

2000-05-28

Electrochemical Codeposition of Palladium and Glucose Oixdase in the Presence of Glycine as Complexing Agent

Kan ZHU

Hui-huang WU

Recommended Citation

Kan ZHU, Hui-huang WU. Electrochemical Codeposition of Palladium and Glucose Oixdase in the Presence of Glycine as Complexing Agent[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(2): 157-162.

DOI: 10.61558/2993-074X.1376

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss2/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)02-0157-06

甘氨酸为络合剂时钯和葡萄糖氧化酶的电化学共沉积研究

朱侃, 吴辉煌*

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 甘氨酸和 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 组成镀液, 用于钯和葡萄糖氧化酶 (GOD) 的电化学共沉积以制备金属化酶电极。UV/V 光谱实验表明甘氨酸能与 Pd^{2+} 离子发生络合作用, 并使镀液在一定 pH 范围内具有较稳定的化学组成。伏安法实验证实甘氨酸的存在降低了 Pd 的沉积电位, 有利于防止钯氢化物的形成。讨论了钯和 GOD 电化学共沉积的合适条件。

关键词: 钯-甘氨酸络合物, 葡萄糖氧化酶, 电化学共沉积, 金属化酶电极

中图分类号: 0646 文献标识码: A

金属化酶电极是新型的电化学生物传感器, 按其构造和制备方法大致可分四类, 即用含金属微粒的导电聚合物 (如聚吡咯) 作为酶固定化基质的酶电极^[1]、将酶固定在预先镀钯的碳材料^[2]或金属^[3]表面上的酶电极、用金属化石墨作为碳糊电极材料的酶电极^[4]以及利用酶与贵金属的电化学共沉积而制得的酶电极^[5-7]。酶与贵金属的电化学共沉积属一步制备法, 特别适于制作高性能的微型酶电极, 沉积金属的作用不仅是降低酶促反应生成的被检测物种的氧化还原过电位, 而且由于它的比表面积较大并与酶交错紧密接触, 有利于加速传质过程和提高传感器的信噪比。虽然酶与贵金属共沉积的可行性已相继被演示, 但是沉积的最佳条件仍待研究。Wang 等^[5]将 Penven^[8]提出的镀钯配方 [$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 体系] 用于制作金属化葡萄糖氧化酶 (GOD) 电极, 他们通过试验, 发现只有当镀液 pH 值小于 4 时才能发生酶与钯的同时沉积, 而且电沉积需在较负的电位下进行。然而根据 Penven 等的研究结果, 其镀液体系在 pH 7 ~ 10 范围内才较稳定, 此外, 为了增强沉积金属与电极基体之间的结合力, 必须防止钯氢化物的形成, 只当沉积电位不太负时才能满足此要求。鉴于表面处理用的金属电沉积条件不宜直接用于酶电极的制备, 我们试图寻找一种能较广泛适用于 Pd 和酶共沉积的镀液体系, 这种镀液不仅要在酶能存活的一定 pH 范围内具有较好的化学稳定性, 而且可使钯的沉积发生在不形成钯氢化物的电位下。本研究表明, 用甘氨酸作为络合剂的镀钯溶液可望达到预定的

收稿日期: 1999-08-12

* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29233082)

要求.

1 实验条件和方法

1.1 试剂与溶液

$\text{Pd}(\text{HN}_3)_2\text{Cl}_2$ 为瑞士 Metalor 公司产品,甘氨酸(层析纯)、GOD(E. C. 1. 1. 3. 4, 23800 u/g)和 -D(+)-葡萄糖为美国 Sigma 公司产品,其它试剂为国产分析纯试剂。所有溶液用三次蒸馏水配制。

钯电沉积研究用的溶液称为镀液 A,其配方为 1.5 g/L $\text{Pd}(\text{HN}_3)_2\text{Cl}_2$ + 0.2 mol/L 甘氨酸(pH 3.9),其它 pH 值的镀液用镀液 A 加入适量氨水或盐酸调节。GOD 与钯共同电沉积用的溶液称为镀液 B,由镀液 A 加入 5 g/L GOD 而配成。

