线性关系,如图 9 所示。从图中可知线性关系良好,电流与 NO 浓度在 0.9~15.3 μmol/L 范围内线性表达式为 $i(\mu A) = 0.02879C(\mu mol/L) + 0.02395 (R^2 = 0.9941)$ 。该测试方法的检出限为 0.012 μmol/L (S/N = 3),表明 Pt NPs/Ti₃C₂T_x 改性玻碳电极可用于 NO 的灵敏电化学检测中。

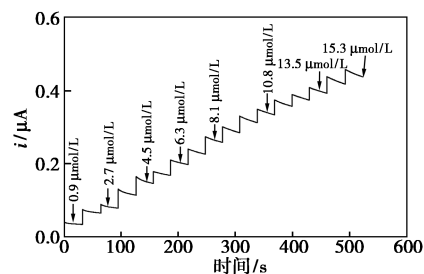


图 8 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极上响应峰电流与一氧化氮浓度的 *i-t* 曲线(初始电压 +0.70 V)

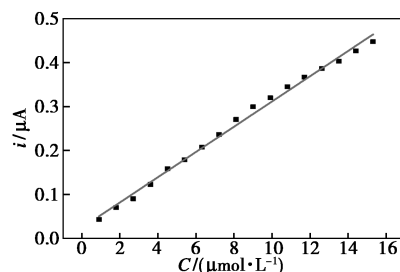


图 9 不同 NO 浓度(0.9~15.3 μmol/L)对应的峰电流值线性图

2.6 抗干扰实验

分别配制 100 倍于 NO 浓度的葡萄糖(C₆H₁₂O₆)、乙醇(C₂H₆O)、KCl、Na₂CO₃、H₂O₂ 的 PBS 溶液,采用 2.5.3 所述方法用 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极检测 NO 的浓度。如图 10 所示,每隔 30 s 依次滴加各

种抗干扰物质。曲线显示电流稳定,这表明 C₆H₁₂O₆、C₂H₆O、KCl、H₂O₂ 等不存在明显的干扰, Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极有较好的选择性。

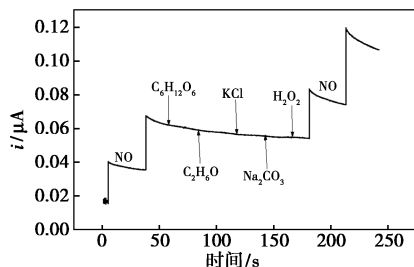


图 10 加入干扰物质后的 $i-t$ 曲线

2.7 稳定性和重复性实验

将电极置于 4℃ 下, 5、10、15 d 分别检测 NO 的浓度, 电信号大小是初始的 97.5%、96.1%、93.9%, 由此证明 Pt NPs/Ti₃C₂T_x 材料不易脱落, 稳定性可接受。

用同一根制备的 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极检测 18.0 μmol/L NO 的 PBS 溶液 10 次, 峰电流值的相对标准偏差(RSD)为 2.4%。用 8 根不同 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极检测 NO 浓度, RSD 则为 2.9%。因此表明 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE 电极重复性较为稳定。

2.8 植物幼苗 NO 释放量的测定

取健康生长的小麦幼苗, 按照 1.5 部分所述方法进行小麦幼苗处理, 并作空白对照。实验结束后取 2 组处理液加入电解池中按照 2.5 部分所述方法进行 NO 电化学检测, 并进行加标回收实验。结果如表 1 所示, 加标回收情况良好(回收率在 98.4%~102.4%之间), 证明该方法可用于实际检测。

表 1 小麦幼苗的 NO 释放量测定

样品名称	检出量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
小麦幼苗的释放液	1.17	5.0	6.29	102.4
		10.0	11.15	99.8
对照组溶液	—	5.0	4.92	98.4
		10.0	10.13	101.3

