

# 羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料基传感器在抗坏血酸检测中的应用研究

周文翠,杨 静,朱仁霞,赵陈煜,雷 容,蔡玉荣

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

**摘 要:**羟基磷灰石纳米线具有比表面积大、吸附性强、生物相容性好的优点,利用石墨烯优异的导电性与羟基磷灰石复合制成纳米复合材料,该复合材料在电化学领域得到了越来越广泛的应用。利用水热法一步制备出羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料,并用该复合材料修饰的玻碳电极作为工作电极制造出抗坏血酸氧化酶传感器,该传感器对抗坏血酸的电化学性能结果表明:纳米复合材料修饰的工作电极对抗坏血酸有优异的电化学活性,峰值电流与抗坏血酸浓度呈现良好的线性关系;抗坏血酸氧化酶传感器灵敏度为  $1.5949 \times 10^{-2}$  A/mol,线性检测范围为  $3.90 \times 10^{-4} \sim 3.60 \times 10^{-2}$  mol/L ( $R^2=0.99845$ ),最低检测限为  $3.39 \times 10^{-6}$  mol/L ( $S/N=3$ )。实验结果表明该抗坏血酸氧化酶传感器具有灵敏度好,线性检测范围宽,最低检测限小的优点,在对抗坏血酸检测领域具有广泛的应用前景。

**关键词:**羟基磷灰石纳米线;还原氧化石墨烯;纳米金;抗坏血酸;生物传感器

**中图分类号:** TB33

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2018) 07-0416-07

## 0 引 言

生物传感器(Biosensor)是一种通过信号转换器将化学物质、热、光等信号转换成可以被接收的电信号,从而达到特定识别信号的仪器,它普遍被应用于生物物质的浓度检测<sup>[1]</sup>。与目前普遍应用的分析方法相比,如吸附溶出伏安法、高效液相色谱法和毛细管电泳法,生物传感器具有选择性高、灵敏度高、分析速度快、检测限低、价格低廉和可重复利用等特点<sup>[2]</sup>。随着科学技术的不断发展,酶生物传感器吸引越来越多学者的兴趣,对其的探索研究也进一步加深。酶生物传感器的工作电极因需要与酶结合,而具有小尺寸效应、大比表面积、生物相容性好的纳米材料可以固定更多的酶而不影响其活性,使得这类纳米材料在生物传感器中具有广阔的应用前景<sup>[3]</sup>。随着人们对纳米材料的探索越来越多,纳米材料在酶生物传感器领域中的应用也变得越来越重要<sup>[4]</sup>。

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)是脊椎动物骨骼和牙齿的主要无机组成成分,具有良好的生物活性,生物相容性,无毒、无害和无致癌作用<sup>[5-6]</sup>;较强的吸附性可以固定分子识别元件;大的比表面积,独特的多吸附位点,可为酶的固定提供较大的结合位点,因而广泛的应用在生物工程领域,近年来在生物传感器方面的应用也越来越普遍<sup>[7]</sup>。石墨烯(Graphene)是一种只有一个碳原子层厚度的准二维材料<sup>[8]</sup>,具有比表面积大、化学稳定性好和电化学性能优异的特点,是制作生物传感器的理想材料<sup>[9-10]</sup>,广泛应用于电化学研究领域。纳米金(Au nanoparticles, AuNPs)又称胶体金,除具有比表面积大、比表面反应活性高、有宏观量子隧道等纳米材料共有的性质外,还具有良好的亲水性能,能与多种生物大分子结合并保持其生物活性,因而被广泛应用于传感器的制备<sup>[11-12]</sup>。

抗坏血酸(Ascorbic acid)存在于大多数的生物

收稿日期:2017-11-17 网络出版日期:2018-03-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51372226);浙江省自然科学基金项目(LY16E020013)

