

学校编码: 10384

分类号\_\_密级\_\_

学号: 20520060153211

UDC\_\_

廈門大學

博 士 学 位 论 文

基于修饰锥形微孔电极的电化学传感研究

Electrochemical Sensing Based on Modified Conical

Micropore Electrodes

曹小红

指导教师姓名: 李耀群 教授

专 业 名 称: 分析化学

论文提交日期: 2011 年 11 月

论文答辩时间: 2011 年 12 月

学位授予日期: 2011 年 12 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 11 月

**Electrochemical Sensing Based on Modified Conical  
Micropore Electrodes**

A Dissertation Presented

By

Xiao-Hong Cao

Supervisor: Prof. Yao-Qun Li

November, 2011

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the

Degree of

**Doctor of Philosophy**

Department of Chemistry, Xiamen University

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 纳米孔的研究进展.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 纳米孔的分类.....	1
1.1.1.1 生物纳米孔.....	1
1.1.1.2 人造纳米孔.....	2
1.1.2 纳米孔的应用.....	4
1.1.2.1 分离分析.....	4
1.1.2.2 DNA 的识别与检测.....	5
1.1.2.3 模拟生物离子通道.....	6
<b>1.2 超微电极的研究进展.....</b>	<b>10</b>
1.2.1 超微电极的基本理论.....	10
1.2.2 超微电极的应用.....	13
1.2.2.1 神经递质物质的检测与实时监测.....	14
1.2.2.2 活性氧的检测与实时监测.....	18
<b>1.3 纳米孔电极.....</b>	<b>19</b>
1.3.1 玻璃纳米孔电极.....	19
1.3.2 蛋白石纳米孔电极.....	22
<b>1.4 论文构思.....</b>	<b>24</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>27</b>
<b>第二章 锥形微孔电极的制备与电化学性能研究.....</b>	<b>42</b>
2.1 引言.....	42
2.2 实验部分.....	42

2.2.1 实验仪器.....	42
2.2.2 主要材料与试剂.....	43
2.2.3 锥形微孔电极的制备.....	43
2.2.4 FITC 共价修饰微孔电极孔道内壁的方法.....	44
<b>2.3 结果与讨论.....</b>	<b>45</b>
2.3.1 锥形微孔电极结构参数的确定.....	45
2.3.2 锥形微孔电极的形貌表征.....	50
2.3.3 锥形微孔电极的电化学性能研究.....	51
2.3.3.1 微盘电极与微孔电极的电流与扫速关系对比.....	51
2.3.3.2 微盘电极与微孔电极检测限与线性范围的对比.....	53
<b>2.4 小结.....</b>	<b>54</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>55</b>
<b>第三章 基于修饰锥形微孔电极的多巴胺传感器的研究.....</b>	<b>57</b>
<b>3.1 单壁碳纳米管共价修饰锥形微孔电极的制备、表征及其在多巴胺传感器中的应用.....</b>	<b>59</b>
3.1.1 引言.....	59
3.1.2 实验部分.....	60
3.1.2.1 实验仪器.....	60
3.1.2.2 主要材料与试剂.....	60
3.1.2.3 实验方法.....	60
3.1.3 结果与讨论.....	63
3.1.3.1 羧基化单壁碳纳米管 (SWNT-COOH) 的红外表征.....	63
3.1.3.2 微孔电极的共聚焦荧光表征.....	64
3.1.3.3 微孔电极修饰过程中对多巴胺的响应性能比较.....	65
3.1.3.4 扫速对峰电流的影响.....	66
3.1.3.5 计时安培研究.....	67
3.1.3.6 抗干扰性研究.....	69
3.1.3.7 稳定性研究.....	70
3.1.4 小结.....	71

