

DOI: 10.13208/j.electrochem.130809

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 177-183

Artical ID:1006-3471(2014)02-0177-07

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Pt/Au 双金属纳米粒子和壳聚糖/二氧化硅溶胶-凝胶杂化膜漆酶传感电极的邻苯二酚检测

娄童芳, 屈建莹*, 邢欢欢, 杜学萍, 董莹

(河南大学 化学化工学院, 环境与分析科学研究所, 河南 开封 475004)

摘要: 利用 Pt/Au 双金属纳米粒子和壳聚糖/二氧化硅(CS-SiO₂)溶胶-凝胶复合材料固定漆酶(Lac), 制得漆酶生物电极(Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC). 采用循环伏安曲线(CV)研究了邻苯二酚(CC)在该漆酶电极的电化学性能. 实验结果表明, Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极对邻苯二酚的电催化在 $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围, 其浓度与还原峰电流呈线性关系, 相关系数 $r = 0.9993$, 检出限 $7.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该检测方法灵敏度高, 线性范围宽, 稳定性好.

关键词: 漆酶; 壳聚糖/二氧化硅溶胶-凝胶; Pt/Au 双金属纳米粒子; 邻苯二酚

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

含酚废水中的邻苯二酚、对苯二酚、连苯三酚等均是漆酶的重要底物, 可采用漆酶检测废水的酚类化合物^[1-3]. 与传统的高效液相色谱法^[4]、气相色谱-质谱法^[5]和流动注射化学发光法^[6]相比, 漆酶检测操作简便快捷, 适于快速筛查.

壳聚糖(Chitosan, CS)含有丰富的氨基和羟基, 且易于成膜、生物相容性好, 为漆酶的电子转移提供了极佳的微环境^[7-9]. 本文以正硅酸乙酯为前驱体, 用溶胶-凝胶法制得了壳聚糖/二氧化硅(CS/SiO₂)溶胶-凝胶^[10], 与 Pt/Au 双金属纳米粒子^[11]形成杂化膜, 实现漆酶的固定化, 并研究了 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极对邻苯二酚的电催化活性, 以期应用于邻苯二酚含量的检测.

1 实验

1.1 试剂与仪器

三电极系统由 GC($\phi = 3 \text{ mm}$)或修饰 GC 工作电极、Ag/AgCl(饱和 KCl)参比电极、旋转铂丝电极以及电解液组成; CHI650 电化学工作站(美国 CHI); 扫描探针显微镜 SPA400(AFM, 日本精工); 紫外可见分光光度计 Blue Star(北京莱伯泰科仪器有限公司).

漆酶(Laccase, Lac, Sigma), 壳聚糖, 氯化金

(AuCl₃HCl·4H₂O), 氯铂酸钾(K₂PtCl₆), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 硼氢化钠(NaBH₄), 正硅酸乙酯(TEOS). 其它试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水.

1.2 实验

1) Pt/Au 双金属纳米粒子

将 4.3 mL H₂PtCl₆ ($6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 2 mL HAuCl₄ ($0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (Pt:Au = 1:1, by mole) 置于烧瓶混合. 将 86 mg PVP (0.78 mmol) 溶解于 58 mL 水中并加入上述混合液作为保护剂(PVP:(Pt+Au) = 15:1, by mole). 搅拌下缓慢滴加新配 1% NaBH₄ 溶液 2 mL (确保金属全被还原), 该溶液由淡黄色变为透明灰黑色, 产生大量气泡, 继续搅拌数小时, 制得 Pt/Au (1:1) 双金属溶胶(金属总浓度 $7.843 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[11].

2) 壳聚糖/二氧化硅溶胶-凝胶

将 0.5 g 壳聚糖溶于 100 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸, 超声振荡 1 h, 可得 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 透明的壳聚糖溶胶. 并将 15 μL 正硅酸乙酯、60 μL 乙醇和 600 μL 壳聚糖溶液混合超声振荡 30 min, 即得混合溶胶, 搁置 2 h, 使用前加入 14 μL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 调节 pH 至 7.0^[10].