3 结论

本研究基于 Pt NPs/Ti₃C₂T_x 复合材料探究一氧化氮的测定。采用恒电位沉积方法电沉积 Pt NPs 于 Ti₃C₂T_x 修饰的 GCE 表面, 得到了 Pt NPs/Ti₃C₂T_x/GCE, 并用循环伏安和差分脉冲伏安法表征

了电极, 用 $i-t$ 曲线法对一氧化氮浓度进行检测。结果显示, 在 pH 7.4 的 PBS 溶液中, 初始电位为 +0.70 V, 响应电流与 NO 浓度呈线性范围为 0.9~15.3 μmol/L, 检出限低至 0.012 μmol/L, 且稳定性、重复性和抗干扰性能出色, 可用于生物样品 NO 的分析。

参考文献

- [1] Brown M D, Schoenfish M H. Electrochemical nitric oxide sensors: Principles of design and characterization [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(22): 11551-11575.
- [2] Khan M, Ali S, Al Azzawi T N I, et al. Nitric oxide acts as a key signaling molecule in plant development under stressful conditions [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(5): 4782-4802.
- [3] Priya S, Berchmans S. Ferrocene probe-assisted fluorescence quenching of PEI-carbon dots for NO detection and the logic gates based sensing of NO enabled by trimodal detection [J]. Scientific Reports, 2024, 14: 10402-10413.
- [4] Yang Y, Seidlits S K, Adams M M, et al. A highly selective low-background fluorescent imaging agent for nitric oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(38): 13114-13116.
- [5] 吴颖, 刘晓军, 曹汇敏, 等. 一氧化氮电化学传感器研究进展 [J]. 传感器与微系统, 2017, 36(6): 1-6.
- [6] 陈道明, 郑霄, 刘晓军, 等. 新型一氧化氮生物学传感功能材料的制备及表征 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2022, 41(5): 565-572.
- [7] Patra D C, Chakraborty P, Deka N, et al. Electrochemical nitric oxide detection using gold deposited cobalt oxide nanostructures [J]. Chemical Physics Letters, 2022, 802: 139795-139802.
- [8] Yoon J, Lee T, Shin J W, et al. Electrochemical nitric oxide biosensor based on amine-modified MoS₂/graphene oxide/myoglobin hybrid [J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2017, 159: 729-736.
- [9] 张顺润, 郑霄, 刘晓军, 等. 基于 Nafion-聚溴甲酚绿-石墨烯纳米复合膜修饰玻碳电极的 NO 电化学传感器 [J]. 分析科学学报, 2022, 38(4): 421-425.
- [10] Deng X C, Wang F, Chen Z L. A novel electrochemical sensor based on nano-structured film electrode for monitoring nitric oxide in living tissues [J]. Talanta, 2010, 82: 1218-1224.
- [11] 任书芳, 冯润妍, 程寿年, 等. 二维材料 MXenes 在传感领域的应用研究进展 [J]. 材料导报, 2021, 35(5): 5075-5088.
- [12] 王佳佳, 喻兰兰, 胡霞, 等. 二维纳米材料 MXenes 及其复合物在电催化领域中的应用研究进展 [J]. 材料工程, 2022, 50(1): 43-55.
- [13] 李江, 李作鹏, 罗宿星, 等. 基于柔性 MXenes/石墨烯纤维直接电沉积 NiS 构建非酶葡萄糖传感器 [J]. 分析实验室, 2023, 42(6): 800-806.
- [14] Suganthi S, Ahmad K, Oh T H. Progress in MOFs and MOFs-integrated MXenes as electrode modifiers for energy storage and electrochemical sensing applications [J]. Molecules, 2024, 29(22): 5373-5402.
- [15] 韦相宇, 尚翎君, 李振新, 等. 基于还原氧化石墨烯-MXene 三维气凝胶修饰碳纤维超微电极的一氧化氮检测 [J]. 分析科学学报, 2024, 40(3): 286-292.
- [16] 李嘉琳. 功能化石墨烯纳米复合物及其生物小分子电化学实时传感研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2015. ■