作者简介:周文翠(1991-),女,山东东营人,硕士研究生,主要从事生物医用材料和生物传感器方面的研究。

通信作者:蔡玉荣,E-mail:Caiyr@zstu.edu.cn

体内,是一种由生物体正常代谢产生的维生素<sup>[13]</sup>。抗坏血酸浓度在生物体内处于一定的浓度范围,浓度过高或过低都会导致人体疾病的产生,最为常见的就是维生素C缺乏导致的坏血病<sup>[14]</sup>。目前常见的抗坏血酸的检测方法有比色法、紫外分光光度法和高效液相色谱法<sup>[15-17]</sup>等,但这些方法都存在许多缺点,如分光光度法易受外界干扰的影响,色谱法设备昂贵、操作复杂,因此,酶生物传感器法凭借其操作简单、灵敏度高、酶促反应专一等优点成为众多专家学者努力的目标<sup>[18]</sup>。本文利用水热法制备出羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料,利用该复合材料作为工作电极制备抗坏血酸生物传感器测定抗坏血酸浓度。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与仪器

氯化钙(分析纯)、磷酸二氢钠(分析纯)、磷酸氢二钠(分析纯)购自杭州米克化工仪器有限公司,氯金酸(1 g)购自国药集团化学试剂有限公司,抗坏血酸氧化酶(400 units/mg)购自Sigma公司,L-抗坏血酸(25 g)购自中国试剂网。

电化学实验在CHI660D电化学工作站(上海辰华)进行,电化学实验采用三电极系统,复合材料修饰的玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂网电极为对电极。

### 1.2 胶体金的制备

在500 mL带有冷凝装置的圆底烧瓶中加入250 mL的浓度为1.0 mmol/L的氯金酸溶液,在温度为120 ℃的水浴锅中加热至沸腾状态,过程中不断伴随磁力搅拌,并迅速将浓度为38.8 mmol/L的柠檬酸钠溶液25 mL倒入三口圆底烧瓶中,持续加热并搅拌10 min,过程中溶液颜色由明黄色转为深紫红色,停止加热继续搅拌15 min至溶液冷却到室温后,用孔径为0.8 μm的过滤膜过滤,得到的滤液即为胶体金<sup>[19]</sup>。

### 1.3 羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料的制备

取60 mmol/L的磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )溶液和100 mmol/L的氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )溶液各30 mL,在15 ℃条件下预冷1 h后迅速混合,在搅拌状态下加入5 mL浓度为4 mg/ml的氧化石墨烯溶液和5 mL上述制备的胶体金溶液,用1 M的盐酸快速调节pH值至4.5,继续在15 ℃下静置1 h。然后倒入100 mL的带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在140 ℃下反

应12 h,反应完成后冷却至室温,抽滤,在60 ℃下烘干<sup>[20]</sup>,即得到黑色的羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide, RGO)/纳米金复合材料。

### 1.4 修饰电极的制备

分别用直径为0.50 μm和0.05 μm的氧化铝粉末,在麂皮上打磨玻碳电极(Glassy carbon electrode, GCE)至表面光滑形成镜面,用去离子水将电极上残留的氧化铝粉末冲洗干净,然后按顺序将该GCE放入去离子水、无水乙醇和去离子水中超声清洗10 min,并在1.0 mol/L的硫酸溶液中用循环伏安扫描法活化20圈,活化范围为-1.0~1.0 V,接着在0.2 mol/L的铁氰化钾溶液中扫描检测峰电位差,最后用去离子水冲洗备用<sup>[21]</sup>。

将上述制备的羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料粉末100 mg,加入2 mL的PBS中,制成浓度为50 mg/mL的溶液并超声1 min,用10 μL的移液枪移取该溶液滴涂在处理好的玻碳电极表面,在60 ℃的条件下烘干,反复重复三次后,再用5 μL的移液枪移取5 μL复合材料滴加在玻碳电极表面,烘干。称取2 mg的抗坏血酸氧化酶,溶解在20 μL的PBS溶液中,配置成浓度为40 units/μL的抗坏血酸氧化酶溶液,取12 μL的酶溶液,按上述方法滴涂到处理好的玻碳电极表面,烘干,待用<sup>[22]</sup>。

