

# 基于碳纳米管的化学修饰电极及电化学生物传感器的研究进展

麦智彬<sup>1</sup>, 谭学才<sup>1,2</sup>, 邹小勇<sup>1</sup>

(1. 中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275

2. 广西民族学院 化学与生态工程学院, 广西 南宁 530006)

**摘要:** 综述了碳纳米管的结构、合成、纯化、功能化、分散及基于碳纳米管的化学修饰电极和电化学生物传感器的研究进展。

**关键词:** 碳纳米管; 化学修饰电极; 电化学生物传感器; 评述

**中图分类号:** O657.15; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2006)03-0120-06

## Progresses of the Chemical Modified Electrodes and Electrochemical Biosensors Based on Carbon Nanotubes

MAI Zhi-bin<sup>1</sup>, TAN Xue-cai<sup>1,2</sup>, ZOU Xiao-yong<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China 2. College of Chemistry & Ecological Engineering Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

**Abstract** This paper gives a summ arization on the structure, synthesis, purification, function lization and dispersion of carbon nanotubes. Progresses of the studies on the chemical modified electrodes and electrochemical biosensors based on carbon nanotubes are reviewed.

**Key words** Carbon nanotubes; Chemical modified electrodes; Electrochemical biosensor; Review

化学修饰电极和以此为基础的电化学生物传感器是现代分析化学的重要研究方向之一<sup>[1-3]</sup>, 已广泛应用于化学、生命科学、医学、环境、食品和军事等领域的分析检测和机理研究<sup>[4]</sup>。修饰及固定化材料和敏感膜的构建方法是研制性能优良的修饰电极和生物传感器的关键。近年来, 本课题组将纳米材料(如纳米金、碳纳米管等)、有机无机杂化材料结合自组装技术和溶胶-凝胶技术等用于生物传感器的研究中<sup>[5-6]</sup>。本文在本课题组近期开展碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)在电化学生物传感器方面研究的基础上, 对其在修饰电极和生物传感器中的应用进行了综述。

### 1 CNTs的分类、制备及纯化

自从 1991 年 Iijima 发现 CNTs 以来<sup>[7]</sup>, CNTs 便由于其独特的理化性质如导体和半导体性质、极高的机械强度、良好的吸附能力、较大的比表面积和长径比、较多的催化位点等而备受科学家们的关注。从结构上来说, CNTs 可以分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)。目前, CNTs 的制备方法主要包括: 电弧放电法、激光蒸发法、化学气相沉积。电弧放电法指在惰性气体和高温氛围内及金属颗粒催化剂存在下, 两根相距很短的石墨电极在强电流作用下放电, 消耗阳极, 在阴极表面生成 CNTs; 激光蒸发法是指在高温下, 通过激光刻蚀包裹有金属催化剂的石墨层, 产生的碳原子通过重排生成 CNTs; 化学气相沉积法是指 CO、烷烃等含碳原子源在金属催化剂的存在下, 通过高温分解成碳原子, 然后再沉积生成 CNTs。

由于 CNTs 的生长过程非常复杂, 粗产品中往往包含有无定型碳、金属催化剂、富勒烯等杂质。这些杂质的存在使 CNTs 在分析化学中的应用受到很大限制, 所以使用前必须对其进行纯化处理。常用的纯化方法包括湿法回流氧化法和干法氧化法。湿法回流氧化法一般以强氧化性酸对 CNTs 进行回流处理, 以除去金属催化剂颗粒及氧化除去无定型碳。最常见的方法是利用混酸(浓硫酸与浓硝酸的体积比为 3:1)对 CNTs 回流。近年来有关 CNTs 纯化的文献报道主要集中在湿法和干法氧化的联用。例如

收稿日期: 2005-05-06 修回日期: 2005-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20475068); 广西壮族自治区自然科学基金资助项目(0342018)

作者简介: 麦智彬(1982-), 男, 广东中山人, 硕士研究生; 邹小勇, 联系人, Tel: 020-88245973, E-mail: ceszx@zsu.edu.cn

