以聚邻苯二胺修饰的镀铂玻碳电极为基底的葡萄糖传感器

纪学峰** 章咏华*

(中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究实验室,130022 长春)

关键词 聚邻苯二胺,玻碳电极,化学修饰电极,葡萄糖氧化酶

生物电化学传感器所面临的主要问题,就是干扰和污染. 具有选择渗透性的聚合物膜可以防止电活性物质到达电极表面和大分子物质对基底电极的污染,提高电极的选择性,延长使用寿命. 这方面的报道已很多[1,2]. 电聚合的邻苯二胺膜的选择渗透性已有报道[3,4]. 其优点是薄(<10nm),且具有自身的绝缘性[5],可以被均匀地聚合在电极表面. 我们用这种聚合物膜修饰电极为基底电极,化学交联法将葡萄糖氧化酶(GOD)固定在基底电极表面,制备了葡萄糖传感器,该传感器可以有效地消除电活性物质的干扰. 由于膜薄,电极的响应特别快.

仪器和试剂:DH-1 型恒电位仪,X-Y 记录仪,PHS-3 型酸度计,电解池由酶、铂、银-氯化银三电极体系构成. 试剂:GOD(E. C. 1. 1. 3. 4,23500U/g,Sigma);邻苯二胺(98%,国产);葡萄糖,尿酸,抗环血酸都为生化试剂,冰箱保存. 其余为分析纯,水为二次蒸馏水.

GOD 电极的制备:将玻碳、铂、Ag/AgCl 三电极放在 3%的氯铂酸钾水溶液中,在－0. 15～＋0. 70V(vs. Ag/AgCl)之间扫描 4 分钟,扫速 120mV/s. 取出洗净,再放入 3. 5mmol/L 的 pH6. 5 的邻苯二胺磷酸缓冲液中,在 0. 0～＋0. 8V 之间扫描 10～12 周,扫速 120mV/s,这时邻苯二胺在镀铂电极上的氧化电流消失,得到聚邻苯二胺修饰电极,自然干燥后备用.

取 2mg GOD、6mg 牛血清白蛋白,用 0. 5mL pH7. 0 的磷酸缓冲液溶解,加 50μL 12. 5%的戊二醛溶液,搅匀,取此溶液 10μL 滴在修饰电极表面,冰箱中干燥成膜,取出洗净后,磷酸缓冲液中冰箱保存.

β-D-葡萄糖的测定:在 10mL 电解池中加入 pH7. 0 0. 1mol/L 的磷酸缓冲液 2mL,搅拌,在 18±0. 5℃,＋0. 7V (vs. Ag/AgCl),用 X-Y 记录仪记录电流随葡萄糖浓度的变化. 用标准曲线法测定溶液中葡萄糖的浓度.

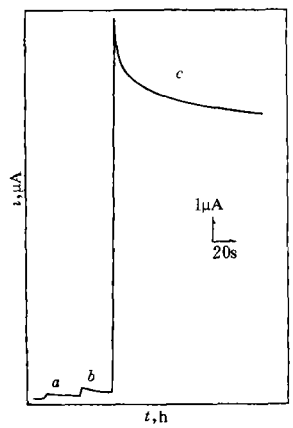


图 1 不同物质在膜修饰镀铂玻碳电极上的电流响应

pH 7. 0;T 18℃;E ＋0. 7V *vs.* Ag/AgCl

各物质浓度都为 1mmol/L,

a,*b*,*c* 为抗坏血酸,尿酸,H_2O_2

结果与讨论

电聚合邻苯二胺膜的选择渗透性 聚邻苯二胺膜具有选择渗透性,可以防止电活性物质对测定的影响,但可以允许 H_2O_2 通过膜到达电极表面. 图 1 为不同物质在膜修饰电极上的电流响应,表 1 列出了各种物质在不同电极上的相对

1992-03-28 收稿;1992-09-14 修回.

国家自然科学基金资助课题. **现在天津石化公司研究所工作.

响应电流，可以看出，聚邻苯二胺膜具有良好的选择渗透性. 实际上，任何像邻苯二胺或比邻苯二胺大的分子都无法通过聚邻苯二胺膜. 邻苯二胺的氧化电流逐渐减小到消失，说明随着膜的生成，邻苯二胺不再到达电极表面.

表 1　各种物质在不同电极上的相对响应电流

化合物	相对响应电流，%，以对 H_2O_2 响应为 100%	
	镀铂 GCE	聚合物膜修饰的镀铂 GCE
H_2O_2	100.0	100.0
抗坏血酸	81.5	1.5
尿酸	88.0	2.6

条件同图 1.

葡萄糖传感器的性能　酶电极经 40 天 600 次寿命测定，电流响应无明显下降. 表 2 为酶电极对同一试样连续 7 次测定的结果，测定的标准偏差小于 1%. 对已知浓度的葡萄糖，应用标准曲线法对实验值和标准值进行比较. 酶电极 5 次测定的回收率为 99%～105%，平均回收率为 100.6%(表 3).

表 2　酶电极测定的重现性

次数	1	2	3	4	5	6	7
i,μA	4.85	4.78	4.80	4.82	4.75	4.82	4.82
$\bar{i}$,μA		4.80					
σ		0.033					
$\sigma/\bar{i}$		0.007					

葡萄糖 2.5mmol/L；其它条件同图 1.

表 3　回收率测定

次数	1	2	3	4	5
实际浓度，mmol/L	0.75	2.0	4.0	5.0	6.0
测定浓度，mmol/L	0.75	2.1	4.0	4.95	5.95
回收率，%	100.0	105.0	100.0	99.0	99.2
平均回收率，%		100.6			

T=15℃，其它条件同图 1.

参 考 文 献

1　Sittampalam G, Wilson G S. *Anal Chem*, 1983, **55**: 1608

2　Harrison D J, Turner R F B, Baltes H P. *Anal Chem*, 1988, **60**: 2002

3　Oyama N, Ohsaka T, Shimizu T. *Anal Chem*, 1985, **57**: 1526

4　Ohsaka T, Hirokawa T, Miyamoto H, *et al*. *Anal Chem*, 1987, **59**: 1758

5　Sasso S V, Pierce R J, Walla R, *et al*. *Anal Chem*, 1990, **62**: 1111

A GLUCOSE SENSOR BASED ON POLY-1,2-DIAMINOBENZENE MODIFIED PLATINIZED GLASSY CARBON ELECTRODE

Ji Xuefeng and Zhang Yonghua*

(*Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences*, 130022 *Changchun*)

Abstract　A platinized glassy carbon electrode (GCE), electropolymerized with 1,2-diaminobenzene and immobilized with glucose oxidase (GODx), is used in the construction of a sensor for the determination of glucose. The platinum coating provides an increased current response to the oxidation of bydrogen peroxide as compared with a bare GCE. The permselectivity of 1,2-diaminobenzene polymer can drastically reduce the effects of electroactive interferents, such as ascorbic acid and uric acid, and prevent high molecular weight species from fouling on the electrode surface. The sensor remains the advantages of conventional GODx electrode such as high response, wide linear range, fast response and has high selectivity and reproducibilty.

Keywords　polyaminobenzene, glassy carbon electrode, chemically modified electrode, glucose oxidase