

## 钴卟啉修饰碳纤维束葡萄糖酶微电极的研究\*\*

冯连玉 车广礼 董绍俊 章咏华\*

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放实验室, 长春130022)

**关键词** 生物传感器, 微电极, 修饰电极, 葡萄糖, 酶电极

生物电化学传感器的微型化研究是目前生物传感器研究中的一个很活跃的方向<sup>[1-3]</sup>。我们曾用钴卟啉修饰碳纤维柱电极, 并以它为基底制成了葡萄糖微传感器<sup>[4]</sup>。为加强电极的抗折断能力, 本文把约1千支碳纤维( $\phi 9\mu\text{m}$ )做成碳纤维束盘微电极, 在其表面修饰四苯基钴卟啉后, 以其为基底制成了葡萄糖酶电极。将其用于流动注射分析, 可以大大提高线性响应上限。

### 1 仪器与试剂

PAR~370电化学系统, 美国。FIA~T<sub>2</sub>通用流动注射仪, 东北电力学院仪器仪表厂。60000系列x~y记录仪, 辽宁精密仪器厂。

葡萄糖氧化酶(GOD): 35300u/g, Sigma Chem Co, 牛血清白蛋白: 中科院生物物理所。其他试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

### 2 钴卟啉修饰碳纤维束微电极的制备

将 $\phi 9\mu\text{m}$ 的碳纤维束(约1000支)放在丙酮中清洗后, 用水洗涤、烘干。用镊子将碳纤维束充分分散、浸入热的环氧树脂(618环氧树脂加DMP30固化剂)中, 充分润湿后将末端提起加热使环氧树脂自然流下, 在80℃固化。将制好的碳纤维束放在 $\phi 5\text{mm}$ 的玻璃管中, 加环氧树脂按常规方法制成含碳纤维束的环氧棒。截取5mm厚圆片, 经抛光后封于有机玻璃管中, 用汞连接导电。在电极表面滴上钴卟啉的二甲亚砷溶液, 吸附一段时间, 即制成了COTPP修饰的碳纤维束电极。

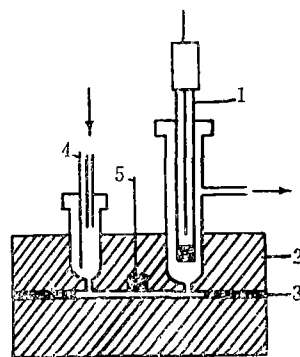


图1 薄层流通池结构示意图

- 1 — 参比电极(Ag/AgCl),
- 2 — 有机玻璃池体,
- 3 — 聚四氟乙烯薄膜(厚度~100 $\mu\text{m}$ ),
- 4 — 铂丝对电极,
- 5 — 工作电极(1000支碳纤维束电极)

### 3 微酶电极及薄层流通电解池的制备

用常规法固定化GOD制成酶电极<sup>[5]</sup>, 再将其用环氧树脂封于如图1所示的装置中, 制成薄层流通电解池。

### 4 测试方法 同前文<sup>[5]</sup>。

## 结果与讨论

### 1 修饰电极对氧还原的性能

碳纤维束电极仍保留微电极的特性有高的传质速度,  $i_R$  降小, 时间常数小等, 但电流比

单支微电极高千倍, 结果易于测定, 得到的线扫伏安图很好.

## 2 微酶电极的性能

微酶电极在静止体系中的线性响应上限达葡萄糖浓度  $2.4\text{mmol/L}$  (见图 2), 比前文<sup>[4,5,6]</sup>的线性范围宽, 这是由于碳纤维束电极具有高的传质速度的缘故.

在流动体系中, 用图 1 所示薄层流通电解池进行测定, 结果表明(图 3), 这种传感器对葡萄糖浓度的线性响应上限可达  $13\text{mmol/L}$ .

在葡萄糖浓度为  $1.5\text{mmol/L}$  的溶液中, 用单电位阶跃法测定微酶电极在静止体系的响应时间. 响应时间小于  $40\text{s}$ .