Hou 等<sup>[8]</sup>将湿法和干法结合对 MWNTs 进行纯化处理, 超声分散后的 MWNTs 粗产品加热后分散在 90 °C 溴水中回流 3 h, 然后再在 520 °C 空气氛围内加热 45 min, 再用稀盐酸除去剩下的金属颗粒, 得到纯的 MWNTs, 并对纯化后的 MWNTs 用 TEM、TGA、XRD 进行了表征。Jeong 等<sup>[9]</sup>利用 H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub> 结合盐酸纯化 SWNTs, 粗产品在 3 mol/L 盐酸中回流 24 h, 重复 3 次后进行过滤, 产物用二次水彻底冲洗后在 150 °C 下干燥 24 h, 然后在 500 °C H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub> 混合气体中氧化 1 h 以除去无定型碳和其它纳米粒子。氧化后的 SWNTs 再利用 3 mol/L 盐酸除去可能存在的金属颗粒, 然后再在 150 °C 下干燥 24 h, 所得 SWNTs 的纯度大于 95%, 回收率为 20%~50%。

## 2 CNTs 的功能化及分散

### 2.1 CNTs 的功能化

CNTs 的功能化对其在修饰电极及生物传感器的应用具有重要意义。CNTs 的氧化常用于传感器制作过程中 CNTs 的预处理。氧化后的 CNTs 能产生大量的羟基和羧基, 这些亲水基团的存在有利于酶活性的保存并能够提供适合生物体反应的微环境。另外, 羧基化后的 CNTs 还可以通过衍生化反应构造其它的官能团。例如 Hazan i 等<sup>[10]</sup>通过碳化二亚胺的酰胺化作用, 将特定序列的 DNA 连接在 SWNTs 上, 荧光图像结果表明 SWNTs 可以选择性地与双链互补 DNA 进行杂交, 而非互补 DNA 序列则通过不明确的作用相互结合, 所得 SWNTs 在水中具有良好的溶解性。Prmper 等<sup>[11]</sup>将羧基化的 SWNTs 通过氯化亚砷转变为酰氯, 然后与氨基葡萄糖作用生成水溶性的 SWNTs, 功能化后的 SWNTs 的质量浓度范围为 0.1~0.3 g/L, 其溶解性受到温度的影响。除了酰胺化外, CNTs 的羧基还可以发生酯化反应。Fu 等<sup>[12]</sup>利用酯化反应将两种含羟基的化合物接到 CNTs 上, 修饰了 CNTs, 同时利用酯化反应是可逆过程的特点, 通过控制水解条件, 将已经溶解在溶剂中的 CNTs 进行回收, 并对其过程用 UV-Vis、TGA、SEM 等手段进行表征。

### 2.2 CNTs 的分散

CNTs 的均匀分散对其应用具有重要意义, 目前报道的分散方法主要有 3 种: ① 通过在 CNTs 上修饰亲水基团增加它们在水溶液中的溶解性。湿法羧基化是目前通用的方法, Peng 等<sup>[13]</sup>利用 SWNTs 与丁二酸进行反应, 得到羧基化的 SWNTs, 产物与二氯亚砷反应生成酰氯后再与双胺基终端化合物缩合生成以胺基为端基的 SWNTs, 功能化后的 SWNTs 在水和乙醇中的溶解度均有所改善。② 通过表面活性剂对 CNTs 进行分散。Islam 等<sup>[14]</sup>利用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 对 SWNTs 的分散体系进行了研究。实验结果表明, 该方法分散的 SWNTs 溶液质量浓度高达 20 mg/mL, 单根 CNTs 的比率为 (63±5)%。③ 利用高分子聚合物或生物大分子对 CNTs 进行分散。如 Zhang 等<sup>[15]</sup>利用 0.5% 的壳聚糖可以均匀地分散 0.5~3.0 mg/mL CNTs, 分散后的 CNTs 包埋葡萄糖脱氢酶在 NADH 的存在下对葡萄糖的含量进行了测定, 响应时间小于 5 s, 同时由于壳聚糖具有良好的成膜能力和生物相容性, 所得到的传感器具有良好的稳定性和抗干扰能力。Wang 等<sup>[16]</sup>利用 Nafion 分散 CNTs 制作安培传感器, 并考察了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和葡萄糖在该传感器上的响应情况。Zheng 等<sup>[17]</sup>报道了利用 ssDNA 辅助分散 CNTs, ssDNA 通过  $\pi-\pi$  堆叠作用缠绕在 CNTs 周围, CNTs 和 ssDNA 的结合阻碍了 CNTs 之间的团聚。

随着上述技术的成熟, CNTs 在化学修饰电极及生物传感器的应用研究已被广泛开展。目前有关 CNTs 在分析化学、化学修饰电极、生物传感器及生物分子功能化等方面的应用见综述文献 [18-28]。