### 1.5 实验方法

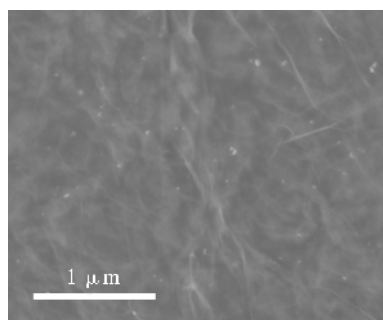
电化学实验采用三电极系统:抗坏血酸氧化酶和复合材料修饰的玻碳电极为工作电极,铂网电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极<sup>[23]</sup>。以磷酸氢二钠和磷酸二氢钠为原料配置成的0.1 mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS)为底液,通入并保持氮气,在室温下进行实验。

## 2 结果与讨论

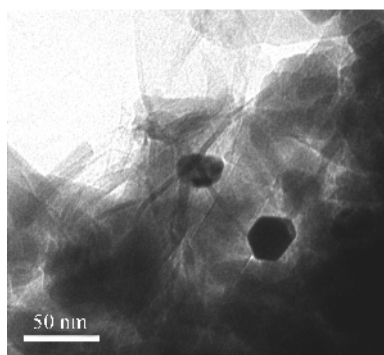
### 2.1 电极修饰材料的形貌表征

为了研究在温度为15 ℃、反应时间12 h和pH值为4.5的条件下利用水热法制备出的电极修饰材料羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料的结构和形貌,对该复合电极材料进行扫描电镜(SEM)分析和透射电镜(TEM)分析,结果如图1所示。由图1(a)可以看出该复合膜材料表面平整,表明羟基磷灰石纳米线与氧化还原石墨烯很好的复合在一起,同时纳米金颗粒均匀的散落在复合材料表面。图1(b)显示羟基磷灰石纳米线交叉的穿插在氧化还原石墨烯薄膜中间,并且纳米金颗粒没有

出现团聚现象。综上所述,羟基磷灰石纳米线、还原氧化石墨烯和纳米金颗粒均匀的复合在一起。



(a)扫描电镜图



(b)透射电镜图

图1 羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料的电镜照片

## 2.2 不同材料修饰的玻碳电极对抗坏血酸的响应

为了考察复合材料中每种材料的作用,本实验将羟基磷灰石纳米线、羟基磷灰石纳米线/纳米金、羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯、羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金四种材料修饰的工作电极以及裸玻碳电极,分别对浓度为 0.2 mmol/L 的抗坏血酸溶液利用循环伏安法进行了检测,结果如图 2 所示。实验结果表明:HAP/AuNPs/RGO 材料修饰的玻碳电极对相同浓度的抗坏血酸具有最大的电化学响应,HAP/RGO 对抗坏血酸的响应能力明显低于 HAP/AuNPs,但高于 GCE、HAP/AuNPs 和 HAP,这是由于 RGO 具有很强的导电性能,RGO 修饰的电极可以快速并且灵敏的对抗坏血酸作出电化学响应,而 AuNPs 除了具有较高的导电性能外还具有较好的电催化活性,所以使得 HAP/AuNPs/RGO 的性能要优于 HAP/RGO;HAP/AuNPs 和 HAP 两种材料对抗坏血酸的响应性与裸玻碳电极 GCE 几乎一样,甚至低于 GCE,这是由于 HAP 的导电性能差,使得其与裸玻碳电极相比对抗坏血酸的响应能力降低,由图 2 中可以看出 HAP 的响应能力最低也证明了这一点。因此,本实验选择 HAP/AuNPs/RGO 作为最优的电极修饰材料。