3) 漆酶生物传感电极

将 GC 基底依次用 1.0、0.3、0.05 μm Al_2O_3 粉抛光至镜面, 分别用无水乙醇、1:1 硝酸和二次蒸馏水超声清洗(3 min), 干燥. 将一定量 Pt/Au 双金属溶胶与壳聚糖/二氧化硅(CS- SiO_2)溶胶-凝胶按体积比 2:1 充分混合, 超声混匀, 加入一定量漆酶, 配成 $3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的漆酶悬浊液, 4°C 保存.

用微量注射器吸取 $6 \mu\text{L}$ 漆酶悬浊液, 滴涂于 GC 基底表面, 4°C 晾干, 即得 Pt-Au-CS- SiO_2 -Lac/GC 电极.

4) 其它修饰电极

Pt/Au 双金属溶胶与 Lac 混合, 将 Pt-Au-Lac 混合液滴涂于 GC 基底表面即得 Pt-Au-Lac/GC 电极. 类似地, 金属 Pt 溶胶或 Au 溶胶与 Lac 混合, 滴涂于 GC 基底表面即得 Pt-Lac/GC 电极或 Au-Lac/GC 电极; 一定量的 CS- SiO_2 溶胶-凝胶与 Lac 混合, 滴涂于 GC 基底表面即得 CS- SiO_2 -Lac/GC 电极.

5) 测试

在三电极系统测试各电极的电化学性能, 扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电位范围 $0.8 \sim -0.2 \text{ V}$.

2 结果与讨论

2.1 复合材料表征

1) Pt/Au 双金属纳米粒子

图 1 给出纳米 Pt(a)、纳米 Au(b)、纳米 Pt 与 Au 混合(c)和 Pt/Au 双纳米溶胶(d)的 Vis 谱图. 可以看出, 单金属纳米 Au 溶胶在 510 nm 左右出现吸收峰, 而单金属纳米 Pt 溶胶在可见光区则基

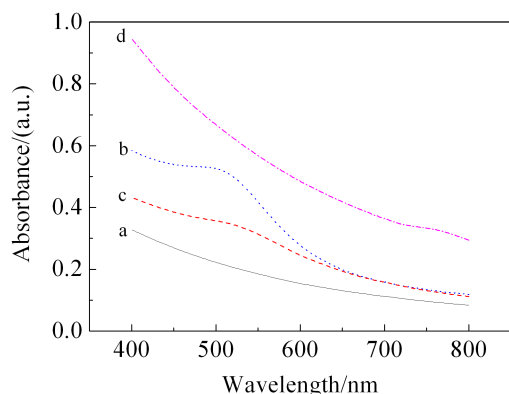


图 1 纳米 Pt(a)、纳米 Au(b)、纳米 Pt 与 Au 混合(c)、Pt/Au 双纳米溶胶(d)材料的 Vis 谱图

Fig. 1 Visible spectra of nano-Pt (a), nano-Au (b), mixture of nano-Pt and nano-Au (c), and Pt/Au bimetallic colloids (d)

本无吸收峰, 纳米 Au 和 Pt 简单混合物(1:1)在 510 nm 左右也有吸收峰, 因其浓度降低, 吸光度值有所下降. 而 Pt/Au 双金属溶胶在 510 nm 却未出现吸收峰, 说明双金属纳米颗粒并不存在单独金纳米颗粒, 这与文献报道一致^[8].

图 2 是 Pt/Au 双金属粒子的原子力显微镜照片. 由图 2 可以看出, Pt/Au 双金属粒子分散较均匀, 粒径分布于 $90 \sim 140 \text{ nm}$ 之间, 且呈尖峰状.