## 3 CNTs 在化学修饰电极方面的应用

由于 CNTs 具有良好的导电性、催化活性和较大的比表面积, 尤其对过电位的大幅降低及对部分氧化还原蛋白质的直接电子转移现象, 因此被广泛用于修饰电极的研究, 如表 1~3 所示。Wu 等<sup>[31]</sup>利用 CNTs 修饰电极在没有汞存在的情况下用阳极溶出伏安法对 Cd<sup>2+</sup> 及 Pb<sup>2+</sup> 同时进行了测定, 分别在 -880 和 -620 mV 处得到两个区分良好的峰, 检出限分别为  $6.0 \times 10^{-9}$  和  $4.0 \times 10^{-9}$  mol/L; Salimi 等<sup>[43]</sup>利用 CNTs 修饰玻碳电极对吗啡进行了测定, 与裸电极相比, 修饰电极产生了 100 mV 的电位降, 且灵敏度比裸电极提高 10 倍; 细胞色素 C 由于受到蛋白质外层的包围, 在裸电极上的响应非常微弱, Wang 等<sup>[58]</sup>报道了细胞色素 C 在活化后的 SWNTs 修饰电极上有良好的响应, 线性范围为  $3.0 \times 10^{-5} \sim 7.0 \times$

$10^{-4}$  mol/L, 检出限达到  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L。CNTs同时可以对部分氧化还原蛋白的活性中心产生直接电子转移现象。Cai等<sup>[53]</sup>和Zhao等<sup>[54]</sup>分别报道了血红蛋白和肌红蛋白在CNTs修饰电极表面的直接电子转移现象。直接电子转移使得这两种蛋白所修饰的电极对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和NO具有明显的催化作用。产生这种现象的原因一方面是因为CNTs的表面缺陷导致了较高的表面活性, 有利于酶和碳管之间的电子传递, 另一方面是由于CNTs起到分子导线的作用, 将电子传递到酶的氧化还原活性中心所致。

除了用于定量分析外, CNTs修饰电极还被用于研究分子之间的电化学反应。例如Guo等<sup>[60]</sup>报道了小牛胸腺DNA结合的CNTs修饰电极在铁氰化钾探针中的电化学反应, 并用阻抗分析研究了DNA与溴乙胺之间的相互作用。另外Wang等<sup>[61]</sup>还报道了DNA在SWNTs修饰电极上的电化学反应。

表 1 碳纳米管化学修饰电极在无机小分子分析中的应用

Table 1 The applications of the CNTs modified electrodes in the analysis of inorganic molecules

分析对象	基底电极 碳纳米管 种类 + 分散剂	底液	检出限 c/(mol L <sup>-1</sup> )	参考文献
Hg <sup>2+</sup>	GC/MWNTs+ DHP	0.1 mol/L HCl + 0.02 mol/L KI	$2.0 \times 10^{-10}$	[29]
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Pt微电极 MWNTs Os(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	0.05 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.0 \times 10^{-7}$	[30]
NO	GC/MWNTs+ Acetone	0.1 mol/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - NaOH (pH 7.0)	$8.0 \times 10^{-8}$	[31]
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	GC/CNTs+ H <sub>2</sub> O	0.05 mol/L NH <sub>4</sub> Cl - 0.1 mol/L HCl (pH 1.3)	$5.0 \times 10^{-7}$	[32]
H <sub>2</sub> S	CFE/CNTs+ DMF	PBS (pH 7.4)	$3.0 \times 10^{-7}$	[33]
Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	GC/MWNTs+ DHP	NaAc - HAc + 0.02 mol/L KI (pH 4.5)	Cd <sup>2+</sup> : $6.0 \times 10^{-9}$ ; Pb <sup>2+</sup> : $4.0 \times 10^{-9}$	[34]
CO	Pt微电极 MWNTs	0.5 mol/L HCl	$0.6 \mu\text{g/mL}$	[35]

CFE: carbon fiber electrode(碳纤维电极); DHP: dhexadecyl hydrogen phosphate(双十六烷基磷酸); CoMPP: cobalt porphyrin(钴卟啉)

表 2 碳纳米管化学修饰电极在有机小分子分析中的应用

Table 2 The applications of CNTs modified electrodes in the analysis of small organic molecules