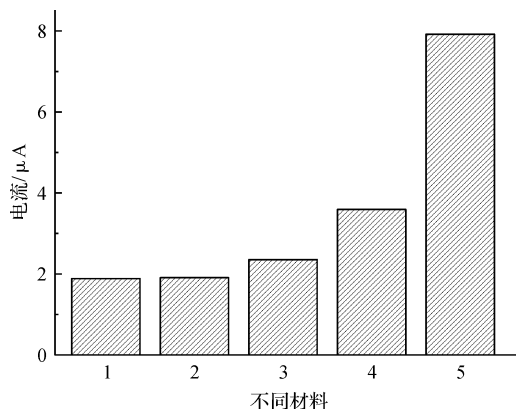


图2 五种不同材料修饰电极对浓度为 0.2 mmol/L 抗坏血酸的电化学响应

## 2.3 材料负载量对电化学性能的影响

为了考察工作电极表面修饰纳米材料的负载量与响应电流之间的关系,本实验在扫描范围、扫描速率、温度等条件不变的情况下仅仅改变纳米复合材料的负载量,通过循环伏安扫描法得出对应的峰值响应电流,实验结果如图 3 所示。结果表明:随着材料负载量的增加,响应电流也随之变大,但当材料负载量到达 35  $\mu\text{L}$  时响应电流达到最大值,继续增加材料负载量响应电流反而减小,其原因可能是当材料过多时玻碳电极上形成过厚的复合材料膜,将该电极插入底物溶液中时容易造成材料脱落的现象,从而使实际电极负载量减小。

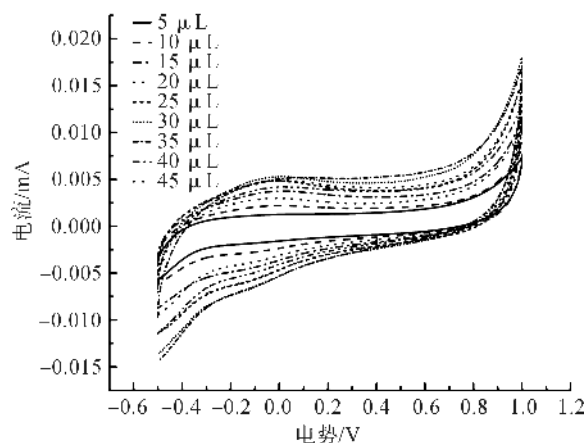


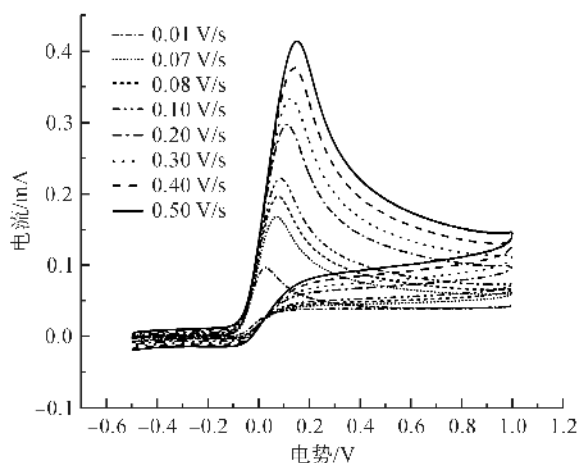
图3 材料负载量与电流响应关系图

## 2.4 扫描速率对峰值电流响应性的影响

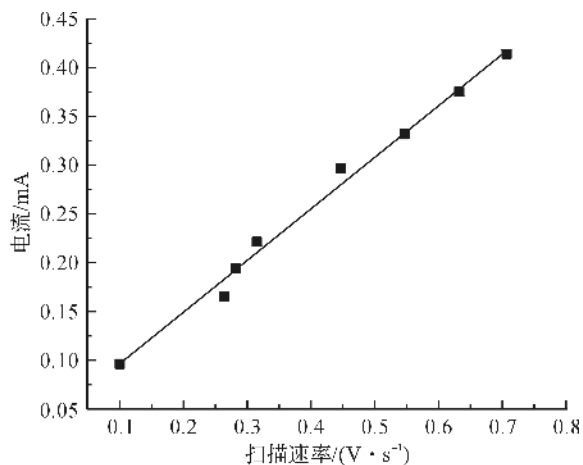
在材料负载量、抗坏血酸浓度、扫描范围等条件不变的情况下改变扫描速率从而考察扫描速率对峰值电流的影响,结果如图 4 所示。图 4(a)即为在八个不同扫描速率下修饰工作电极对抗坏血酸电流响应性的 CV 图,由图可知随着扫描速率的增大修饰电极的电流响应也随之增大,抗坏血酸的峰电位向

右略有偏移但基本保持不变。图4(b)为峰电流与扫描速率线性相关图,由图可知:峰值电流与扫描速

率的平方根成线性关系,其回归方程为  $y = 5.304 \times 10^{-4}x + 4.317 \times 10^{-5}$ ,线性相关度  $R^2$  为 0.991。



