

# N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物 修饰的葡萄糖电极的研究

田承云\* 陈 静 张 黎

(上海师范大学化学系 上海 200234)

**摘要** 于铂电极上修饰一层 N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物膜,应用循环伏安法对聚合物的电化学性能进行研究,发现 N-位取代吡咯聚合物的电活性大大降低,聚合物中的二茂铁基团氧化还原性能稳定,制成酶电极后,在 +0.2 V 对葡萄糖有一明显的催化峰,而对抗坏血酸、尿酸则几乎没有响应.该葡萄糖电极性能稳定,连续工作十天,响应值基本不变.

**关键词** N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯,聚合物,修饰电极,循环伏安法,葡萄糖电极

近几年来,在聚合物修饰电极方面的研究已获得了迅速的发展,各种具有功能性基团的聚合物膜修饰电极在电催化、化学释放、生物传感器及电分析化学等领域都有广泛的应用<sup>[1~2]</sup>. 聚吡咯是一种较好的电极修饰材料,而具有催化性能的功能聚吡咯修饰电极的研究已有许多的发展,其中含二茂铁基团的吡咯衍生物的聚合物修饰电极尤其受到人们的重视;二茂铁及二茂铁衍生物是酶生物传感器良好的电子转移介体,但用简单的方法将二茂铁掺杂于聚吡咯中制成电极,存在二茂铁易流失及易受一些电活性物质干扰、制成的酶生物传感器很不稳定等缺点.由于吡咯单体上含有活性基团 N-H,通过化学反应将二茂铁基团连接在吡咯的 N 位上,可合成含二茂铁基团的吡咯衍生物<sup>[3~5]</sup>.在这种吡咯衍生物聚合物上进行酶固定化使酶直接与聚合物中的二茂铁基团相互作用,可制作成能检测葡萄糖而不需要溶液中存在任何电子介体的生物传感器.

本文应用合成的功能性二茂铁吡咯衍生物单体,通过电化学聚合方法修饰到电极表面,应用循环伏安法研究了聚合物的电化学性能;同时在修饰电极上固定葡萄糖氧化酶,研制出性能稳定的葡萄糖传感器.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

DJS-292 型恒电位仪(上海雷磁仪器厂),DCG-1 多功能程序给定器(中国科学院长春应用化学研究所),LM-15 型记录仪(上海大华仪器厂),铂电极(1 cm<sup>2</sup>),饱和甘汞电极.

葡萄糖氧化酶(GOD, 168 ×10 U/g, Sigma 公司),铁氰化钾,高氯酸锂,氯化钾,吡咯使用

本文 1998-03-03 收到,1998-05-18 收到修改稿; 上海市教委技术发展基金资助项目

\* 通讯联系人

前经过蒸馏(b.p 128 ~ 130 °C),实验用水为二次蒸馏水,其它试剂为分析纯.

## 1.2 实验步骤

### 1) N - 二茂铁乙酰胺丙基吡咯的合成

在适量的二茂铁乙酰氯中加入过量的 N-丙胺吡咯,于 100 °C 下水浴加热 1 小时,可得粗产品,分离提纯后制得纯的 N-二茂铁乙酰胺丙基吡咯.详细合成步骤参见文献<sup>[6]</sup>.

### 2) N-二茂铁乙酰胺丙基聚合物修饰电极的制备

#### a) 电极的处理

将铂电极放入 1:1 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,用超声波清洗 5 min,取出后用蒸馏水清洗数次;再将铂电极放入 0.3 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中,于 - 0.2 ~ + 1.2 V 电位下循环扫描 10 min 即成.

#### b) 吡咯及其衍生物聚合物修饰电极制备

应用三电极系统,以铂为工作电极、另一铂电极为对电极、甘汞电极为参比电极,分别放在 0.1 mol/L N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯(含 0.5 mol/L  $\text{LiCO}_4$ )的乙腈溶液中,在 0 ~ + 1.5 V 电位下,以 100 mV/s 扫描速度循环扫描电聚合 5 min,即可制得吡咯及吡咯衍生物聚合物的修饰电极.

### 3) 吡咯衍生物聚合物修饰的葡萄糖传感器制作

将 15  $\mu\text{L}$  的磷酸盐缓冲溶液(含 10 g/L 葡萄糖氧化酶,5 %牛血清蛋白,3 % 戊二醛)滴在吡咯衍生物聚合物修饰电极上,置入干燥器,干燥后用蒸馏水冲洗,存放在 4 °C 冰箱中备用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物的

#### 红外光谱分析

电聚合制备的 N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物经红外光谱测定,发现在 1 660  $\text{cm}^{-1}$ 、1 540  $\text{cm}^{-1}$  处各有一强吸收峰,分别是 C = O 和 C - N 吸收峰;而在 3 300  $\text{cm}^{-1}$  处出现的则为 N-H 吸收峰,这说明聚合物

中有  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NHR}- \end{array}$  基团的存在.可见通过亲核反应,二茂铁基团被连接在 N-位吡咯取代基团上.