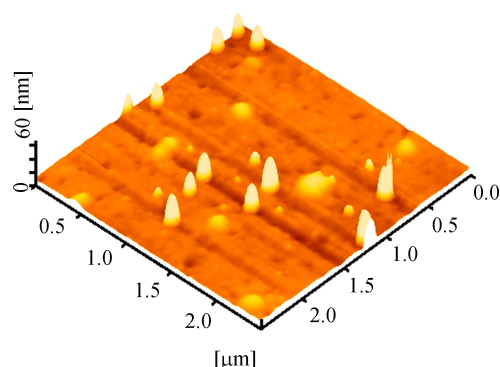


图 2 Pt/Au 双金属粒子的 AFM 照片

Fig. 2 AFM image of bimetallic Pt/Au particles

2) 电极修饰材料

图 3 分别为 CS- SiO_2 (A) 和 Pt-Au-CS- SiO_2 杂化材料 (B) 的原子力显微镜照片. 由图 3 可以看出, 与 Pt/Au 双金属粒子(图 2)相比, CS- SiO_2 复合材料具有较为平滑的空间网状结构和较好的成膜性. 当 Pt/Au 双金属粒子与 CS- SiO_2 溶胶-凝胶混合后, 形成的 Pt-Au-CS- SiO_2 复合材料表面具有较多突起, 这可能是单分散的 Pt/Au 双金属粒子被环绕在 CS- SiO_2 复合材料中.

2.2 Pt-Au-CS- SiO_2 -Lac/GC 电极的电催化性能

1) 电极的优化

图 4 示出 Pt-Au-Lac/GC(a)、Pt-Lac/GC(b) 和 Au-Lac/GC(c) 电极对邻苯二酚的电催化电流, 其中曲线 a 电催化效果较好. 但此三种电极稳定性均不佳, 仅 5 周期循环, 催化电流平均下降了 5.3%.

如图 5 所示, 以 CS- SiO_2 为固定 Lac 基底制得 Pt-Au-CS- SiO_2 -Lac/GC 电极(曲线 b)的电催化电流低于 Pt-Au-Lac/GC 电极的电流(曲线 a), 有很好的稳定性. 而纯 CS- SiO_2 固定 Lac(曲线 c)电极的邻苯二酚电催化电流不理想, 因此, 可以推断 Pt-Au-CS- SiO_2 -Lac/GC 电极的 Pt-Au 能促进电极

表面电子的转移,故该电极更适宜用于邻苯二酚的电催化.

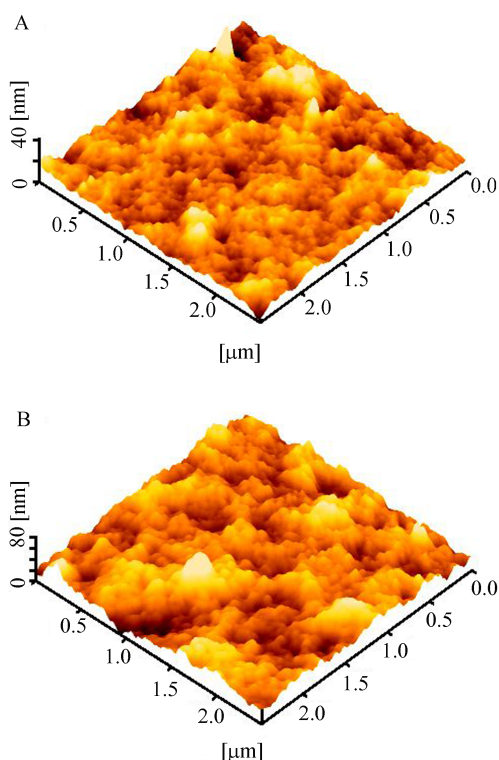


图3 CS-SiO₂ (A) 和 Pt-Au-CS-SiO₂ (B) 杂化材料的AFM照片

Fig. 3 AFM images of CS-SiO₂(A) and Pt-Au-CS-SiO₂ hybrid materials (B)

