

2008-11-28

EC-Pt/CNTs Glucose Oxidative Electrode

Jia-hua LIANG

Chun-mei ZHOU

Hong-juan WANG

Recommended Citation

Jia-hua LIANG, Chun-mei ZHOU, Hong-juan WANG. EC-Pt/CNTs Glucose Oxidative Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 418-421.

DOI: 10.61558/2993-074X.1934

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/15>

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.

EC-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极

梁家华, 周春梅, 王红娟*

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 采用乙基纤维素 (EC) 和载 Pt 碳纳米管 (CNTs) 导电复合材料固定葡萄糖氧化酶 (GOD) 制备 EC-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极. 该电极在 $0\sim 4\text{ mmol/L}$ 的浓度范围内检测葡萄糖, 灵敏度为 $0.85\ \mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$, 浸泡 18 d 后电极活性仍达 80%, EC-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极可望构建葡萄糖传感器.

关键词: 葡萄糖氧化酶; 乙基纤维素; 碳纳米管; 导电复合材料

中图分类号: Q814.2

文献标识码: A

酶生物传感器^[1]是将酶固定在电极表面作为敏感元件. 酶固定化技术^[2]决定了酶生物传感器的灵敏度、稳定性, 固定主要方法有交联法、吸附法和包埋法, 其中以吸附法^[3]最可取, 例如可将葡萄糖氧化酶吸附于碳纳米管, 而后固定在 Nafion 膜上. 但该方法仅利用固定作用较弱的物理吸附, 致使吸附的酶易脱落、电极可逆性差、效率低、电极寿命短.

本文采用纳米 Pt 碳纳米管 (Pt/CNTs) 与乙基纤维素 (EC) 制备导电复合材料, 固定葡萄糖氧化酶, 构成葡萄糖氧化酶电极, 用于葡萄糖的检测. 该导电复合材料具有良好的导电性、机械性能、可控制酶的固定量、酶潜入材料内部, 从而提高电极的稳定性和灵敏度^[4].

1 实 验

1.1 电极制备

1) EC-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极

将 1 mg 乙基纤维素 (EC)、1 mg Pt/CNTs、0.5 mg GOD 和 2 mg 固体石蜡溶于 2 mL 三氯甲烷, 超声震荡分散 (10 min), 取 10 μL 该分散液滴加于抛光玻碳电极上, 室温干燥, 再用环己烷除去电极上的石蜡, 即得 EC-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极.

2) Nafion-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极

将 Pt/CNTs 分散在 0.5% Nafion 溶液中形成

分散液 (2 mg/mL), 取 5 μL 分散液滴加在抛光玻碳电极上, 室温干燥. 再滴加 5 μL 葡萄糖氧化酶溶液 (1 mg/mL) 在电极上, 室温干燥, 即得 Nafion-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极.

1.2 形貌表征

使用 CSPM-3000 扫描探针显微镜 (本原纳米仪器公司, 配有光学显微镜) 观察电极形貌.

1.3 电化学测试

使用 AUTOLAB PGSTAT 30 电化学测试系统 (荷兰 Eco Chemie B.V.) 作循环伏安和计时安培法测试.

三电极体系: 工作电极 EC-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极或 Nafion-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极, 参比电极 Ag/AgCl 对电极 Pt 丝, 支持电解液为 pH = 7 PBS 缓冲溶液, 搅拌速率 100 r/min. 计时安培法测试, 每次实验在磁力搅拌下滴加 0.5 mL (0.08 mmol/L) 葡萄糖溶液.

2 结果与讨论

2.1 电极的形貌

图 1 为两种电极的光学显微镜照片. 可以看出, 在 Nafion-Pt/CNTs (a) 表面, CNTs 的大部分扩散并聚集在基底边缘, 形成突起的圆圈, 这不利于葡萄糖氧化酶的固定, 利用率低; 但用导电复合材