分析对象	基底电极 碳纳米管 种类 + 分散剂	底液	检出限 c/(mol L <sup>-1</sup> )	参考文献
去甲肾上腺素	PGE/MWNTs+ $\beta$ -cyclodextrin	PBS (pH 6.0)	$5.0 \times 10^{-7}$	[36]
肾上腺素	BPPG/MWNTs	PBS (pH 7.0)	$2.0 \times 10^{-8}$	[37]
尿酸	PGE/SWNTs+ $\beta$ -cyclodextrin	HAc - NaAc (pH 4.5)	$2.0 \times 10^{-7}$	[38]
左旋多巴	GC/SWNTs+ DMF	PBS (pH 5.0)	$3.0 \times 10^{-7}$	[39]
多巴胺, 5-羟色胺	GC/MWNTs+ DHP	PBS (pH 7.0)	DA: $1.1 \times 10^{-8}$ ; 5-HT: $5.0 \times 10^{-9}$	[40]
2,4,6-三硝基甲苯	GC/MWNTs+ DMF	NaCl	$0.6 \mu\text{g/L}$	[41]
4-氨基酚	GC/SWNTs+ Nafion	柠檬酸钠 + HCl (pH 3.0)	$8.0 \times 10^{-10}$	[42]
吗啡	GC/MWNTs	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$2.0 \times 10^{-7}$	[43]
羟哌氟丙嗪	Au/MWNTs+ DMF	HCOOH - HCOONa (pH 3.5)	$1.0 \times 10^{-8}$	[44]
甲硝唑	GC/MWNTs+ DHP	B-R (pH 9.0)	$6.0 \times 10^{-9}$	[45]

BPPG: basal plane pyrolytic graphite electrode(平面热解石墨电极); PGE: pyrolytic graphite electrode(热解石墨电极); DA: dopamine(多巴胺); 5-HT: 5-羟色胺

表 3 碳纳米管化学修饰电极在生物分子分析中的应用

Table 3 The applications of CNTs modified electrodes in the analysis of biomolecules

研究对象	基底电极 碳纳米管 种类 + 分散剂	底液	检出限 c/(mol L <sup>-1</sup> )	参考文献
吲哚乙酸	GC/MWNTs+ DHP	PBS (pH 2.0)	$2.0 \times 10^{-8}$	[46]
高半胱氨酸	MWNTs糊填充自制电极	PBS (pH 7.4)	$4.6 \times 10^{-6}$	[47]
	GC/CNTs+ Nafion	PBS (pH 7.0)	$6.0 \times 10^{-8}$	[48]
色氨酸	GC/MWNTs+ Acetone	PBS (pH 3.5)	$2.7 \times 10^{-8}$	[49]
NADH	GC/Nafion/OCNTs	PBS (pH 6.8)	$5.0 \times 10^{-7}$	[50]
胰岛素	GC/MWNTs+ DMF	PBS (pH 7.4)	$1.4 \times 10^{-8}$	[51]
过氧化氢酶	Au/SWNTs+ DMF	PBS (pH 5.9)	$4.0 \times 10^{-6}$	[52]
血红蛋白	GC/CNTs+ CTAB/Hb/Nafion	PBS (pH 6.8)		[53]
肌红蛋白	GC/MWNTs+ Acetone/Myb	PBS (pH 7.0)		[54]
8-氨基鸟嘌呤	GC/MWNTs+ DCP	PBS (pH 7.0)	$1.0 \times 10^{-8}$	[55]
胸腺嘧啶	HOPG/MWNTs+ $\alpha$ -Cyclodextrin	NaHCO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH 10.8)	$5.0 \times 10^{-6}$	[56]
6-苯甲酸嘌呤	GC/CNTs+ H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> - NH <sub>4</sub> Cl (pH 10.0)	$5.0 \times 10^{-9}$	[57]
细胞色素 C	GC/SWNTs+ DMF	PBS (pH 6.24)	$1.0 \times 10^{-5}$	[58]
DNA 片断	GC/MWNTs+ HNO <sub>3</sub>	HAc - NaAc (pH 5.9)	$40 \text{ ng/mL}$	[59]

PDAA: poly(diallyldimethylammonium chloride)(聚二乙烯二甲基氯化铵); DCP: diethyl phosphate(双十六烷基磷酸盐); GE: graphite electrode(石墨电极); HOPG: highly ordered pyrolytic graphite electrode(高序热解石墨电极); OCNTs: ordered CNTs(有序碳纳米管); AA: ascorbic acid(抗坏血酸); Hb: hemoglobin(血红蛋白); Myb: myoglobin(肌红蛋白)