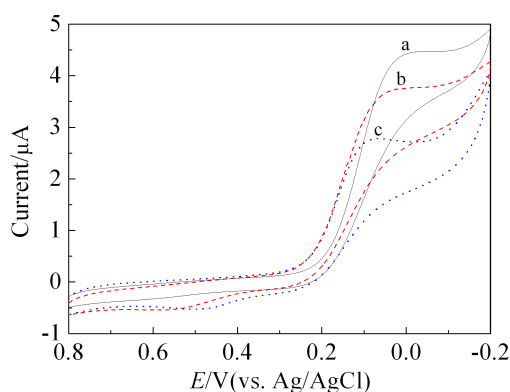


图4 电极在空气饱和 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚(PBS,pH 5.0)溶液中的循环伏安曲线

a. Pt-Au-Lac/GC;b. Pt-Lac/GC;c. Au-Lac/GC

Fig. 4 CV curves of different electrodes in air-saturated 0.1 mmol·L⁻¹ catechol (PBS, pH 5.0) solutions
a. Pt-Au-Lac/GC;b. Pt-Lac/GC;c. Au-Lac/GC

2)邻苯二酚的电催化

四种电极在空气饱和 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚(PBS, pH 5.0) 溶液中的循环伏安曲线(图6). 显然, 四种电极均出现邻苯二酚的一对氧化还原峰.

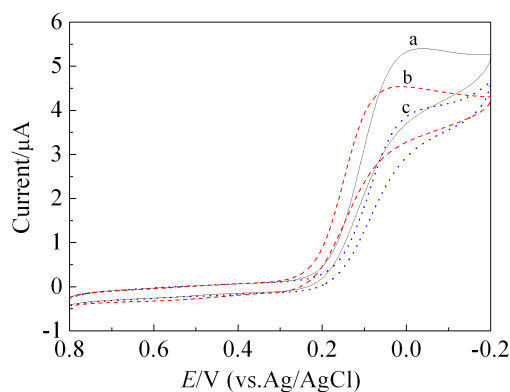


图5 Pt-Au-Lac/GC(a)、Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC(b) 和 CS-SiO₂-Lac/GC(c)电极在空气饱和 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚(PBS,pH 5.0)溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of Pt-Au-Lac/GC(a), Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC(b) and CS-SiO₂-Lac/GC(c) electrodes in air-saturated 0.1 mmol·L⁻¹ catechol(PBS, pH 5.0) solutions

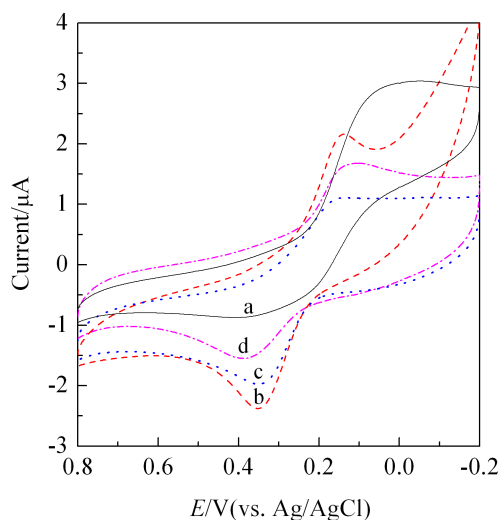


图6 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC(a)、Pt-Au/GC(b)、CS-SiO₂/GC(c)和 GC(d)电极在空气饱和 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚(PBS,pH 5.0)溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 CV curves of Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC(a), Pt-Au/GC(b), CS-SiO₂/GC(c) and GC(d) electrodes in air-saturated 0.1 mmol·L⁻¹ catechol(PBS, pH 5.0) solutions

相对于 GC (曲线 d), Pt-Au/GC (曲线 b) 和 CS-SiO₂/GC (曲线 c) 电极的可逆性有所改善, Pt-Au/GC 电极氧化还原峰电流明显增加, 说明 Pt-Au 双金属溶胶可促进电子转移. 而 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极的邻苯二酚还原电流明显增加, 氧化电流降低, 有显著的电催化作用.

漆酶催化氧化的主要底物有苯酚、芳香胺和 ABTS 等, 其催化氧气还原生成水, 实现底物电催化氧化. 如图 7 所示, 通氮气条件下(曲线 b), 邻苯二酚还原峰电流比空气条件下(曲线 a)的还原峰电流减小, 而氧化峰电流增大, 通氮气后抑制了 Lac 与氧气的反应, 仅系单纯的邻苯二酚在电极表面的电化学反应.