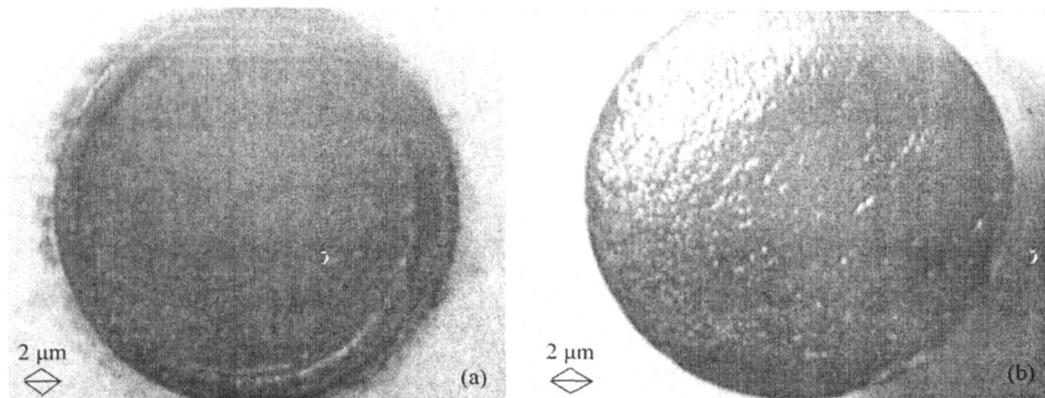


图 1 电极基底表面的光学显微镜照片 a) Nafion-Pt/CNTs 固定法, b) EC-Pt/CNTs 固定法

Fig 1 Optical microscope pictures of the electrode base with different immobilization methods

a) Nafion-Pt/CNTs b) EC-Pt/CNTs

料基底, 酶和复合材料同时固定, 由于有石蜡的存在, 表面分布均匀, 用环己烷洗去石蜡后, 碳纳米管可均匀地分布在基底表面, 增加材料的导电性, 提高了碳纳米管的利用率 (b).

图 2 和图 3 分别示出 EC-Pt/CNTs 和 Nafion-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极的扫描探针显微镜照片. 如图, EC-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极于石蜡洗去前, 结构较紧密, 表面空穴较少, 石蜡清除后,

表面有较多的凹凸空隙. 可见, 当石蜡清除后形成的空隙可使底物分子更易进入膜内, 酶与底物 (葡萄糖) 更易接触发生酶催化反应. 此外, 这一导电网状结构还能防止酶分子脱落, 从而维持电极的活性和稳定性. 虽然 Nafion-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极中也有均匀的凹凸表面, 但 CNT 大部分聚集在电极边缘, 因其中间部分的 CNT 较少, 且吸附葡萄糖氧化酶的量也较少, 易脱落.

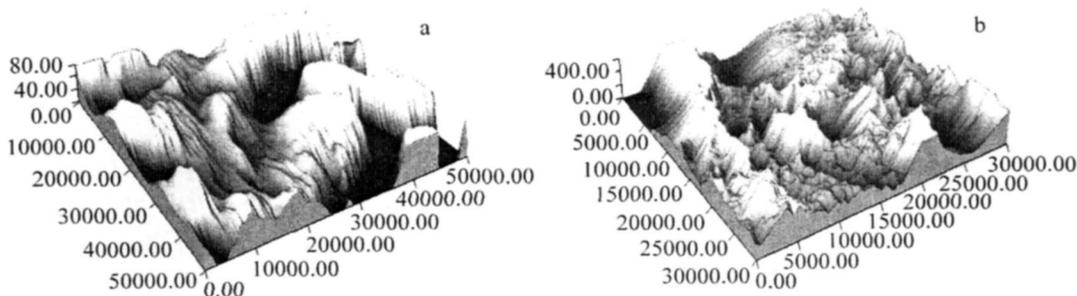
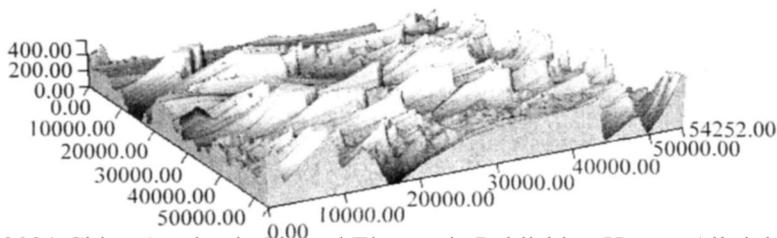