(a) 修饰电极在8种不同的扫描速率下对浓度为0.01 mol/L的抗坏血酸溶液的CV图



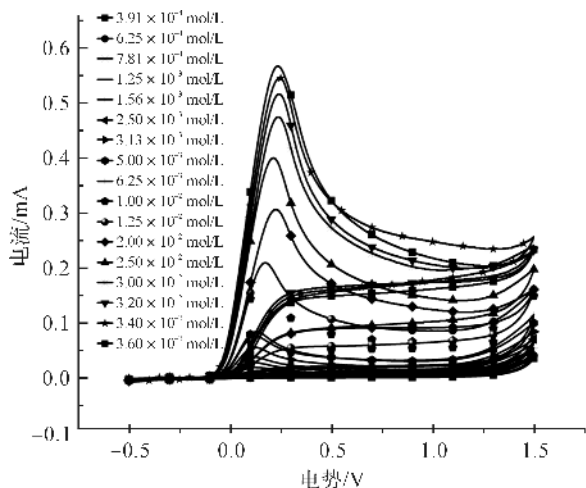
(b) 峰值电流与扫描速率的关系曲线

图4 扫描速率对峰值电流响应性影响

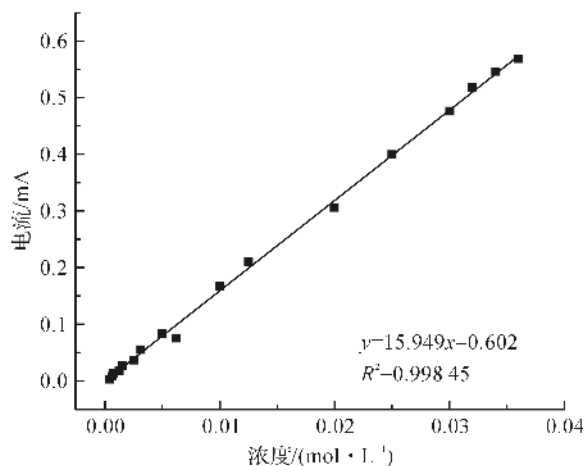
## 2.5 抗坏血酸生物传感器的电化学响应

为了考察该抗坏血酸氧化酶生物传感器对抗坏血酸的响应性能,本实验记录在浓度范围为  $3.90 \times 10^{-4} \sim 3.60 \times 10^{-2}$  mol/L 的抗坏血酸溶液中以羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金颗粒/抗坏血酸氧化酶修饰的玻碳电极为工作电极的抗坏血酸氧化酶生物传感器对抗坏血酸的电流响应 CV 图(图5所示)。图5(a)中考察传感器对17个不同浓度梯度的抗坏血酸溶液的电化学响应,结果表明随着抗坏血酸溶液浓度的增大,峰值电流也在不断增大,并且呈现线性相关(图5(b)),抗坏血酸浓度与响应电流

的相关性可达  $R^2 = 0.9985$ ,由图5(b)可以得出该抗坏血酸氧化酶传感器的检出限为  $3.39 \times 10^{-6}$  mol/L ( $S/N=3$ ),灵敏度为  $1.5949 \times 10^{-2}$  A/molL。与目前已报道的抗坏血酸传感器相比该抗坏血酸酶传感器具有较高的灵敏度、较大的线性检测范围和较低的检出限(表1),从表1可以明显的看出羟基磷灰石/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料作为电极修饰材料具有较大的线性检测范围,范围上限可达  $3.60 \times 10^{-2}$  mol/L,明显高于鸡蛋膜/壳聚糖、聚临苯二胺和纳米氧化铁三种材料;检出限也显著低于 L-精氨酸和鸡蛋膜/壳聚糖。



(a) 抗坏血酸氧化酶传感器对17个不同浓度的抗坏血酸溶液的CV图



(b) 峰值电流与抗坏血酸溶液浓度的关系图

图5 响应电流与底物浓度的关系图

表1 各抗坏血酸传感器的性能参数

材料	线性检测范围 $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限 $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	参考文献
L-精氨酸	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	$6.71 \times 10^{-6}$	[24]
鸡蛋膜/壳聚糖	$2.0 \times 10^{-5} \sim 8.2 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{-5}$	[25]
聚邻苯二胺	$2.5 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-8}$	[15]
纳米氧化铁	$1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	$8.9 \times 10^{-7}$	[16]
羟基磷灰石/还原氧化石墨烯/纳米金	$3.90 \times 10^{-4} \sim 3.60 \times 10^{-2}$	$3.39 \times 10^{-6}$	本文