图 8 是 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极的邻苯二

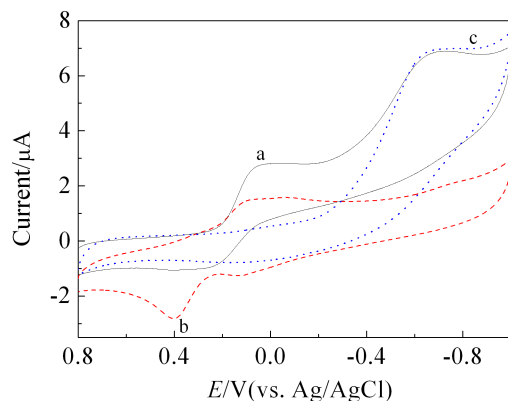


图 7 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极在空气饱和(a), 氮气饱和(b)和 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚(PBS, pH 6.0)溶液中和空气饱和的 PBS pH 6.0 底液中(c)的循环伏安曲线

Fig. 7 CV curves of Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC electrode in air-saturated (a) and N₂-saturated (b) 0.1 mmol·L⁻¹ catechol (PBS, pH 6.0) solutions and in air-saturated PBS (pH 6.0) solution (c)

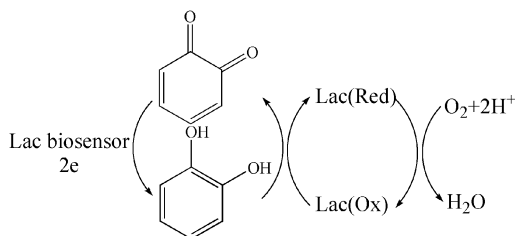


图 8 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极的邻苯二酚电催化示意图

Fig. 8 Scheme of Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC electrode for electrocatalysis of catechol

酚电催化示意图, 还原态的 Lac(red) 与氧气作用, 形成了氧化态 Lac(ox) 和水; 而后 Lac(ox) 催化氧化邻苯二酚生成醌, 而自身被还原成 Lac(red); 新形成的醌在电极表面还原.

2.3 溶液 pH 值

图 9A 示出的是 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极在 pH 4.0 ~ 7.0 范围的空气饱和 0.1 mol·L⁻¹ 邻苯二酚的循环伏安曲线. 在 pH 5.0 的 PBS 溶液中, 邻苯二酚有最大的还原峰电流, 溶液 pH 增加, 其还原峰电流递减, 直至 pH 7.0 漆酶对邻苯二酚无催化(图 9B), 这可能是由于在高 pH 条件下, 羟基和氰化物干扰活性位点的氧分子, 致使漆酶失去电催化活性. 由于邻苯二酚电催化电流的不同: 3.81 μA (pH 4.0)、5.06 μA (pH 5.0) 和 3.03 μA (pH 6.0), 若考虑其膜的稳定性, 则选取 pH 5.0 的 PBS 为宜. 图 9C 为饱和氮气条件下, 其氧化峰电位与 pH 值的关系图, 溶液 pH 值增大, 其氧化峰电位负移, 这是因为有质子参与电极反应, 氧化峰电位与 pH 的线性方程: $E_p = 0.6841 - 0.0447\text{pH}$, 相关系数 $r = -0.9997$, 说明邻苯二酚发生两电子转移, 还伴有两个质子转移.

2.4 动力学性能

如图 10 所示, Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极扫描速率在 20 ~ 250 mV·s⁻¹ 之间的循环伏安曲线, 从图 10 中看出, $i_p - v$ 呈线性关系, 其线性方程: $i_p = 5.7255 + 0.0125v$, 相关系数 $r = 0.9986$, 表明在此扫描速率范围内, 该电极过程受表面吸附控制.

2.5 线性范围、重现性及稳定性

在 $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹ 范围, 其峰电流与邻苯二酚浓度呈现线性关系(如图 11), 线性方程: $i_p (\mu\text{A}) = 0.7103 + 0.0567C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 相关系数 $r = 0.9993$, 检出限 7.9×10^{-8} mol·L⁻¹.