图 2 EC-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极清除石蜡前 (a) 和清除石蜡后 (b) 的扫描探针显微镜照片 (单位: $10^{-4} \mu\text{m}$)

Fig. 2 Scanning probe microscope pictures of conducting composite EC-Pt/CNTs electrode with GOD immobilization before (a) and after (b) paraffin washed off



(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
图 3 Nafion-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极的扫描探针显微镜照片 (单位: $10^{-4} \mu\text{m}$)

Fig. 3 Scanning probe microscope pictures of Nafion-Pt/CNTs with GOD immobilization

2.2 电极的电化学性能

图 4 示出 EC-Pt/CNTs 和 Nafion-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中循环伏安曲线. 由图可见, 在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中, 上述两种电极于 $0.2 \sim 0.4 \text{ V}$ 电位区间均出现一对氧化还原峰. GOD/Nafion-Pt/CNTs 电极的峰电位差 $\Delta E_p = 90 \text{ mV}$, 而 GOD/EC-Pt/CNTs 电极的 $\Delta E_p = 65 \text{ mV}$, 几乎接近可逆电极的 ΔE_p (59 mV), 可见该电极的可逆性好, 这可能与 Pt/CNTs 均匀分散有关.

2.3 葡萄糖检测

使用 EC-Pt/CNTs 和 Nafion-Pt/CNTs 葡萄糖氧化酶电极检测葡萄糖的计时安培曲线如图 5a 所示. 显然后者的响应电流比前者的高. 图 5b 表示两电极在 $0 \sim 4 \text{ mmol/L}$ 范围内电流~浓度的线性变化关系. 线性拟合方程分别为: GOD/Nafion-Pt/CNTs 电极 $y = 1.0993x + 0.1405$, 相关系数 R 为 0.9979 , 检测灵敏度 $1.1 \mu\text{A}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; GOD/EC-Pt/CNTs 电极 $y = 0.8507x + 0.0395$, 相关系数 R 为 0.9991 , 灵敏度 $0.85 \mu\text{A}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

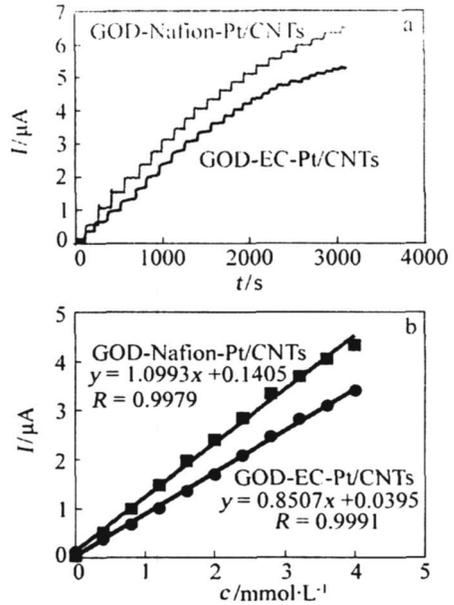


图 5 两种葡萄糖氧化酶电极检测葡萄糖的计时安培曲线 (a) 及其响应电流随浓度变化的线性拟合 (b) 工作电位 0.5 V , 搅拌速率 100 r/min , 测定过程依次改变葡萄糖浓度添加量为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig 5 Chronoamperometric responding curves (a) and linear fit of responding current and concentration (b) with the two glucose oxidation electrodes at working potential of 0.5 V , stirring rate of 100 r/min and glucose concentration increment of $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ during measurement

2.4 电极的稳定性

图 6 为葡萄糖氧化酶生物电极经 PBS (4°C) 溶液浸泡后对葡萄糖响应的衰减变化. 图中示出 GOD/Nafion-Pt/CNTs 电极经浸泡 10d 左右电极活