## 4 CNTs在电化学生物传感器方面的应用

与其它分析方法相比, 电化学生物传感器具有便携、成本低、灵敏度高、稳定性良好等优点, 再加上 CNTs 本身的催化和增敏效应, 使得基于 CNTs 的生物传感器具有广阔的应用前景, 如表 4 所示。与无序地把 CNTs 固定在电极表面相比, 阵列型 CNTs 传感器以及丝网印刷技术渐渐地成为了研究的重点。Lin 等<sup>[64]</sup>在电极表面定向生长 CNTs 超微电极阵列, 由于电极与电极之间的距离大于扩散层的半径, 所得电极具有超微电极的性质。CNTs 管端的羧基通过交联剂结合 GOD, 在 -200 mV 的工作电位下, 传感器的响应时间为 20~30 s, 检出限为  $8.0 \times 10^{-5}$  mol/L; Wang 等<sup>[65]</sup>利用 CVD 在电极表面定向生长 CNTs, 在酸化处理后 CNTs 的管端被打开同时带上羧基, 羧基的存在一方面有助于维持亲水微环境, 另一方面有助于酶的吸附, 研究表明该传感器在 +650 mV 和 +450 mV 均有响应, 且具有良好的稳定性, 其原因可能是 GOD 可以通过定向管端的羧基诱导进入 CNTs 的惰性内壁所致。Ye 等<sup>[66]</sup>报道了合成有序碳纳米管束 (well-aligned CNTs) 修饰电极在没有酶的情况下对葡萄糖进行测定, 与一般玻璃碳电极相比产生了 400 mV 的电位降。除此以外, CNTs 在 DNA 传感器中的应用也有广泛进展: Joshi 等<sup>[72]</sup>利用丝网印刷技术制作了一次性的乙酰胆碱酯酶 - CNTs 生物传感器, 用于测量对氧磷杀虫剂, 检出限达到  $5.0 \times 10^{-10}$  mol/L。Luong 等<sup>[74]</sup>利用茂二醛将腐胺氧化酶交联在 APTES/CNT 修饰电极上, 利用所得的传感器在 -250 mV 上对腐胺进行检测, 检出限为  $5 \times 10^{-6}$  mol/L。

表 4 碳纳米管电化学生物传感器研究进展归类表  
Table 4 The developments of the CNTs based biosensors

传感器类型	传感器制作方法	工作电位 V/mV	响应时间 t/s	检出限 c/(mol·L <sup>-1</sup> )	参考文献
葡萄糖	GE/CNTs/Pt/GOD/Nafion	+600	<5		[62]
	BPPG/MWNTs/GOD+TEOS	+300	<5	$5.0 \times 10^{-5}$	[63]
	CNTs/NEEs/EDC-NHSGOD	-200	20~30	$8.0 \times 10^{-5}$	[64]
	Au/MWNTs/GOD	+450	16	$1.0 \times 10^{-5}$	[65]
	GC/MWNTs	+200	10	$1.0 \times 10^{-6}$	[66]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	GC/MWNTs+Chitosan-GDI/GDH	+400	<5	$3.0 \times 10^{-6}$	[15]
	GC/MWNTs+DMF/GA/HRP+BSA+PBS	-300		$1.0 \times 10^{-7}$	[67]
	Pt微电极/CNTs+HAc+NaAc+0.1mol/L KCl+Hb	-800	<7	$9.0 \times 10^{-6}$	[68]
DNA	GC/MWNTs+DMF/EDC-寡聚核苷酸探针			$1.0 \times 10^{-10}$	[69]
	GC/MWNTs+HNO <sub>3</sub>			40 pg/L	[70]
	GC/SWNTs+OTD/CdS+甲苯/抗生蛋白链菌素/biotinylated probe			40 ng/L	[71]
有机磷	SPE/MWNTs+DMF/AChE	+200		$5.0 \times 10^{-10}$	[72]
腐胺	GC/MWNTs+PDDA+APTES+PtO/Nafion	-450		$5.0 \times 10^{-6}$	[73]
	GC/MWNTs+APTES-Nafion/GA/PtO	-250	10	$5.0 \times 10^{-7}$	[74]
胆固醇	Au/MWNTs+H <sub>2</sub> O/(PDDA/ChOx) <sub>n</sub> /PPD	+700	30	$2.0 \times 10^{-4}$	[75]
酚类	GC/SWNTs+DMF/Tyrosinase/Nafion	-100	20	$2.0 \times 10^{-8}$	[76]