该电极在 0.05 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚 (PBS, pH 5.0) 溶液平行测试 8 次, 其 RSD 为 2.0%. 在 0.05 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚 (PBS, pH 5.0) 溶液中, 50 周期循环测定后, 电流几乎不变, 仅下降 3.3%.

2.6 干扰及回收率

最佳实验条件下, 该电极在一些常见金属离子和有机物的邻苯二酚 (1×10^{-4} mol·L⁻¹) 响应测试结果表明, 100 倍的 NH₄NO₃、CH₃COOZn、KCl、K₂SO₄、柠檬酸钠和 20 倍的 MgCO₃ 均不产生干扰.

邻苯二酚含量的加标回收测定列于表 1, 邻苯二酚回收率 98.2% ~ 102.2% (平均回收率

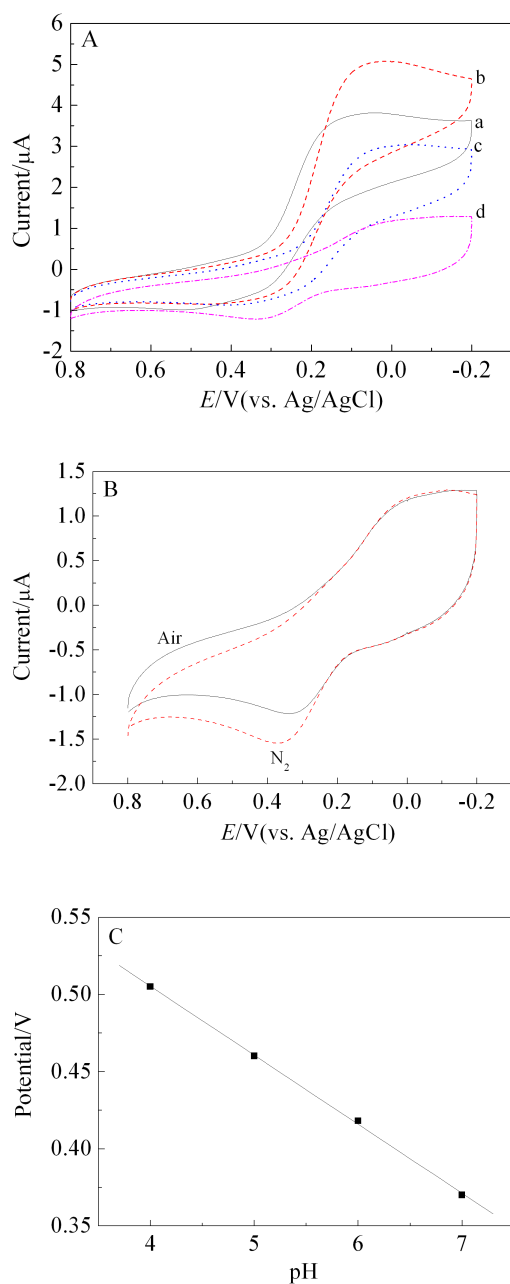


图9 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极在不同 pH 值 (a ~ d: 4.0 ~ 7.0) 的空气饱和 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚溶液中的循环伏安曲线(A), 该电极在有、无氧气的 pH 7.0 的 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚溶液中的循环伏安曲线(B) 和该电极在饱和氮气 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚溶液的 E_p -pH 关系曲线(C)

Fig. 9 CV curves of Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC electrode in air-saturated 0.1 mmol·L⁻¹ catechol at pH a ~ d: 4.0 ~ 7.0 (A), in air-saturated (solid line) and N₂-saturated (dash line) 0.1 mmol·L⁻¹ catechol at pH 7.0 (B) and E_p -pH plot in N₂-saturated 0.1 mmol·L⁻¹ catechol at Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC electrode (C)