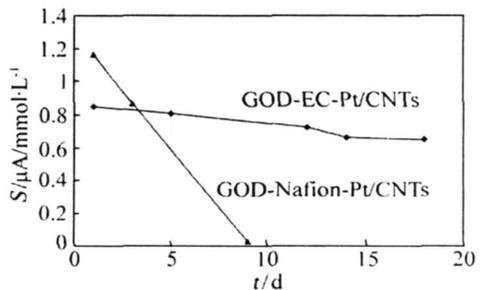


图 6 两种葡萄糖氧化酶的电极检测灵敏度随浸泡时间的变化关系图 电解液: PBS 4°C

Fig 6 Relationship between the detecting sensitivity of the glucose oxidation electrodes with different immobilization methods and storage time electrolyte: PBS 4°C

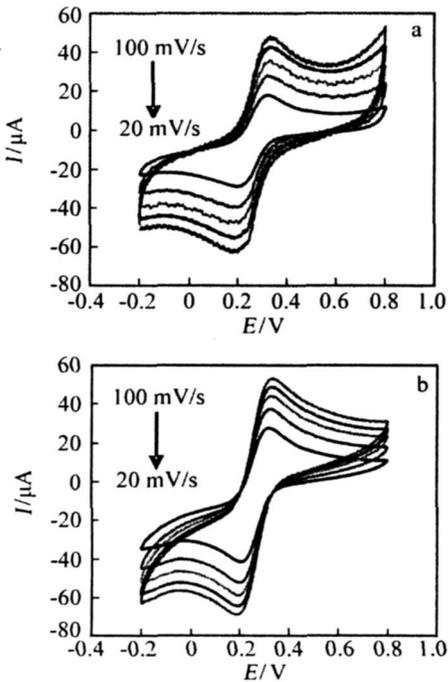


图 4 两种葡萄糖氧化酶电极在铁氰化钾支持电解液中的循环伏安图
a) Nafion-Pt/CNTs 固定法, b) EC-Pt/CNTs 固定法
Fig 4 Cyclic voltammograms of two glucose oxidation electrodes in $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution at different scan rates a) Nafion-Pt/CNTs b) EC-Pt/CNTs

性即完全消失,这可能是 Nafion-Pt/CNTs 对 GOD 的弱吸附,在浸泡过程中 GOD 易从电极上脱落;而 EC-Pt/CNTs 电极则因酶可能嵌入该材料,不易流失,经浸泡 18 d 后,活性仍达到 80%。

3 结 论

用 EC-Pt/CNTs 固定 GOD 制备 EC-Pt/CNTs 葡萄糖电极,该电极可逆性好,对葡萄糖检测灵敏度为 $0.85 \mu\text{A}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$,电极寿命:浸泡 18 d 电极活性仍达到 80%,并可望以此电极构建葡萄糖氧化酶传感器。

参考文献 (Reference):

[1] Wang Er-kang (汪尔康). The analytical chemistry of 21

century [M]. Beijing: Scientific Publishing Company, 1999. 216-227.

[2] Wu Lin (伍林), Cao Shu-chao (曹淑超), Yi De-lian (易德莲), et al. Progress on study of enzyme biosensor [J]. J Transducer Tech. 2005, 24(7): 4-9.

[3] Liu B H, Hu R Q, Deng J Q. Characterization of immobilization of an enzyme in a modified Y zeolite matrix and its application to an amperometric glucose biosensor [J]. Anal Chem. 1997, 69(13): 2343-2348.

[4] Zhang Guo-lin (张国林), Pan Xian-hua (潘献华), Kan jin-qing (阚锦晴), et al. Studies on conducting composite material glucose oxidase biosensor [J]. Acta Phys-Chim Sin. 2003, 19(6): 533-537.

EC-Pt/CNTs Glucose Oxidative Electrode

LIANG Jia-hua ZHOU Chun-mei WANG Hong-juan*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A glucose oxidative electrode (GOD), EC-Pt/CNTs glucose oxidative electrode was constructed by ethyl cellulose (EC) and Pt/CNTs. The sensitivity of the EC-Pt/CNTs GOD is $0.85 \mu\text{A}/\text{mM}$ in the concentration range of $0 \sim 4 \text{ mmol/L}$ of glucose. After dipped in PBS (4°C) for 18 days, the activity of the EC-Pt/CNTs GOD can reach 80%. It is promising for the EC-Pt/CNTs GOD to be used to construct glucose biosensor.

Key words: glucose enzyme, ethyl cellulose, carbon nanotubes, conducting composite