### 2.2 N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物

#### 电化学行为

图 1 为 N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物在含 0.1 mol/L  $\text{LiCl}_4$  的乙腈溶液中的循环伏安图.由图可知:在 - 0.8 ~ + 1.1 V 扫描范围内出现两对氧化 - 还原峰,其中 - 0.1 V 和 - 0.2 V 上的峰对应于吡咯衍生物聚合物的氧化还原;而 + 0.7 V 和 + 0.60 V 的峰则对应于二茂铁基团的氧化还原,这一对氧化还

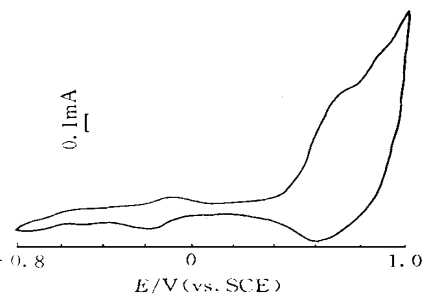


图 1 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  乙腈溶液中 N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物修饰电极循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram of poly [N-(3-ferrocene acetamino propylpyrrole)] film modified electrode in  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution containing 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4$ . Scan rate: 100 mV/s

原峰很稳定,不随扫描速度的变化而变化,由此也说明二茂铁基团通过共价键连接在 N 位吡咯取代基上很稳定,不易流失。

从图 2 可知:聚吡咯修饰电极较未修饰聚吡咯的铂电极在铁氰化钾溶液中有更大的氧化还原电流,说明聚吡咯膜具有较好的电活性,铁氰化钾能在聚吡咯膜上直接发生氧化还原反应;但对 N-二茂铁乙酰胺丙基吡咯聚合物修饰电极,其在铁氰化钾溶液中的氧化还原电流却大大减小,原因是  $K_3[Fe(CN)_6]$  既不易在 N 位取代的吡咯聚合物膜表面氧化还原,而  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  也很难穿透聚合物膜到达铂电极表面发生氧化还原反应,可见 N 位取代后的吡咯衍生物聚合物,其电活性较之聚吡咯明显减小;但前者在 0.21 V 和 +0.15 V 处仍有一氧化还原峰,对应于二茂铁基团的氧化还原。

图 3 是 N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物修饰电极在 5 mmol/L 葡萄糖溶液(含 200 U/mL GOD pH = 7.0 磷酸缓冲液,通氮除氧 5 min)中的循环伏安图,在 +0.20 V 左右有一明显的催化峰,说明聚合物中的二茂铁基团在葡萄糖氧化酶催化葡萄糖氧化反应中起电子传递体作用;若再于溶液中分别加入 0.5 mmol/L 的抗坏血酸或尿酸,其葡萄糖催化峰电流也无变化。表 1 是几种物质在聚吡咯衍生物电极上的响应,由表可见,即使在 +0.6 V 测定葡萄糖时,抗坏血酸及尿酸也不会产生干扰。这可能是导电性小的聚合物结构致密,抗坏血酸和尿酸等分子不易通过,也不易在聚合物膜上氧化,而  $H_2O_2$  小分子则可通过聚合物膜。

表 1 吡咯衍生物聚合物修饰电极上某些电活性物质的响应

Tab. 1 Response of some electroactive substance on the pyrrole derivative polymer modified electrode (pH = 7.0 PBS, working voltage = 0.6 V)

Response Substance	$H_2O_2$	Vc	Uric acid
	1 mmol/L	0.5 mmol/L	0.5 mmol/L
Response Current	4.25	0.01	0.03

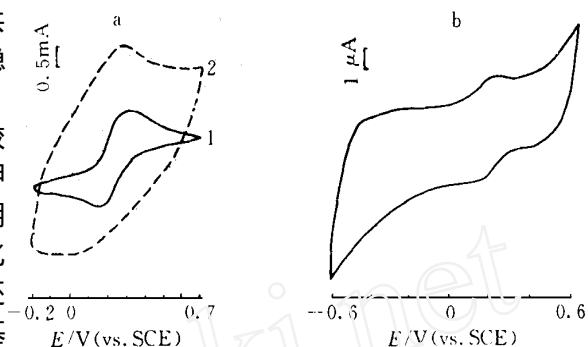


图 2 三种不同电极在 5 mmol/L  $K_3[Fe(CN)_6]$  中的循环伏安图

Fig. 2 The cyclic voltammograms of various electrodes electrodes in 5 mmol/L  $K_3[Fe(CN)_6]$

a) 1. Pt electrode 2. polypyrrole modified electrode; b) pyrrole derivative polymer modified electrode  
scan rate: 100 mV/s