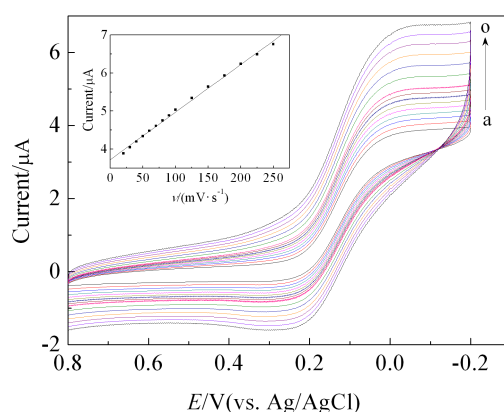


图10 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极在空气饱和 0.1 mmol·L⁻¹ 邻苯二酚 (PBS, pH 5.0) 溶液中扫描速率与峰电流的曲线

Fig. 10 CV curves of Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC electrode with different scan rates at a ~ o: 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200, 225 and 250 mV·s⁻¹ in air-saturated 0.1 mmol·L⁻¹ catechol (PBS, pH 5.0) solution

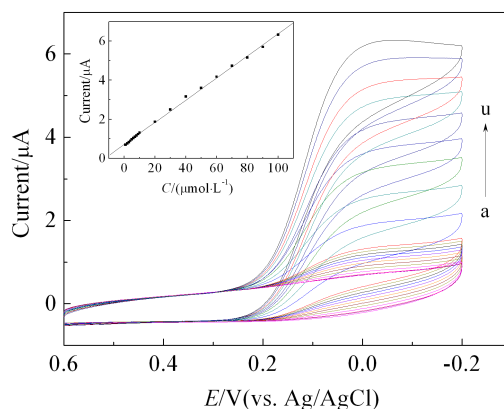


图11 Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC 电极在空气饱和 $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹ 邻苯二酚 (PBS, pH 5.0) 溶液中峰电流曲线

Fig. 11 CV curves of Pt-Au-CS-SiO₂-Lac/GC electrode in air-saturated solution with the concentrations of catechol varying from 8×10^{-7} to 1×10^{-4} mol·L⁻¹ (PBS, pH 5.0) (The inset shows the peak current as a function of catechol concentration)

101.0%), 该方法有良好的准确度。

3 结 论

用 Pt/Au 双金属纳米粒子和壳聚糖/二氧化硅

表 1 回收率实验结果
Tab. 1 Result of recovery test

Added value/($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Measured value/($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery/%	Average recovery/%
5.00	5.11	102.2	101.0
6.00	6.12	102.0	
7.00	7.10	101.4	
8.00	7.86	98.2	

溶胶-凝胶杂化材料包埋漆酶, 制备了新型的漆酶电极, 该电极的邻苯二酚电催化还原电流 i_p - v 呈线性关系, $i_p = 5.7255 + 0.0125 v$, 相关系数 $r = 0.9986$, 其峰电流与邻苯二酚浓度呈线性关系, $i_p (\mu\text{A}) = 0.7103 + 0.0567C (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 相关系数 $r = 0.9993$, 检出限 $7.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 有优良的稳定性与抗干扰性.

参考文献(References):