TEOS: tetraethoxysilicate(四乙氧基硅酸盐); NEEs: nanoelectrode ensembles(纳米管集合); GDI: glutaric dialdehyde(戊二醛); GDH: glucose dehydrogenase(葡萄糖去氢酶); GA: glutaraldehyde(戊醛); FdC: iron-phthalocyanines(酞菁染料); POAP: poly(o-aminophenoxy)(聚邻氨基苯酚); MB: methylene blue(亚甲蓝); OTD: octadecanethiol(十八烷基硫醇); SPE: screen-printed electrode(丝网印刷电极); AChE: acetylcholinesterase(乙酰胆碱酯酶); PtO: putrescine oxidase(腐胺氧化酶); ChOx: cholesterol oxidase(乳酸氧化酶); PPD: poly(o-phenylenediamine)(聚邻苯二胺); ADH: alcohol dehydrogenase(乙醇去氢酶)

## 5 CNTs电化学催化的机理研究

Banks 等<sup>[77]</sup>对 CNTs 修饰电极的电化学催化机理进行探讨, 比较了 CNTs 修饰高序热解石墨 (HOPG) 电极与石墨粉修饰 HOPG 电极的电化学行为。提出 CNTs 的电化学催化与表面缺陷的关系模型。将 CNTs 开放的管端可以看成是 Edge-plane, 把管壁看成 Basal-plane, CNTs 修饰电极就是这种混合电极的阵列。Basal-plane 具有与 HOPG 裸电极相似的性质, 在电活性物质里面得到比较平缓的氧化还原峰, Edge-plane 则与超微电极相仿, 氧化还原峰尖而细。在宏观操作中, 可以把 CNTs 修饰电极看成是这两种电极有机结合的结果。根据这个模型, 只要能在电极表面制造相似的表面缺陷, 就会具有相近的电催化性质。Morre 等<sup>[78]</sup>通过研究, 发现石墨粉修饰电极及 CNTs 修饰电极对肾上腺素的催化效果

非常相近, 这很可能是因为石墨粉同样能在电极表面制造与 CNTs 相类似的表面缺陷所致。

表面缺陷导致电催化仅仅只是一种机理的推测, 其应用范围仅限于修饰电极, 并没有扩展到 CNTs 生物传感器的电催化解释之中, 这可能是传感器体系较修饰电极体系复杂, 同时要考虑到酶的活性中心与 CNTs 的空间效应关系的缘故。要完全了解 CNTs 的电化学机理还需从 CNTs 的纳米效应和电子效应以及空间效应进行考虑。研究 CNTs 电催化问题的本质是未来工作的重点之一。

## 5 结论与展望

CNTs 是一种新兴的纳米材料, 羧基化后的 CNTs 可以进一步衍生化, 实现与酶、抗体和 DNA 的固定。通过各种模式制作成具有特定功能的生物器件, 可以用于药物的传递和细胞病理学的研究。利用 CNTs 的螺旋结构还可以对手性物质进行拆分。CNTs 具有一定的孔径, 可以作为多孔材料用于毛细管电泳和 HPLC 的分离。目前 CNTs 在生物传感器的研究主要还是集中在实验室层面上, 距离实际应用还有一段很漫长的过程, 但是随着丝网印刷技术的出现及电极微型化的趋势, 其用于活体分析的条件已经日趋成熟。另外, CNTs 的电化学催化机理的进一步深入研究将会是今后研究的重点之一。

