

2008-05-28

Direct Electrochemistry of GOD on Glassy Carbon Electrode Modified with Mesoporous Carbon

Kun-qi WANG

Lin ZHU

Wei XING

Recommended Citation

Kun-qi WANG, Lin ZHU, Wei XING. Direct Electrochemistry of GOD on Glassy Carbon Electrode Modified with Mesoporous Carbon[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 121-124.

DOI: 10.61558/2993-074X.1875

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/2>

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.

介孔碳修饰玻碳电极上葡萄糖氧化酶的直接电化学

王琨琦^{1,2}, 朱琳¹, 邢巍^{1*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022;

2. 长春工程学院, 吉林 长春 130021)

摘要: 使用简单的方法将葡萄糖氧化酶 (GOD) 固定在介孔碳 (Mesoporous Carbon) 修饰的玻碳电极 (GCE) 表面. 循环伏安测试表明: 修饰电极上的 GOD 在 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液 (PBS) (pH = 7.1) 中发生了准可逆的氧化还原反应, 其克式量电位为 -0.4294 V, 并且该电化学反应包含有两电子两质子的传递. 在氮气饱和的情况下, 以羧基二茂铁作为电子传递中介体, GOD 能将葡萄糖彻底催化氧化, 可见介孔碳修饰电极上的 GOD 保持了其生物学活性.

关键词: 葡萄糖氧化酶; 介孔碳; 直接电化学

中图分类号: O646

文献标识码: A

GOD 是生物电化学研究领域中的一种理想的酶^[1], 它具有较高的催化活性和高度的稳定性, GOD 在电极上的固定方法与其载体的选择一直是酶电极研究领域中的重要课题之一. 关于 GOD 载体的研究已有过许多报道^[2-4], 但是以介孔碳材料作为 GOD 载体研究还很少. 介孔碳^[5-7]具有优良的导电性, 大的孔径, 高的比表面积, 规则排列的孔结构和较高的化学稳定性.

本文将 GOD 固定在介孔碳修饰的玻碳电极上, 研究了 GOD 在修饰电极上的电化学反应.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

CHI 660A 型电化学工作站, 三电极体系; 工作电极为介孔碳修饰的玻碳电极, 参比电极为银/氯化银电极, 对电极为铂电极. 所有溶液由分析纯试剂和二次蒸馏水混合配制.

1.2 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 的制备

GCE (直径为 3 mm) 用 Al₂O₃ 粉抛光至镜面, 二次蒸馏水超声洗净并自然晾干. 将介孔碳超声分散于 0.1 mol/L PBS 中, 将所得的悬浊液与 5% Nafion 溶液和 GOD 溶液充分混合均匀. 取混合溶液滴涂在预处理好的玻碳电极表面上, 得到 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion 修饰的玻碳电极.

2 结果与讨论

2.1 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 的直接电化学

图 1 是 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 与 Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 在 0.1 mol/L PBS (pH 7.1) 溶液中的循环伏安图. 由图可知: 在扫描电位窗口范围内, Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 上没发生氧化还原反应, 即该电极上不存在任何的电化学活性物质. 而对 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE CV 曲线出现一对准可逆的氧化还原峰, $E_{pa} = -0.4125$ V, $E_{pc} = -0.4463$ V, $\Delta E_p = 0.0338$ V, $E^0 = -0.4294$ V, 与其活性中心 FAD/FADH₂ 的标准电位相近^[8], 这说明固定在介孔碳载体上的 GOD 实现了自身的直接电化学.

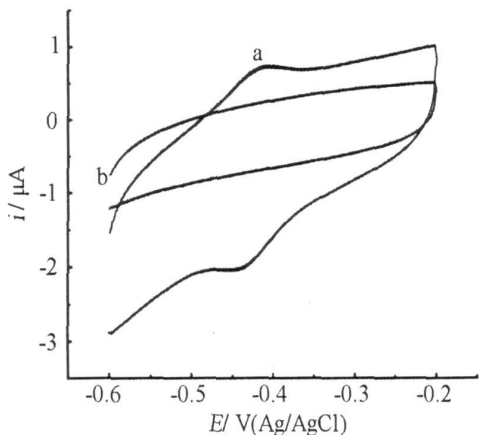


图 1 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE (a)与 Mesoporous Carbon/Nafion/GCE(b)的循环伏安图