- [1] Zhang Y(章毅), Zeng G M(曾光明), Tang L(汤琳), et al. Catechol biosensor based on immobilizing laccase to modified core-shell magnetic nanoparticles supported on carbon paste electrode[J]. Environment Science(环境科学), 2007, 28(10): 2320-2325.
- [2] Liu Y, Qu X H, Guo H W, et al. Facile preparation of amperometric laccase biosensor with multifunction based on the matrix of carbon nanotubes-chitosan composite[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2006, 21(12): 2195-2201.
- [3] Li Y Y(李玉英), Yang Z Y(杨震宇). Research progress nature and application of laccase[J]. Jiangxi Science(江西科学), 2009, 27(5): 680-684.
- [4] Hu Q F(胡秋芬), Yang G Y(杨光宇), Huang Z J(黄章杰), et al. Determination of phenols by solid phase extraction and high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2002, 30(5): 560-563.
- [5] Bagheri H, Saber A, Mousavi S R. Immersed solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1046(1/2): 27-33.
- [6] Chen H(陈慧), Wang J C(王九春), Zhou M(周敏), et al. Determination of pyrocatechol in waters by means of flow-injection chemiluminescence[J]. Journal of Lanzhou University of Technology (兰州理工大学学报), 2010, 36(2): 52-55.
- [7] Tang Z X(唐振兴), Shi L E(石陆娥), Qian J Q(钱俊青). Study of adsorption mechanism of chitosan gel for protein[J]. Fine Chemicals(精细化工), 2004, 21(11): 833-836.
- [8] Klotzbach T, Watt M, Ansari Y, et al. Effects of hydrophobic modification of chitosan and nafion on transport properties, ion-exchange capacities, and enzyme immobilization[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 282 (1/2): 276-283.
- [9] Li W J, Yuan R, Chai Y Q, et al. Immobilization of horseradish peroxidase on chitosan/silica sol-gel hybrid membranes for the preparation of hydrogen peroxide biosensor[J]. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2008, 70(6): 830-837.
- [10] Tan X C(谭学才), Liang R P(梁汝萍), Li M(李荫), et al. An amperometric hydrogen peroxide biosensor based on chitosan/silica sol-gel composite films incorporating horseradish peroxidase[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2004, 23(6): 1-4.
- [11] Xu J Z(徐娇珍), Yang P(杨平), Hua N P(华南平), et al. Preparation and characterization of bimetallic Pt/Au nanoparticles[J]. Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2003, 15(6): 838-840.
- [12] Lu H X(卢海霞), Wu Z S(吴再生), Jin X Y(晋晓勇), et al. Novel electrochemical sensor based on seminet-work-type Au nanoparticles labeled horseradish peroxidase[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2009, 30(2): 263-267.
- [13] Zhang Y(张雁), Kang T F(康天放), Lu L P(鲁理平), et al. Self-assembled gold nanoparticles modified electrode for electrochemical detection nitrite[J]. Environmental

- Science(环境科学), 2011, 32(4): 1127-1132.
- [14] Zhang Y(张雁), Kang T F(康天放), Lu L P(鲁理平), et al. Electrochemical determination of nitrite using a gold nanoparticles/(3-aminopropyl)-trimethoxysilane modified sensor[J]. Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2009, 25(3): 253-256.
- [15] Zhou Y Y(周耀渝), Tang L(汤琳), Li Z(李贞), et al. Preparation of OMC-Au/L-lysine/Au modified glassy carbon electrode and the study on its detection response to hydroquinone and catechol[J]. Environmental Science (环境科学), 2013, 34(3): 1211-1217.
- [16] Jiang L Y(姜利英), Cai X X(蔡新霞), Liu H M(刘红敏), et al. A novel glucose biosensor based on thin-film gold electrode modified nanoparticles[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学研究简报), 2008, 36 (11): 1563-1566.
- [17] Sun S J(孙双姣), Jiang Z L(蒋治良). Preparation and characterization of gold nanoparticles and their application in biochemical analysis[J]. Precious Metals(贵金属), 2005, 26(30): 55-65.

Preparation of a New Laccase Biosensor Based on Bimetallic Pt/Au Particles and Chitosan/Silica Sol-Gel Hybrid Films for Determination of Catechol

LOU Tong-fang, QU Jian-ying*, XING Huan-huan, DU Xue-ping, DONG Ying
(Institute of Environmental and Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: A novel laccase (Lac) biosensor was fabricated successfully by means of entrapping Lac into bimetallic Pt/Au particles and chitosan/silica (CS-SiO₂) sol-gel hybrid films, and then applied to determine catechol (CC) concentration. The experiment results showed that the biosensor can electrocatalyze the reduction of CC, and the peak current increased linearly with the concentration of CC in the range of $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($r = 0.9993$) with a detection limit of $7.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ by cyclic voltammetric response. The biosensor exhibited good sensitivity, stability and reproducibility, with a broad linear range for potential applications.

Key words: laccase; chitosan/silica sol-gel; bimetallic Pt/Au particles; catechol