1.2 电化学实验

伏安法研究用 402 型双参比恒电位仪(延边电化学仪器厂)和 3066X-Y 记录仪(四川仪器厂)。酶电极的电流响应用 173 型恒电位仪(美国 EG&G PAR 公司)测定。采用普通玻璃三室电解池,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极。玻碳(GC)研究电极,使用前用 6[#] 金相砂纸和 5 μm Al_2O_3 粉抛磨,蒸馏水冲洗后进行超声波清洗。

1.3 紫外-可见光谱实验

溶液体系的吸收光谱用 765MC 紫外-可见光光度计(上海第三分析仪器厂)测定。

2 结果与讨论

2.1 甘氨酸与钯的络合作用

甘氨酸作为过渡金属离子的配体是已知的事实^[9,10],但与钯的络合作用较少研究。图 1 曲线 a 和 b 是甘氨酸和 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 水溶液的吸收光谱,特征吸收峰分别位于 210 和 380 nm。两种溶液混合后,其吸收光谱(曲线 c)除较长波长的吸收峰外,在 315 nm 附近出现的吸收峰是甘氨酸与钯离子发生配位作用的标志。以下的实验可证明这一点:用 0.2 mol/L 甘氨酸溶液配制成含 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 分别为 0.65、1.3、1.95 和 3.24 g/L 的溶液,然后测定吸收光谱,可以发现含 0.65 和 1.3 g/L 钯盐的溶液只有 315 nm 附近的吸收峰,另一个吸收峰则几乎消失,况且两溶液的吸收值大约是 1:2 的关系,分别为 0.76 和 1.3。另一方面,含 1.95 和 3.24 g/L 钯盐的溶液同时出现 315 nm 吸收峰和长波峰,二者的吸收值之比随钯盐浓度的提高而减少。

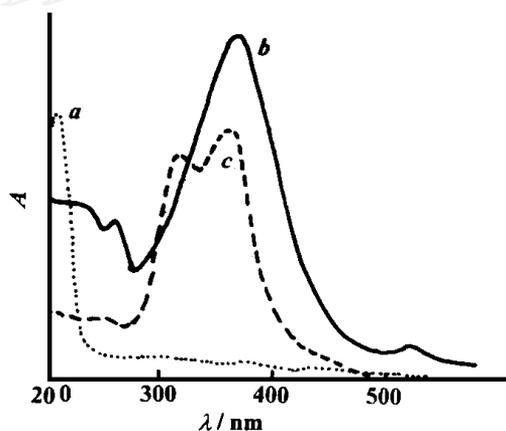


图 1 甘氨酸和 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 水溶液的 UV/V 吸收光谱

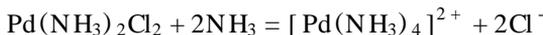
Fig. 1 The UV/V absorption spectra for glycine and $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ aqueous solutions curves: (a) 0.2 mol/L glycine, (b) 1.5 g/L $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, (c) mixture of two solutions

表 1 UV/V 吸收光谱随镀液 A pH 值的变化

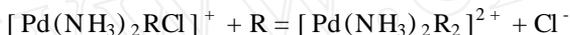
Table 1 Variation of UV/V adsorption spectra with pH values of bath A(1.5 g/L Pd(NH₃)₂Cl₂ + 0.2 mol/L glycine)

pH of solutions	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
peaks in spectra/ nm ⁻¹	310,380,420	315,360	312,350	312,348	315,338
absorbance	1.9,2.4,2.1	1.8,2.1	1.8,1.9	1.8,1.9	1.6,1.7

镀液 A 经加入适量氨水或盐酸调节 pH 值后,吸收光谱将发生变化,表 1 列出不同 pH 值时的吸收峰位置和相应的吸光值.如表所示,在 pH 2 时出现 3 个吸收峰,而 pH 至 10 时出现 2 个吸收峰,吸收光谱的变化说明改变溶液组成会引起络合平衡的移动. Penven^[8]观察到 Pd(NH₃)₂Cl₂ 溶于浓盐酸中其吸收峰位于 470 nm,而溶于浓氨水中其吸收峰位于 297 nm,原因是发生以下的络合平衡移动:



可以预期,在本研究体系中尚存在以下络合平衡:



式中 R 代表氨基酸.pH 2 时的 420 nm 吸收峰可能与镀液 A 加入盐酸后部分形成 [PdCl₄]²⁻ 络离子有关,而 pH 4~10 镀液的 350 nm 吸收峰可能与 [Pd(NH₃)₂RCl]⁺ 的形成有关.配体强度依 NH₃、甘氨酸和 Cl⁻ 离子的顺序由强变弱,电子跃迁需要的能量依次降低.还要指出,pH 4~10 时的两个吸收峰的吸光值之比相当接近,说明在此 pH 范围内络合物的组成较为稳定.甘氨酸作为配体主要靠它的氨基氮孤对电子起作用,当加入氨水提高 pH 值时,虽然溶液中的 NH₃ 分子数目增大,但与此同时含非质子化氨基的甘氨酸分子数目也相应增大(甘氨酸的等电点为 5.97^[9]),于是钯络合物主要存在形式的浓度保持相对稳定.

2.2 钯-甘氨酸络合物的电化学性质

图 2 是镀液 A 中碳电极的循环伏安图,反映了不同介质中电极过程的概况.与 Pd(NH₃)₂Cl₂ + NH₄Cl 体系^[8]相似,当玻碳电极的电位从 0 V 开始向负方向扫描时,首先出现钯的沉积而后发生析氢反应.在 pH 8 和 pH 10 溶液中,伏安曲线还出现 -0.6 V 附近的“电流环”,这是发生电化学成核的特征^[11].钯沉积的起始电位随溶液 pH 值的增大而负移,但同一 pH 值时的沉积电位比 Penven 镀液^[8]中的正.金属沉积的起始电位与金属络合物中的配体有关,配体作用较弱时沉积电位将正移.图 2 还表示,当电极电位转向正方向扫描时,相应的阳极过程也受镀液 pH 值的影响.pH 4~10 时伏安图上出现与钯的阴极沉积峰相对应的阳极溶解峰,接着在很正的电位区发生析氧反应,pH 2 时则有较大差别,尚出现位于 -0.1 V 附近的阳极峰,这曾被证实是钯氢化物的氧化峰^[8].在 pH 2 溶液中析氢反应易进行,钯氢化物也较易于形成,因此不宜用于酶与钯的共沉积.

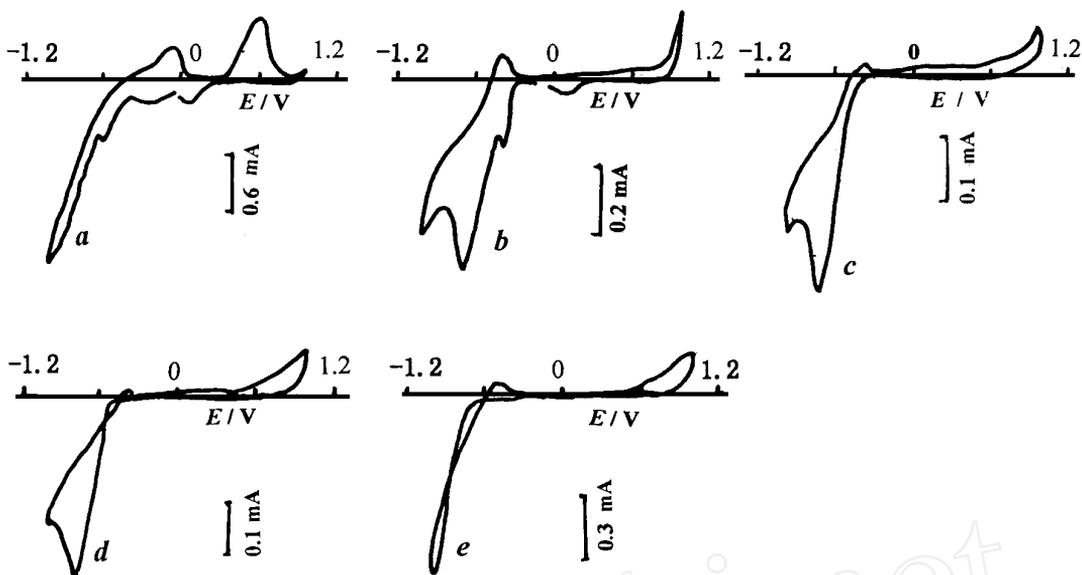


图 2 玻碳电极在镀液 A 中的循环伏安图

Fig. 2 Voltammograms of a glassy carbon electrode in plating solution A (i. 5 g/L Pd(NH₃)₂Cl₂ + 0.2 mol/L glycine) with various pH
v = 50 mV/s, curves: pH (a) 2.0, (b) 4.0, (c) 6.0, (d) 8.0, (e) 10.0