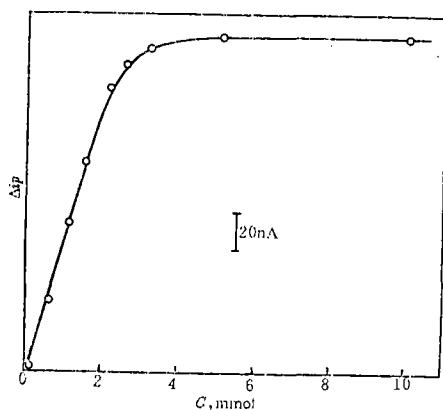


图 2 在静止体系内微酶电极响应的电流值( $\Delta i_p$ )与葡萄糖浓度的关系

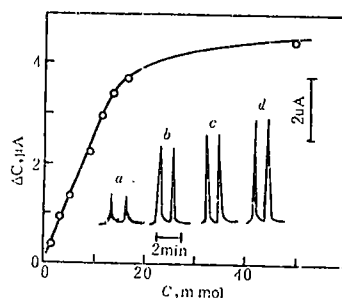


图 3 在流通体系内微酶电极响应的电流值( $\Delta i$ )与葡萄糖浓度的关系

葡萄糖浓度,  $\text{mmol/L}$ :

a—2.91, b—9.09, c—11.50, d—13.04,

操作电位:  $-0.5\text{V}(\text{vs. Ag/AgCl})$ ;

泵转速:  $50\text{r/min}$

**选择性** 干扰实验表明, 蔗糖、半乳糖、抗坏血酸、尿酸、甘氨酸等对测定均无影响. 这一结果与文献<sup>[4~6]</sup>是一致的.

**重现性** 在葡萄糖浓度为  $0.3\text{mmol/L}$  时, 7 次平行实验的结果为  $i_p = 410.0 \pm 2.05\text{nA}$ , 相对标准偏差为  $0.5\%$ . 这一结果明显优于以铂微电极为基底<sup>[7]</sup>和以单支钴卟啉修饰碳纤维电极为基底<sup>[4]</sup>的葡萄糖酶电极.

**温度及 pH 对微酶电极的影响** 酶催化反应受温度影响较大, 其活性随温度升高而增加,  $35^\circ\text{C}$  时电极最灵敏, 继续升温, 电极的活性迅速下降.

pH 接近于  $7.0$  时, 电极的活性最高,  $\text{pH} < 7.0$  时, 活性缓慢下降,  $\text{pH} > 7.0$  活性迅速丧失. 这与文献<sup>[5,8]</sup>报道一致.

## 结 论

本文以钴卟啉修饰碳纤维束电极为基底成功地制备了一种新型葡萄糖微酶电极. 这种传感器不仅抗干扰能力强、稳定性好, 而且使用方便, 并把钴卟啉修饰电极为基底的葡萄糖酶电极线性范围向高浓度有所拓宽. 该传感器用于流动注射分析, 检测上限可达  $13\text{mmol/L}$ . 这为酶电极的实际应用奠定了良好的基础.

本工作系国家自然科学基金资助项目.

## 参 考 文 献

- 1 Karube I. *Anal. Lett.*, 1987, 20:81
- 2 Ikariyama Y, Yamauchi S, Aizawa M, et al. *Bull Chem Soc Jpn*, 1988, 61:3525
- 3 Wang Joseph, Li Ruiliang, Lin Mengshan. *Electroanalysis*, 1989, 1:151
- 4 Che Guangli, Feng Lianyu, Zhang Yonghua, et al. First Changchun International Symposium on Analytical Chemistry, Changchun China, 1990
- 5 章咏华, 冯连玉. 应用化学, 1990, 7(4):93
- 6 冯连玉, 章咏华. 分析化学, 待发表
- 7 Ikariyama Y, Yamauchi S, Yukiashi T, et al. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(3):702
- 8 高茜, 孙长清, 周惠等. 吉林大学自然科学学报, 1987, 4:87

(收稿: 1990年7月3日; 修改稿: 1990年10月27日)

# GLUCOSE MICRO-ENZYME SENSOR BASED ON COBALT PORPHYRIN MODIFIED MICRODISK ARRAY CARBON FIBER ELECTRODE

Feng Lianyu, Che Guangli, Dong Shaojun and Zhang Yonghua\*

(Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of  
Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

A cobalt tetraphenyl porphyrin modified microdisk array carbon fiber electrode has been prepared which showed a catalytic activity for oxygen reduction through linear voltammetry. A glucose microenzyme electrode has been made based on the modified microelectrode by immobilizing glucose oxidase. The upper detection limit of the microsensor was 2.4mmol/L. The response took 40s with satisfactory selectivity. The sensor held linear up to 13mmol/L in use for amperometric detection in the flow injection analysis.

**Keywords:** biosensor, modified electrode, microelectrode, glucose, enzyme electrode