### 参考文献:

- [1] 董绍俊, 车广礼, 谢运武. 化学修饰电极(修订版)[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1-13.
- [2] ZEN J M, KUMAR A S, TSAI D M. [J]. *Electroanalysis*, 2003, 15(3): 1073-1087.
- [3] BAKKER E. [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(12): 3285-3298.
- [4] 梁文平, 庄乾坤. 分析化学的明天-学科发展前沿与挑战[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 12-18.
- [5] LIANG R P, QIU J D, CAI P X. [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 534(2): 223-229.
- [6] TAN X C, LIM J, CAI P X, et al. [J]. *Anal Biochem*, 2005, 337(1): 111-120.
- [7] LIJMA S. [J]. *Nature*, 1991, 354: 56-58.
- [8] HOU P X, BAI S, YANG Q H, et al. [J]. *Carbon*, 2002, 40(1): 81-85.
- [9] JEONG T, KIM W Y, HAHN Y B. [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, 344(1-2): 18-22.
- [10] HAZANIM, NAAMAN R, HENNRICH F, et al. [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(2): 153-155.
- [11] POMPER E, RESASCO D E. [J]. *Nano Lett*, 2002, 2(4): 369-373.
- [12] FU K F, HUANG W J, LIU Y, et al. [J]. *Nano Lett*, 2001, 1(8): 439-441.
- [13] PENG H Q, ALEMANY L B, MARGRAVE J L, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(49): 15174-15182.
- [14] ISLAM M F, ROJAS E, BERGEY D M, et al. [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(2): 269-273.
- [15] ZHANG M G, SMITH A, GORSKI W. [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(17): 5045-5050.
- [16] WANG J, MUSAMEH M, LIN Y H. [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(9): 2408-2409.
- [17] ZHENG M, JAGOTA A, SEMKE E D, et al. [J]. *Nature*, 2003, 2: 338-342.
- [18] 姜灵彦, 刘传银, 蒋丽萍, 等. [J]. *化学研究与应用*, 2004, 16(5): 615-618.
- [19] 蔡称心, 陈静, 包建春, 等. [J]. *分析化学*, 2004, 32(3): 381-387.
- [20] 王宗花, 罗国安. [J]. *分析化学*, 2003, 31(8): 1004-1009.
- [21] 吴康兵, 姚绍军, 胡胜水. [J]. *分析科学学报*, 2004, 20(5): 537-541.
- [22] 廖静敏, 李光, 马念章. [J]. *传感技术学报*, 2004, 3: 467-471.
- [23] 吕少仿. [J]. *孝感学院学报*, 2004, 23(6): 41-44.
- [24] KATZ E, WILLNER I. [J]. *Chem Phys Chem*, 2004, 5(8): 1084-1104.
- [25] WANG J. [J]. *Electroanalysis*, 2005, 17(1): 7-14.
- [26] BIANCO A, KOSTARELOSK, PARTIDOS C D, et al. [J]. *Chem Commun*, 2005, 5: 571-577.
- [27] WANG J. [J]. *Analyst*, 2005, 130(4): 421-426.
- [28] BALASUBRAMANIAN K, BURGHARD M. [J]. *Small*, 2005, 1(2): 180-192.
- [29] YIH C. [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 377(4): 770-774.
- [30] LIU P F, HU J H. [J]. *Sens Actuators B*, 2002, 84(2-3): 194-199.
- [31] WU F H, ZHAO G C, WEI X W. [J]. *Electrochem Commun*, 2002, 4(9): 690-694.
- [32] ZHAO G, LIU K Z, LIN S, et al. [J]. *Microchim Acta*, 2004, 144(1-3): 75-80.
- [33] LAWRENCE N S, DEOR R P, WANG J. [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 517(1-2): 131-137.
- [34] WU K B, HU S S, FEI J J, et al. [J]. *Anal Chim Acta*, 2003, 489(2): 215-221.
- [35] HE J B, CHEN C L, LIU J H. [J]. *Sens Actuators B*, 2004, 99(1): 1-5.
- [36] WANG G Y, LIU X J, YU B, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 567(2): 227-231.
- [37] SALMIA, BANKS C E, COMPTON R G. [J]. *Analyst*, 2004, 129: 225-228.
- [38] WANG Z H, WANG Y M, LUO G A. [J]. *Analyst*, 2002, 127: 1353-1358.
- [39] YAN X X, PANG D W, LU Z X, et al. [J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 569(1): 47-52.
- [40] WU K B, FEI J J, HU S S. [J]. *Anal Biochem*, 2003, 318(1): 100-106.