2.3 钯-甘氨酸络合物 GOD 的共沉积

酶在电极上的沉积主要靠静电作用,为使酶在带负电的电极表面上沉积,镀液的 pH 值需小于 GOD 的等电点(该值为 4.2^[12]). 镀液 A 的 pH 值为 3.9,正符合此要求. 图 3 示出玻碳电极在镀液 A(实线)和镀液 B(虚线)中的循环伏安图,在含酶的镀液 B 中的 Pd 电沉积的峰电位为 -0.55 V,比不含酶的镀液 A 中的略负,且前者的峰电流较小,说明酶的存在对 Pd 的电沉积有阻化作用. GOD 能与 Ag⁺ 离子络合^[12],是否也能作为 Pd²⁺ 的配体有待研究.

Penven 等^[8]指出,在他们的镀液中钯发生电沉积但又不形成氢化物的电位窗口只 150 mV. 为了避免氢化物的形成,可在控电位条件下进行电化学共沉积. 经过比较,我们认为沉积电位选在 -0.55 ~ -0.65 V (vs SCE) 为宜. 由 SEM 观察可知,沉积电位太负时由于金属沉积物容易脱落,玻碳表面上的沉积物很不均匀,甚至留下局部的空洞. 相反,如果沉积电位太正,不仅沉积层生长太慢,而且不能形成富有大表面积的微粒层. 实际上,由图 2 曲线 b 可知,在 -0.55 ~ -0.65 V 电位区

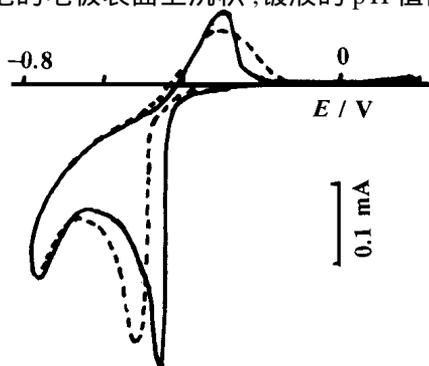


图 3 在镀液 A(实线)和 B(虚线)中的循环伏安图

Fig. 3 Voltammograms in bath A (solid line) and bath B (dotted line), 50 mV/s

Solution Component: A: same as Fig. 2; B: A + 5 g/L GOD

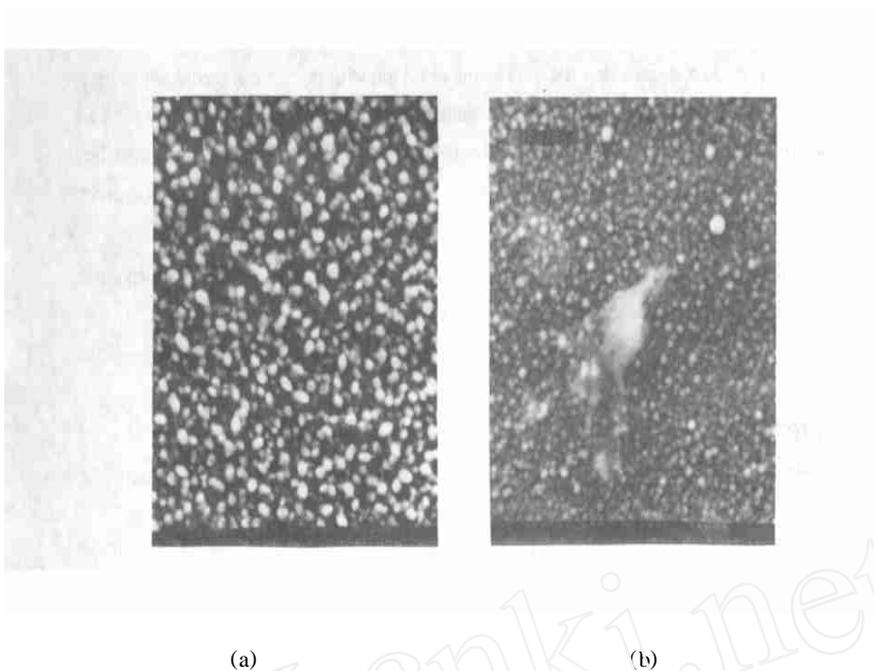


图 4 在镀液 A(a)和镀液 B(b)中电沉积后电极表面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM pictures of the electrode surface after deposited in bath A(a) and bath B(b) magnification $\times 7000$