Fig 1 Cyclic voltammograms of the GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE (a) and Mesoporous Carbon/Nafion/GCE (b)

2.2 介孔碳载体的量

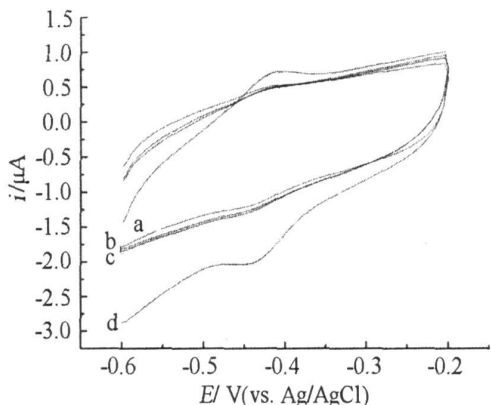


图 2 GOD在 0.0006 g/mL (c), 0.0008 g/mL (b), 0.001 g/mL(d) and 0.003 g/mL(a)介孔碳悬浮液修饰电极上的循环伏安图

Fig 2 Cyclic voltammograms of GOD on the modified electrode with 0.0006 g/mL (c), 0.0008 g/mL (b), 0.001 g/mL (d) and 0.003 g/mL (a) mesoporous carbon suspension

用 0.0006 g/mL (c), 0.0008 g/mL (b), 0.001 g/mL(d), 0.003 g/mL(a) 4种不同浓度的介孔碳悬浮液,按上述(1.2)方法分别制成 4支不同的 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE,然后将这 4支电极分别在 0.1 mol/L PBS (pH 7.1)溶液中进行循环伏安扫描,结果如图 2所示.从每一支 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE的循环伏安图中得到 GOD的阳极峰电流值和阴极峰电流值,如表 1所示.

从图 2和表 1即可看出:载体介孔碳的浓度为 0.001g·mL⁻¹时, GOD产生的阳极峰电流和阴极峰电流比其它浓度介孔碳修饰电极的 GOD的阳极峰电流和阴极峰电流都大,说明 0.001g·mL⁻¹的介孔碳悬浮液对修饰 GOD是最理想的.

2.3 电解液 pH 值对 GOD 直接电化学的影响

1)电解液 pH值对 GOD电位的影响

图 3 示出 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE在不同 pH值电解液中的循环伏安曲线.由图可见,随着支持电解质溶液 pH值由 4.90~8.00的增加, GOD的阳极峰电位和阴极峰电位均发生负移动,且其克式量电位 E^{0'}与电解液 pH值呈良好线性关系(见图 4),其直线的斜率为 -55.64 mV/pH,与文献 [9]报道的接近,说明介孔碳修饰电极上的 GOD的直接电化学反应包含两电子两质子的转移.进一步的实验还发现,如将上述经循环伏安扫描后的 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE移置于另一个不同 pH值电解液中作循环伏安(CV)测试,然后再移回原 pH值的电解液,亦可得到与原先一样的循环伏安曲线,表明该电极的阳极峰电位和阴极峰电位随电解液 pH值的变化是可逆的.

2)电解液的 pH值对 GOD峰电流的影响

GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE的阳极峰电流(I_{pa})与阴极峰电流(I_{pc})随溶液 pH值变化

表 1 GOD在不同浓度介孔碳悬浮液修饰电极上的阳极峰电流值(I_{pa})和阴极峰电流值(I_{pc})

Tab 1 I_{pa} and I_{pc} of GOD on the modified electrode with different concentration of the mesoporous carbon solution

Mesoporous carbon/g·mL ⁻¹	0.0006	0.0008	0.001	0.003
I _{pa} /10 ⁻⁷ A	1.26	1.21	2.05	1.22
I _{pc} /10 ⁻⁶ A	-1.26	-1.21	-2.05	-1.22