<b>3.2 单壁碳纳米管/离子液体复合物修饰锥形微孔电极的制备及其在多巴胺传感器中的应用</b> .....	<b>72</b>
3.2.1 引言.....	72
3.2.2 实验部分.....	73
3.2.2.1 实验仪器.....	73
3.2.2.2 主要材料与试剂.....	73
3.2.2.3 实验方法.....	74
3.2.3 结果与讨论.....	74
3.2.3.1 不同修饰锥形微孔电极对多巴胺的响应性能比较.....	74
3.2.3.2 修饰锥形微孔电极 SWNT& BMIMPF <sub>6</sub> /GME 的制备优化.....	75
3.2.3.3 修饰锥形微孔电极 (SWNT& BMIMPF <sub>6</sub> /GME 的电化学窗口.....	76
3.2.3.4 扫速与峰电流的关系.....	77
3.2.3.5 计时安培研究.....	78
3.2.3.6 抗干扰性研究.....	80
3.2.3.7 稳定性研究.....	81
3.2.4 小结.....	81
<b>参考文献</b> .....	<b>83</b>
<b>第四章 基于修饰锥形微孔电极的过氧化氢传感器的研究</b> .....	<b>91</b>
<b>4.1 银纳米粒子自组装修饰锥形微孔电极对过氧化氢的电催化性能研究</b> .....	<b>92</b>
4.1.1 引言.....	92
4.1.2 实验部分.....	93
4.1.2.1 实验仪器.....	93
4.1.2.2 主要材料与试剂.....	94
4.1.2.3 实验方法.....	94
4.1.3 结果与讨论.....	98
4.1.3.1 银纳米粒子的表征.....	98
4.1.3.2 共价修饰方法考察.....	100
4.1.3.3 修饰锥形微孔电极对过氧化氢的电化学响应.....	103
4.1.3.4 计时安培研究.....	104

4.1.3.5 抗干扰性研究.....	105
4.1.3.6 稳定性研究.....	106
4.1.4 小结.....	106
<b>4.2 单壁碳纳米管/普鲁士蓝修饰锥形微孔电极的制备及其在过氧化氢传感器中的应用.....</b>	<b>107</b>
4.2.1 引言.....	107
4.2.2 实验部分.....	109
4.2.2.1 实验仪器.....	109
4.2.2.2 主要材料与试剂.....	109
4.2.2.3 实验方法.....	110
4.2.3 结果与讨论.....	111
4.2.3.1 普鲁士蓝纳米粒子的结构表征.....	111
4.2.3.2 (SWNT/PB) 复合物的红外表征.....	111
4.2.3.3 修饰锥形微孔电极修饰过程的电化学性能比较.....	112
4.2.3.4 计时安培研究.....	114
4.2.3.5 稳定性研究.....	115
4.2.4 小结.....	115
<b>参考文献.....</b>	<b>116</b>
<b>结语与展望.....</b>	<b>122</b>
<b>缩略语.....</b>	<b>124</b>
<b>攻读博士学位期间已发表和待发表的论文.....</b>	<b>126</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>128</b>



## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Preface</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Research Progress of Nanopores</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Classification of nanopores.....	1
1.1.1.1 Protein nanopores .....	1
1.1.1.2 Synthetic nanopores .....	2
1.1.2 Applications of nanopores.....	4
1.1.2.1 Separations .....	4
1.1.2.2 Detecting single molecule and DNA sequencing .....	5
1.1.2.3 Mimicing biological ion channels .....	6
<b>1.2 Research Progress of Ultramicroelectrodes</b> .....	<b>10</b>
1.2.1 Theory of ultramicroelectrodes.....	10
1.2.2 Applications of ultramicroelectrodes .....	14
1.2.2.1 Real-time amperometric monitoring of neurotransmitters .....	14
1.2.2.2 In vivo monitoring of ROS.....	18
<b>1.3 Nanopore Electrodes</b> .....	<b>19</b>
1.3.1 Glass nanopore electrodes.....	19
1.3.2 Opal nanoporous membrane .....	22
<b>1.4 Plans of Dissertation</b> .....	<b>24</b>
<b>References</b> .....	<b>27</b>
<b>Chapter 2 Fabrication and Characterization of Glass Conical</b>	
<b>Micropore Electrodes</b> .....	<b>42</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>42</b>

<b>2.2 Experimental.....</b>	<b>42</b>
2.2.1 Apparatus .....	42
2.2.2 Reagents and materials .....	43
2.2.3 Fabrication of conical micropore electrode .....	43
2.2.4 Covalent modification of the conical micropore electrode with FITC .....	44
<b>2.3 Results and Discussion .....</b>	<b>45</b>
2.3.1 Structure characterization of conical micropore electrodes .....	45
2.3.2 Topography of the conical micropore electrode.....	50
2.3.3 Electrochemical characterization of conical micropore electrodes.....	51
2.3.3.1 Effect of the scan rate on the voltammograms of microdisk and micropore electrode .....	51
2.3.3.2 Comparison of characteristics of microdisk and micropore electrode ...	53
<b>2.4 Conclusions .....</b>	<b>54</b>
<b>References .....</b>	<b>55</b>
<b>Chapter 3 Dopamine Sensors Based on Modified Micropore Electrodes.....</b>	<b>57</b>
<b>3.1 Amperometric Sensing of Dopamine Using a Single-Walled Carbon Nanotube Covalently Attached to a Conical Glass Micropore Electrode .....</b>	<b>59</b>
3.1.1 Introduction.....	59
3.1.2 Experimental .....	60
3.1.2.1 Apparatus.....	60
3.1.2.2 Reagents and materials.....	60
3.1.2.3 Experimental methods.....	60
3.1.3 Results and Discussion .....	63
3.1.3.1 Infrared spectrum of SWNT-COOH.....	63
3.1.3.2 Confocal fluorescence image of SWNT/NH-GME.....	64
3.1.3.3 CVs of different modified micropore electrodes.....	65
3.1.3.4 Effect of the scan rate on the voltammograms of SWNT/NH-GME ..	66