- [41] WANG J, HOCEVAR S B, OGOREVC B [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(2): 176–179.
- [42] HUANG W S, HUA W B, SONG J C [J]. *Talanta* 2003, 61(3): 411–416
- [43] SALMIA, HALLAJR, KHAYATIAN G R [J]. *Electroanalysis* 2005, 17(10): 873–879.
- [44] ZENG B Z, HUANG F [J]. *Talanta* 2004, 64(2): 380–386
- [45] LÜ S F, WU K B, DANG X P, et al [J]. *Talanta* 2004, 63(3): 653–657
- [46] WU K B, SUN Y Y, HU S S [J]. *Sens Actuators B* 2003, 96(3): 658–662
- [47] LAWRENCE N S, DEO R P, WANG J [J]. *Talanta* 2004, 63(2): 443–449.
- [48] GONG K P, DONG Y, XIONG S X, et al [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2004, 20(2): 253–259
- [49] WU F H, ZHAO G C, WEI X W, et al [J]. *Microchim Acta* 2004, 144(4): 243–247.
- [50] CHEN J, BAO J C, CAI C X, et al [J]. *Anal Chim Acta* 2004, 516(1–2): 29–34
- [51] WANG J, MUSAMEH M [J]. *Anal Chim Acta* 2004, 511(1): 33–36
- [52] WANG L, WANG J X, ZHOU F M [J]. *Electroanalysis* 2004, 16(18): 627–632
- [53] CAI C X, CHEN J [J]. *Anal Biochem*, 2004, 325(2): 285–292
- [54] ZHAO G C, ZHANG L, ZHANG X W, et al [J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5(9): 825–829.
- [55] LÜ S F [J]. *Microchemical Journal* 2004, 77(1): 37–42
- [56] WANG Z H, WANG Y M, LUO G A [J]. *Electroanalysis* 2003, 15(13): 1129–1133
- [57] ZHAO G, LIU K Z, LIN S, et al [J]. *Microchim Acta* 2003, 143(4): 255–260
- [58] WANG J X, LIM X, SHIZ J, et al [J]. *Anal Chem*, 2002, 74(9): 1993–1997.
- [59] WANG J, KAWDE A N, MUSAMEH M [J]. *Analyst* 2003, 128, 912–916
- [60] GUO M L, CHEN J H, LIU D Y, et al [J]. *Bioelectrochemistry* 2004, 62(1): 29–35.
- [61] WANG J X, LIM X, SHIZ J, et al [J]. *Electroanalysis* 2004, 16(1–2): 140–144.
- [62] TANG H, CHEN J H, YAO S Z, et al [J]. *Anal Biochem*, 2004, 331(1): 89–97.
- [63] SALMIA A, COMPTON R G, HALLAJR [J]. *Anal Biochem*, 2004, 333(1): 49–56
- [64] LIN Y H, LU F, TU Y, REN Z F [J]. *Nano Lett* 2004, 4(2): 191–195.
- [65] WANG S G, ZHANG Q, WANG R L, et al [J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5(9): 800–803
- [66] YE J S, WEN Y, ZHANG W D, et al [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(1): 66–70
- [67] YAMAMOTO K, SHIG Y, ZHOU T S, et al [J]. *Analyst* 2003, 128(7): 249–254
- [68] ZHAO Y D, BI Y H, ZHANG W D, et al [J]. *Talanta* 2005, 65(2): 489–494.
- [69] CAI H, CAO X N, JIANG Y, et al [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 375(2): 287–293.
- [70] WANG J, KAWDE A N, JAN M R [J]. *Biosens & Bioelectron*, 2004, 20(5): 995–1000
- [71] WANG J, LIU G D, JAN M R, et al [J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5(12): 1000–1004
- [72] JOSHI K A, TANG J, HADDON R, et al [J]. *Electroanalysis* 2005, 17(1): 54–58
- [73] ROCHETTE J F, SACHER E, MEUNIER M, et al [J]. *Anal Biochem*, 2005, 336(2): 305–311.
- [74] LUONG J H T, HRAPOVIC S, WANG D [J]. *Electroanalysis* 2005, 17(1): 47–53.
- [75] GUO M L, CHEN J H, LI J, et al [J]. *Electroanalysis* 2004, 16(23): 1992–1998
- [76] ZHAO Q, GUAN L H, GU Z N, et al [J]. *Electroanalysis* 2005, 17(1): 85–88
- [77] BANKS C E, DAVIES T J, WILDCOOSE G G, et al [J]. *Chem Commun* 2005, 7: 829–841.
- [78] MOORE R R, BANKS C E, COMPTON R G [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(10): 2677–2682

(上接第 119 页)

- [35] YE F, LIM S, TAYLOR J D, et al [J]. *Human Mutation* 2001, 17: 305–316
- [36] HARISINGHANIM G, BARENTSZ J, HAHN P E, et al [J]. *N Engl J Med* 2003, 348, 2491–2499.
- [37] KOH D M, COOK G J, HUSBAND J E [J]. *N Engl J Med* 2003, 348, 2487–2488.
- [38] MARX J [J]. *Science* 2003, 302, 1880–1882
- [39] HERSCHMAN H R [J]. *Science* 2003, 302, 605–608
- [40] HAN M, GAO X, SU J Z, et al [J]. *Nat Biotechnol* 2001, 19, 631–635
- [41] 姚萍, 江明, 段宏伟, 等. 99 高分子学术论文报告会论文集 [C]. 上海: 中国化学会, 1999, e22–23.
- [42] 袁新颜, 李朝品, 王健 [J]. *实用全科医学*, 2004, 2B(1): 69–70
- [43] ZHAO X J, HILLIARD L R, MECHERY S J, et al [J]. *PNAS*, 2004, 101(10): 15027–15032
- [44] SU X L, LI Y B [J]. *Anal Chem*, 2004, 76, 4806–4810
- [45] 杨蕊, 牟颖, 邹明强 [J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(10): 1816–1819