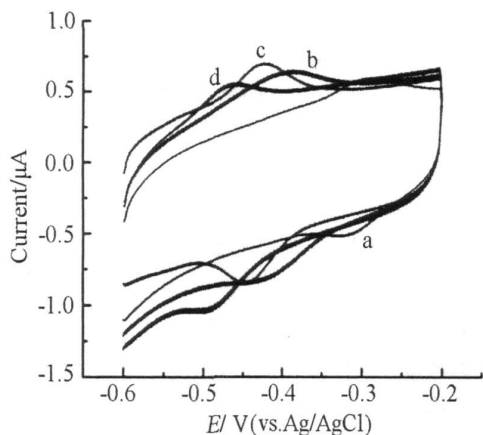


图 3 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 在不同 pH 值的电解液中的循环伏安

溶液 pH: a) 4.90, b) 6.00, c) 7.12, d) 8.00

Fig 3 Cyclic voltammograms of the GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE in different pH electrolyte solution pH: a) 4.90, b) 6.00, c) 7.12, d) 8.00

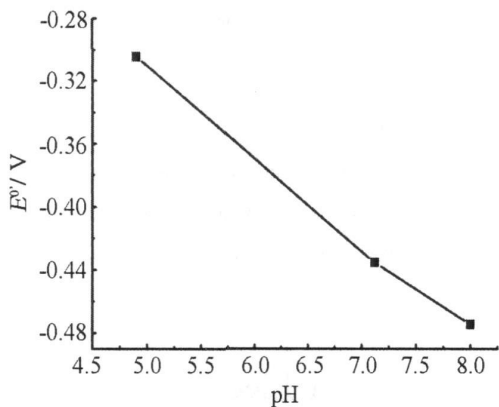


图 4 电解液的 pH 值与介孔碳修饰电极上的 GOD 的电位 ($E^{0'}$) 的线性关系

Fig 4 The linear relation of pH of electrolyte solution and formal potential ($E^{0'}$) of GOD on the modified electrode with mesoporous carbon

关系如图 5 所示: 在 pH 低于 6.0 一侧 I_{pa} 几乎无变化, I_{pc} 明显下降; 在 pH 高于 7.0 时, I_{pa} 、 I_{pc} 均下降. 只有在 pH=6~7 之间 I_{pa} 与 I_{pc} 出现了一个较平坦的区域, 阴阳两极峰电流均达到一个相对较稳定的数值, 表明 GOD 适宜的 pH 值为 6~7 之间.

2.4 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 对葡萄糖的催化氧化

图 6 示出 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 于氮气饱和的条件下, 在 0.1 mol/L PBS (pH 7.1) 中的循环伏安曲线. 当溶液中不存在中介体

羧基二茂铁时, 系统没发生任何的氧化还原反应 (见曲线 a). 当向 0.1 mol/L PBS 溶液中添加中介体羧基二茂铁时, CV 曲线立即出现了一对羧基二茂铁的氧化还原峰 (曲线 b). 再于该溶液中加入葡萄糖, 则出现了 GOD 催化葡萄糖氧化电流且氧化电流随葡萄糖浓度的增大而增大 (曲线 c、d). 综上所述, 固定于介孔碳修饰电极上的 GOD, 不仅能实现自身的直接电化学, 而且能保持其生物电催化活性.

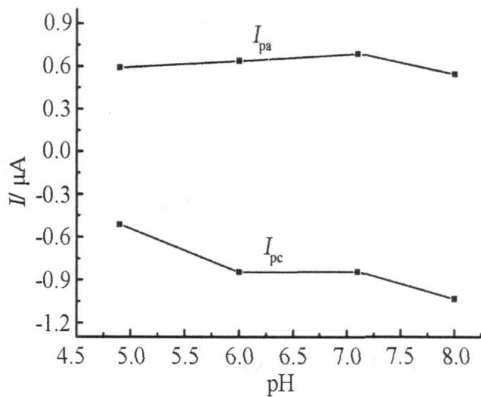


图 5 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 的阳极峰电流 (I_{pa}) 与阴极峰电流 (I_{pc}) 与 pH 值的变化关系

Fig 5 I_{pa} and I_{pc} variation of GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE depending on pH

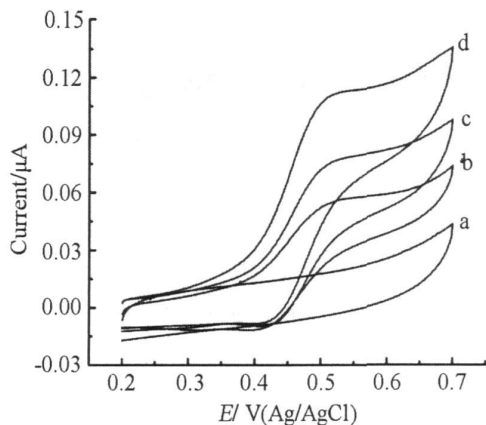


图 6 GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE 在 0.1 mol/L PBS (pH 7.1) 溶液中的循环伏安曲线