钯的电沉积受传质控制,此时有利于形成粘附的钯微粒层.图 4 是用镀液 A 和镀液 B 得到的 Pd/GC 和 Pd-GOD/GC 电极表面的 SEM 图片(沉积电位 -0.65 V ,沉积时间 5 min),可以看到, Pd 的颗粒较为均匀.实验证明,用镀液 B 制得的电极能够对不同浓度的葡萄糖产生响应,表示酶分子的确被固定在表面上.由于钯的存在,所得 Pd-GOD/GC 电极可在 $+0.3\text{ V}$ 电位下检测酶促反应生成的 H_2O_2 并得到较好的结果,有关酶电极的性能将另行报道.

Electrochemical Codeposition of Palladium and Glucose Oxidase in the Presence of Glycine as Complexing Agent

ZHU Kan, WU Hui-huang*

(Dept. of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Surfaces, Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: Glycine and $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ consist of a solution for the electrochemical codeposi-

tion of Pd and glucose oxidase (GOD) to prepare a metallized enzyme electrode. The experiments by UV/V spectroscopy show that the complexing of Pd ion with glycine can occur, which makes the plating bath has relatively stable chemical composition in a certain pH range. The voltammetric experiments indicate that the presence of glycine decreases the potential of Pd deposition, facilitating to prevent the formation of palladium hydride. The appropriate conditions for the electrochemical codeposition of Pd and GOD are discussed.

Key words: Palladium-glycine complexes, Glucose oxidase, Electrochemical codeposition, Metallized enzyme electrodes

References:

- [1] Belanger D, Brassard E, Fortier G, Enhancement of response by incorporation of platinum microparticles into a polypyrrole-glucose oxidase electrode [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 228: 311~315.
- [2] Heider G H, Sasso S V, Huang K, Yacynych A M, Weck H J, Electrochemical platinization of reticulated vitreous carbon electrodes to increase biosensor response [J]. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 1106~1110.
- [3] Kim C S, Oh S M, Enzyme sensors prepared by electrodeposition on platinized platinum electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41: 2433~2439.
- [4] Wang, J, Naser N, Angnes L, Wu H, Chen L, Metal-dispersed carbon paste electrodes [J]. *Anal. Chem.*, 1992, 64: 1285~1288.
- [5] Sakslund H, Wang J, A critical evaluation of a glucose biosensor by codeposition of palladium and glucose oxidase on glassy carbon [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 374: 71~79.
- [6] Chi Q, Dong S, Flow-injection analysis of glucose at an amperometric glucose sensor based on electrochemical codeposition of palladium and glucose oxidase on a glassy carbon electrode [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1993, 278: 17~23.
- [7] Sakslund H, Wang J, Lu F, Hammerich O, Development and evaluation of glucose microsensors based on electrochemical codeposition of ruthenium and glucose oxidase onto carbon fiber micro-electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 397: 149~155.
- [8] Penven R Le, Levason W, Pletcher, D, Studies of the electrodeposition of palladium from baths based on $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ salts [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1990, 20: 399~404.
- [9] 李良年, 莫廷环. *生物无机化学, 入门[M]*. 广州: 中山大学大学出版社, 1992.
- [10] 王宝璋, 林丽芬, 光化学研究 Cu(II)-氨基酸配合物[J]. *化学研究与应用(中文)*, 1998, 8: 236~238.
- [11] 王辉煌, 徐舒凯, 周少敏. 电子成核机理 of 锌在玻璃碳上[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(中文)*, 1985, 1: 357~364.
- [12] 王辉煌, 郑志敏, 周少敏. 葡萄糖氧化酶修饰电极的 electrochemical 活性[J]. *Acta Chimica Sinica(中文)*, 1991, 99: 537~540.