## 2.6 干扰物质对响应性的影响

通常破坏抗坏血酸的安培检测的原因是可能存在干扰物柠檬酸钠、葡萄糖、蔗糖和尿酸,所以为了考察该抗坏血酸氧化酶生物传感器的抗干扰性能,本实验考察了柠檬酸钠、葡萄糖、蔗糖、尿酸在该生物传感器对抗坏血酸检测过程中的干扰作用。本实验利用电流时间法往 PBS 溶液中按下列顺序依次加入抗坏血酸(2.50 mmol/L)、柠檬酸钠(0.20 mmol/L)、葡萄糖(5.00 mmol/L)、蔗糖(0.10 mmol/L)、尿酸(0.20 mmol/L)和抗坏血酸(6.25 mmol/L)记录安培  $i-t$  曲线,结果如图 6 所示。在第一次加入抗坏血酸时产生了非常明显的电流响应,而随后柠檬酸钠、葡萄糖、蔗糖、尿酸的添加并没有引起明显的电流响应,只有尿酸存在轻微的电位波动,但这种电流波动与抗坏血酸的电流响应相比并不明显,最后添加的抗坏血酸又引起非常明显的电流响应。实验结果表明,这些干扰物质并未对抗坏血酸产生明显的干扰响应,因此该传感器可以在干扰物质存在的情况下较好选择性地检测抗坏血酸。

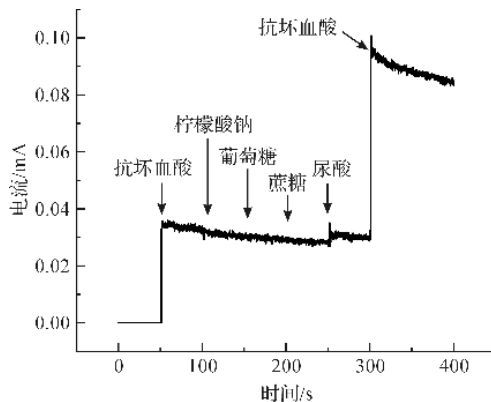


图6 干扰物质对抗坏血酸干扰的电流响应的影响

## 2.7 抗坏血酸氧化酶生物传感器的重现性和稳定性实验

在最佳制备和实验条件下进行重现性实验:用所制备的抗坏血酸氧化酶传感器对浓度为  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L 的抗坏血酸标准溶液进行 6 次平行测定,所测结果如表 2 所示,实验结果表明所测标准偏差为 3.9% ( $RSD < 4\%$ ),实验证明该抗坏血酸氧化酶生物传感器具有优异的重现性。

表2 抗坏血酸酶生物传感器对抗坏血酸的重现性实验

试验次数	1	2	3	4	5	6	RSD
峰值电流	$1.05 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$9.99 \times 10^{-5}$	$9.35 \times 10^{-5}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-5}$	3.9%

为了考察该传感器的稳定性,在各项实验参数不变的条件下将羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金颗粒/抗坏血酸氧化酶修饰的玻碳电极插入浓度为  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L 的抗坏血酸溶液中循环扫描 10 圈,结果如图 7 所示。结果表明,第一圈与第二圈的峰值响应电流之间存在轻微差异,但从第二圈开始达到一个稳定的状态,随着扫描圈数的增加电流响应信号有轻微减弱现象,但仍在标准范围之内。这表明该生物传感器具有良好的稳定性。