Fig 6 Cyclic voltammograms of the GOD/Mesoporous Carbon/Nafion/GCE in 0.1 mol/L PBS (pH 7.1) solution: a) the solution without FMCA; b) the solution contain FMCA; c) the solution contain FMCA and 40 mmol/dm³ MG lu; d) the solution contain FMCA and 100 mmol/dm³ MG lu

3 结 论

1) GOD在介孔碳修饰电极上的 CV扫描产生一对准可逆的氧化还原峰, 并且其克式量电位 $E^{0'}$ 接近该活性中心 FAD/FADH₂ 在中性条件下的峰电位, 实现了 GOD在介孔碳载体上的直接电化学.

2) GOD在介孔碳载体上的电化学反应受电解液 pH值的影响, pH=6~7是 GOD的最适宜活性区间, 并且该电化学反应包含两电子两质子的转移.

3)在氮气饱和的条件下, 以羧基二茂铁为电子传递中介体, GOD将葡萄糖彻底催化氧化, 并且氧化电流随葡萄糖浓度的增大而增大, GOD在介孔碳载体上保持了自身的生物学活性.

4)介孔碳材料适合作生物大分子氧化还原酶的载体, 有望在生物燃料电池和生物传感器酶电极的构建上得以应用.

参考文献 (References):

[1] Wilson R, Tumer A P F. Glucose oxidase: an ideal enzyme [J]. *J Biosens Bioelectron*, 1992, (7): 165-185.

[2] Cai C, Chen J. Direct electron transfer of glucose oxidase promoted by carbon nanotubes [J]. *J Anal Biochem*, 2004, (332): 75-83.

[3] Narasimhan K, Wingard L B. Enhanced direct electron transport with glucose oxidase immobilized on (aminophenyl)boronic acid modified glassy carbon electrode [J]. *J Anal Chem*, 1986, 2984-2987.

[4] Dai Z H, Ni J, Huang X H, et al. Direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized on a hexagonal mesoporous silica MCM-41 matrix [J]. *J Bioelectrochemistry*, 2006, 70(2): 250-256.

[5] Knuk M, Jaroniec M, Ryoo R, et al. Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(33): 7960-7968.

[6] Joo S H, Jun S, Ryoo R. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1 [J]. *J Microporous Mesoporous Mater*, 2001, 44/45(1): 53-58.

[7] Jun S S, Joo H, Ryoo R, et al. Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(43): 10712-10713.

[8] Zhao Y D, Zhang W D, Chen H, et al. Direct electron transfer of glucose oxidase molecules adsorbed onto carbon nanotube powder microelectrode [J]. *Anal Sci*, 2002, (18): 939-941.

[9] Liu S Q, Ju H X. Reagentless glucose biosensor based on direct electron transfer of glucose oxidase immobilized on colloidal gold modified carbon paste electrode [J]. *J Biosens Bioelectron*, 2003, 19: 177-183.

Direct Electrochemistry of GOD on Glassy Carbon Electrode Modified with Mesoporous Carbon

WANG Kun^{1, 2}, ZHU Lin¹, XING Wei^{1*}

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences Changchun 130022, Jilin, China;

2. Changchun Institute of Technology, Changchun 130021, Jilin, China)

Abstract: Glucose oxidase (GOD) is immobilized on glassy carbon electrode mesoporous carbon by simple method. Cyclic voltammetric results indicated that on GOD of the modified electrode a quasi-reversible redox reaction took place (GCE) surface modified at a formal potential of -0.4294 V in 0.1 mol/L phosphate buffer solution (PBS) (pH 7.1). The electrochemical reaction consisted of a two-electron transfer coupled with a two-proton transfer. The GOD can completely catalyze oxidation of glucose via electron transfer in media of ferrocene monocarboxylic acid (FMCA) in saturated solutions with N₂. The bioactivity of GOD on the modified electrode with mesoporous carbon was obviously unattacked.

Key words: glucose oxidase, mesoporous carbon, direct electrochemistry