---

3.1.3.5	Chronoamperometric experiment.....	67
3.1.3.6	Interference study .....	69
3.1.3.7	Stability of SWNT/NH-GME.....	70
3.1.4	Conclusions.....	71
<b>3.2</b>	<b>Fabrication, Characterization of Modified Micropore Electrode Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Room Temperature Ionic Liquid.....</b>	<b>72</b>
3.2.1	Introduction.....	72
3.2.2	Experimental.....	73
3.2.2.1	Apparatus.....	73
3.2.2.2	Reagents and materials.....	73
3.2.2.3	Experimental methods.....	74
3.2.3	Results and Discussion.....	74
3.2.3.1	CVs of different modified micropore electrodes.....	74
3.2.3.2	Ratio optimization of SWNT& BMIMPF <sub>6</sub> /GME.....	75
3.2.3.3	Electrochemical window of SWNT& BMIMPF <sub>6</sub> /GME.....	76
3.2.3.4	Effect of the scan rate on the voltammograms of SWNT& BMIMPF <sub>6</sub> /GME.....	77
3.2.3.5	Chronoamperometric experiment.....	78
3.2.3.6	Interference study.....	80
3.2.3.7	Stability of SWNT& BMIMPF <sub>6</sub> /GME.....	81
3.2.4	Conclusions.....	81
	<b>References .....</b>	<b>83</b>
	<b>Chapter 4 Hydrogen Peroxide Sensors Based on Modified Micropore electrodes.....</b>	<b>91</b>
<b>4.1</b>	<b>Amperometric Sensing of Hydrogen Peroxide by Covalent Attachment of Silver Nanoparticles to a Micropore Electrode.....</b>	<b>92</b>
4.1.1	Introduction.....	92
4.1.2	Experimental.....	93

4.1.2.1 Apparatus.....	93
4.1.2.2 Reagents and materials.....	94
4.1.2.3 Experimental methods.....	94
4.1.3. Results and Discussion.....	98
4.1.3.1 Characteristics of Ag nanoparticles.....	98
4.1.3.2 Comparison of different modification methods.....	100
4.1.3.3 CVs of different modified micropore electrodes.....	103
4.1.3.4 Chronoamperometric experiment.....	103
4.1.3.5 Interference study.....	105
4.1.3.6 Stability of c-Ag/MPTMS/GME.....	106
4.1.4 Conclusions.....	106
<b>4.2 Fabrication, Characterization of Modified Micropore Electrode BASED on Single-Walled Carbon Nanotubes and Prussian Blue.....</b>	<b>107</b>
4.2.1 Introduction.....	107
4.2.2 Experimental.....	109
4.2.2.1 Apparatus.....	109
4.2.2.2 Reagents and materials.....	109
4.2.2.3 Experimental methods.....	110
4.2.3. Results and Discussion.....	111
4.2.3.1 Characteristics of PB nanoparticles.....	111
4.2.3.2 FTIR of SWNT/PB composites.....	111
4.2.3.3 CVs of different modified micropore electrodes.....	112
4.2.3.4 Chronoamperometric experiment.....	114
4.2.3.5 Stability of SWNT/PB/GME.....	115
4.2.4 Conclusions.....	115
<b>References.....</b>	<b>116</b>
<b>Summary and Prospect.....</b>	<b>122</b>
<b>Appendix I Abbreviative Words.....</b>	<b>124</b>