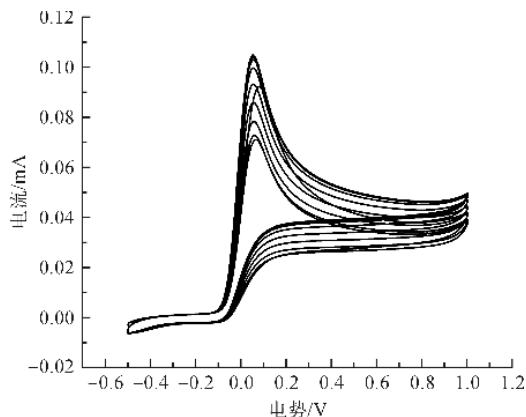


图7 连续循环扫描 10 圈后的 CV 图

### 3 结 论

利用水热反应法一步制备出羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料,利用该复合材料修饰玻碳电极后负载抗坏血酸酶膜作为工作电极,建立一种新颖的抗坏血酸氧化酶传感器,该抗坏血酸氧化酶生物传感器的灵敏度为  $1.5949 \times 10^{-2}$  A/molL,线性检测范围为  $3.90 \times 10^{-4} \sim 3.60 \times 10^{-2}$  mol/L,最低检测限为  $3.39 \times 10^{-6}$  mol/L,与已经报道过的抗坏血酸氧化酶生物传感器相比,该传感器具有更好的灵敏度,更大的线性检测范围,更低的检出限。同时,对该抗坏血酸酶生物传感器做了抗干扰性实验和重复性等试验,实验表明该传感器具有优异的抗干扰性能和良好的稳定性,表明该方法有望实际应用于对抗坏血酸的检测。

### 参考文献:

- [1] 郭萌萌,孙晓杰,卢立娜,等. 电化学生物传感器在藻毒素检测中的应用及发展前景[J]. 中国渔业质量与标准, 2015,5(3):47-53.
- [2] 薛丽,陈少华,钟国华. 电化学生物传感器在农药残留检测中的应用[J]. 广东化工, 2016,43(14):70-72.
- [3] 陈钰,刘仲明,王捷. 纳米材料在生物传感器中的应用[J]. 医疗卫生装备, 2009,30(6):31-33.
- [4] 徐芬,张佳鸣,孙立贤,等. L-抗坏血酸在锂-对苯二甲酸修饰电极上的电化学行为及其测定[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2013,36(1):76-82.
- [5] 崔真真. 羟基磷灰石复合材料的制备与性能研究[D]. 上海:东华大学, 2016.
- [6] Jun W, Lin L, Cai Y R, et al. Recent advances of calcium phosphate nanoparticles for controlled drug delivery[J]. Mini Reviews in Medicinal Chemistry, 2013,13(10):1501-1507.
- [7] Wang S, Lei Y, Zhang Y, et al. Hydroxyapatite nanoarray-based cyanide biosensor[J]. Analytical Biochemistry, 2010,398(2):191-197.
- [8] 刘春燕,李慧民,李东波. 基于分子动力学的多晶石墨烯拉伸力学性能的应变率相关性[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2017,49(4):604-610.
- [9] Teymourian H, Salimi A, Firoozi S, et al. One-pot hydrothermal synthesis of zirconium dioxide nanoparticles decorated reduced graphene oxide composite as high performance electrochemical sensing and biosensing platform[J]. Electrochimica Acta, 2014,143(10):196-206.
- [10] Ghanbari K, Moloudi M. Flower-like ZnO decorated polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposites for simultaneous determination of dopamine and uric acid[J]. Analytical Biochemistry, 2016,512:91-102.
- [11] 蒋颖,李春梅,刘婷,等. 碳纳米管纳米金自组装过氧化氢酶生物传感器研究[J]. 成都师范学院学报, 2017,5(1):106-110.
- [12] He C, Xie M, Hong F, et al. A Highly sensitive glucose biosensor based on gold nanoparticles/bovine serum albumin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> biocomposite nanoparticles[J]. Electrochimica Acta, 2016,222(20):1709-1715.
- [13] 金利通,赵桂珠,方禹之. 聚邻苯二胺修饰电极抗坏血酸氧化酶生物传感器的研究[J]. 高等学校化学学报, 1994,15(2):189-192.
- [14] 张石革,程建娥. 维生素 C(抗坏血酸)缺乏症(坏血病)与补充维生素 C[J]. 中国药房, 2003,14(4):255-256.
- [15] Ensafi A A, Karimi M H. Modified multiwall carbon nanotubes paste electrode as a sensor for simultaneous determination of 6-thioguanine and folic acid using ferrocenedicarboxylic acid as a mediator[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010,640(1):75-83.
- [16] Hall M B. Determination of starch, including maltooligosaccharides, in animal feeds: Comparison of methods and a method recommended for AOAC collaborative study[J]. Journal of AOAC International, 2008,92(1):42-49.
- [17] Tang B, Wang Y, Du M, et al. Catalytic spectrophotometric determination of ascorbic acid in tea drink with 1, 5-bis(p-hydroxybenzaldehyde) thiocarbohydrazone as the substrate for horseradish peroxidase[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003,51(15):4198-4201.
- [18] 吴峰,欧阳跃军,杨欣,等. 碳纳米管-辣根过氧化氢酶-聚氨基苯硼酸复合物制备过氧化氢生物传感器[J]. 怀化学院学报, 2015,34(5):36-40.
- [19] 宋宏新,符海英,薛海燕,等. 两种胶体金制备方法的比较研究[J]. 河南工业大学学报, 2012,33(1):53-56.
- [20] Li R J, Cai Y R, Yang Y, et al. Dimensionally and morphologically controlled growth of calcium phosphate crystals by an organic-free hydrothermal process[J]. Ceramics International, 2016,42(15):17387-17397.
- [21] Li X, Li J, Liu Y, et al. A sensitive electrochemical immunosensor for prion detection based on poly-β-cyclodextrin/gold nanoparticles/glassy carbon electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017,250(1):1-7.
- [22] 刘艳,牛卫芬. 基于石墨烯-壳聚糖-辣根过氧化物酶的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生物传感器的研制[J]. 分析实验室, 2012,31(8):79-82.
- [23] 张翠忠,连欢,黄海峰,等. 一种基于 SWNTs/Nafion/CuNPs 纳米复合材料的经济易制备型非酶尿酸传感器