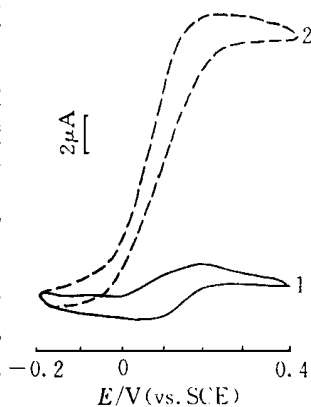


图 3 N-(3-二茂铁乙酰胺基)丙基吡咯聚合物修饰电极在 5 mmol/L 葡萄糖溶液中的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the poly [N-(3-ferrocene acetamino propylpyrrole)] film modified electrodes in 5 mmol/L Glucose  
1) without the glucose; 2) 5 mmol/L glucose  
scan rate: 100 mV/s, pH = 7.0 PBS

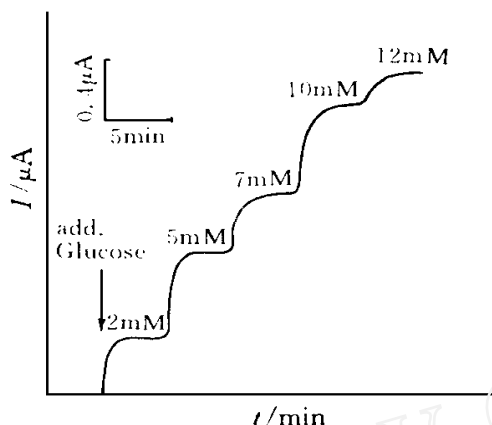


图4 葡萄糖溶液中葡萄糖传感器的响应曲线

Fig. 4 Response curve of the glucose sensor in glucose solution

working potential: +0.2 V

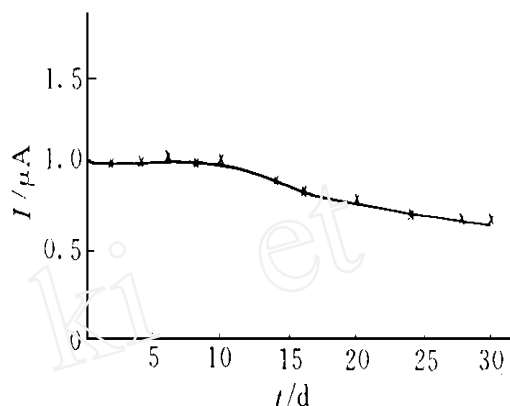


图5 葡萄糖传感器的稳定性

Fig. 5 Stability of the glucose sensor

[glucose] = 5 mmol/L, working potential:  
= 0.2 V

### 2.3 葡萄糖传感器的响应

图4示出吡咯衍生物聚合物修饰的葡萄糖传感器对葡萄糖的响应曲线。由图可见,葡萄糖传感器响应时间为2 min,线性范围为0.1~10 mmol/L。稳定性是生物传感器的重要指标,本文通过将含二茂铁基团的吡咯衍生物电聚合修饰在铂电极上,再制成葡萄糖电极;该电极稳定性较好,连续工作十天响应电流值基本不变(见图5),说明二茂铁介体稳定,不易流失。一个月后,其响应值只有原来的70%,主要原因可能是固定酶的部分失活所致。

致谢:感谢上海市教委技术发展基金的资助和章宗穰教授在实验中给予的帮助和指导

## The Study of poly [N-(3-ferrocene acetamino propyl-pyrrole)] film modified glucose electrode

Tian Chengyun\* Chen jing Zhang Li

(Dept. of chem., Shanghai Normal Univ., Shanghai 200234)

**Abstract** A poly [N-(3-ferrocene acetamino propyl-pyrrole)] film modified electrode was fabricated and studied by cyclic voltammetric method. The result shows that the modified electrode can give stable redox peaks of ferrocene, and an obvious catalytic peak due to glucose;

This modified electrode was used to fabricate a glucose sensor which operates at  $+0.2\text{ V}$ , so that the ascorbic acid or uric acid doesn't affect the accuracy detection of glucose concentration. The sensor has a linear range of  $0.1 \sim 10\text{ mmol/L}$  glucose, which the period of long-term stability and response time of the sensor are about ten days and 2 min.

**Key words** Pyrrole derivative, Polymer, Modified electrode, Cyclic voltammetry, Glucose sensor

## References

- 1 Widrig C A, Ryan M D, Ewing T G. Dynamic electrochemistry: Methodology and application, Anal. Chem., 1990, 62:1R
- 2 王美全, 方惠群, 史 坚, 陈洪渊. 功能聚吡咯膜修饰电极的制备及其应用. 分析化学, 1993, 21(4):474
- 3 Foulds N C, Lowe C R. Immobilization of glucose oxidase in ferrocene-modified pyrrole polymers. Anal. Chem., 1988, 60:2473
- 4 Rosenthal M V, Skotheim T, Warren J. Ferrocene-functionalized polypyrrole films. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985, 342
- 5 Schalkhammer T, ManrBuxbaum E, Pittner F, Urban G. Electrochemical glucose sensors on permselective non-conducting substituted pyrrole polymers. Sensors and Actuators B, 4(1991) 273
- 6 田承云, 陈 静, 张 黎. 吡咯衍生物的合成及表征. 上海师范大学学报, 1998, 4