**Appendix II Publications during Ph.D Study .....126**

**Acknowledgement .....128**

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

超微电极由于其优良的电化学特性和超小的尺寸,可实现高时间分辨及高空间分辨实时监测单细胞、单囊泡释放及突触间隙化学信号分子传导,自引入到电化学和电分析化学领域后引起了电分析化学前所未有的发展。另一方面,纳米孔由于其纳米级别的几何尺寸与生物膜的结构相近,被广泛用于构建仿生离子通道,在分子水平上对组成和调控生命体系结构和运行的离子,生物分子和小分子进行检测和分离。本论文致力于制备锥状微孔电极,与柱状孔电极相比,锥形孔道具有更小的传质阻力,在给定电压下对被检测物质具备更高的响应灵敏度。对锥形微孔电极进行相应的修饰可实现对不同物质的灵敏和选择性响应,并且微孔道空间的存在可使电极的修饰更牢固,修饰量更大,可有效提高电极的灵敏度。论文分为四章:

第一章是关于纳米孔和超微电极研究进展的文献综述。首先介绍了纳米孔的分类和在分离分析、DNA 测序与检测、模拟生物离子通道等多个方面的应用。其次介绍了超微电极的基础理论以及在神经递质物质和活性氧的检测方面的应用进展。最后结合二者提出本论文的构思。

第二章描述了锥形微孔电极的制备过程,用扫描电子显微镜和电化学方法确定微孔电极的各项参数后,以电活性物质二茂铁为研究对象研究了微孔电极的电化学性能。实验结果表明,腐蚀后的微孔电极表面扩散形式由球形扩散转变为线性扩散为主,循环伏安法曲线呈现“峰形”电流-电势曲线。相比微盘电极,微孔电极线性范围明显变宽,对二茂铁的检测限更低,说明微孔电极具有更好的灵敏度和更长的使用寿命,可用于实际物质的检测。

第三章鉴于多巴胺在神经系统中的重要作用,对其准确测定对探讨其生理机制和相关疾病的诊断具有重要意义,提出两种不同的修饰锥形微孔电极用于多巴胺的测定:

第一节设计将单壁碳纳米管共价修饰到微孔电极的内表面,构建多巴胺传感器-SWNT/NH-GME。玻璃微孔的存在可保护修饰上的单壁碳纳米管不易脱落,

限制干扰物质进入，提高电极的选择性。而共价修饰则能增加修饰的牢固性，促进电极与多巴胺之间的有效电子传递，从而实现对多巴胺的特殊响应。研究表明，多巴胺浓度在  $9.9 \times 10^{-6}$ - $3.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内，氧化电流与多巴胺浓度之间呈良好线性关系，检测限为  $4.3 \times 10^{-7}$  mol/L (S/N=3)。

第二节将羧基化的单壁碳纳米管与离子液体 BMIMPF<sub>6</sub> (质量比 1:1) 研磨混合填塞到锥形微孔电极的内表面，构建 SWNT& BMIMPF<sub>6</sub>/GME。离子液体的加入可有效提高修饰电极的导电性，促进电极与多巴胺之间的有效电子转移，从而实现对多巴胺的特殊响应。研究表明，多巴胺浓度在  $9.9 \times 10^{-5}$ - $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L 范围内，氧化电流与多巴胺浓度之间呈良好线性，检测限为  $2.3 \times 10^{-6}$  mol/L (S/N=3)。差分脉冲伏安法的研究结果表明 200 倍的抗坏血酸不会干扰多巴胺的检测。

第四章鉴于过氧化氢在工业、环境、临床、食品分析和生物科学中的重要作用，本章提出构建两种不同的修饰锥形微孔电极用于过氧化氢的测定：

第一节利用-SH 与 Ag 之间的特殊作用力，设计将银纳米粒子自组装修饰到玻璃微孔电极内部构建过氧化氢传感器-c-Ag/MPTMS/GME。实验结果表明，Ag 纳米粒子可促进电极与过氧化氢之间的电子传输，增大了修饰电极对过氧化氢的响应灵敏度。在-0.4V 的检测电压下， $5.0 \times 10^{-5}$ - $1.6 \times 10^{-3}$  mol/L 浓度范围内，还原电流与过氧化氢浓度之间呈良好线性，检测限为  $1.7 \times 10^{-6}$  mol/L (S/N=3)。

第二节构建单壁碳纳米管/普鲁士蓝 (SWNT/PB) 复合物修饰锥形微孔电极-SWNT/PB/GME，此电极将碳纳米管的的导电性和负载能力与普鲁士蓝对过氧化氢的高灵敏度和选择性结合起来，实现了对过氧化氢的特殊响应。在-0.1V 时，在  $2.6 \times 10^{-5}$ - $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 浓度范围内，还原电流与过氧化氢浓度之间呈良好线性，检测限为  $2.7 \times 10^{-6}$  mol/L (S/N=3)。

关键词：玻璃锥形微孔电极；多巴胺；过氧化氢；离子液体；银纳米粒子；普鲁士蓝



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库