- [J]. 分析测试学报, 2016, 35(7): 888-892.
- [24] 张东霞, 黑莎莎, 张永明. 基于聚 L-精氨酸修饰玻碳电极的抗坏血酸电化学传感器的研究[J]. 现代化工, 2015, 35(8): 187-189.
- [25] 刘文娟, 崔森, 刘巧玲, 等. 基于酶固定的新型抗坏血酸传感器的研究[J]. 化学传感器, 2011, 31(4): 48-52.
- [26] 刘芳, 郭志慧, 郑行望. 纳米氧化铁修饰电位型抗坏血酸传感器的研制[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 311-313.

## Potential of ascorbic acid sensitive sensor fabricated using hydroxyapatite nanowire/reduced graphene oxide/gold nanoparticle

ZHOU Wencui, YANG Jing, ZHU Renxia, ZHAO Chenyu, LEI Rong, CAI Yurong

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Hydroxyapatite nanowires have the advantages of large specific surface area, strong adsorbability and good biocompatibility. Graphene have the advantages of excellent electrical conductivity, so the nanocomposite made by the two materials has been used in electrochemical field widely. In this study, a ternary nanocomposite consisting of gold nanoparticles (AuNPs), hydroxyapatite (HAP) nanowires, and reduced graphene oxide (rGO) is synthesized by a simple one-step hydrothermal method, which is used to modify glassy carbon electrode (GCE) for detecting ascorbic acid. Experimental results show that the GCE modified by the nanocomposites have superior electrocatalytic activities for ascorbic acid. The peak current intensities HAP-rGO/AuNPs sensing system linearly increase as the ascorbic acid concentration increases substantially at a range of  $3.90 \times 10^{-4}$  to  $3.60 \times 10^{-2}$  mol/L ( $R^2=0.99845$ ), with a analytical sensitivity of  $1.5949 \times 10^{-2}$  A/mol and detection limit of  $3.39 \times 10^{-6}$  mol/L ( $S/N=3$ ). The experimental results show that this ascorbate oxidase sensor has the advantages of good sensitivity, wide linear detection range and low detection limit and it has broad application prospects in the field of detecting ascorbic acid.

**Key words:** hydroxyapatite; reduced graphene oxide; gold nanoparticles; nanocomposites; ascorbic acid; biosensor

(责任编辑: 廖乾生)