

基于MWCNTs/GOx/LIG电极的 葡萄糖电化学传感研究

陈依伊, 周宇辰, 罗萍, 陈莞淳, 李艳霞*

(闽江学院 材料与化学工程学院, 福建 福州 350108)

摘要: 糖尿病作为全球公共卫生领域的重大挑战, 其早期诊断与动态监测对疾病管理具有重要意义。该文构建了一种基于碳纳米管复合酶修饰的激光诱导石墨烯(LIG)电极的葡萄糖传感器。采用激光直写技术制备3D图案化石墨烯三电极体系, 通过戊二醛将氨基化多壁碳纳米管(N-MWCNTs)和葡萄糖氧化酶(GOx)共价结合并修饰到LIG电极工作区域表面, 采用计时电流法测定葡萄糖在该复合电极上的电流响应。结果表明, N-MWCNTs的交联有效提高了葡萄糖传感器的灵敏度, 所制备复合电极对葡萄糖溶液在 $0.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol/L浓度范围内具有良好的电流响应, 检出限为 0.5×10^{-7} mol/L, 表现出较高的灵敏度、良好的精密度、重复性、选择性、稳定性及柔性, 可用于血清、汗液、尿液等生物样品中葡萄糖的检测。LIG固定酶电极制备简单、绿色、低成本, 在便携式血糖检测中展现出广阔应用前景。

关键词: 葡萄糖; 电化学传感器; 葡萄糖氧化酶; 多壁碳纳米管; 激光诱导石墨烯

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)12-2507-09

Study on Electrochemical Glucose Sensing Based on MWCNTs/GOx/LIG Electrodes

CHEN Yi-yi, ZHOU Yu-chen, LUO Ping, CHEN Wan-chun, LI Yan-xia*

(College of Materials and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Diabetes mellitus is a major challenge in the global public health field, and its early diagnosis and dynamic monitoring are of great significance for disease management. In this paper, a glucose sensor based on laser-induced graphene (LIG) electrode modified by carbon nanotube-enzyme complex was constructed. A 3D patterned graphene three-electrode system was prepared by laser direct writing technology. The aminated multi-walled carbon nanotubes (N-MWCNTs) and glucose oxidase (GOx) were covalently bound and modified to the surface of the working area of the LIG electrode by glutaraldehyde. The current response of glucose on the composite electrode was determined by chronoamperometry. The results showed that the cross-linking of N-MWCNTs could effectively improve the sensitivity of glucose sensors. The prepared composite electrode had a good current response to glucose solution in the range of $0.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol/L concentration, and the detection limit was 0.5×10^{-7} mol/L. The sensor exhibits high sensitivity, good precision, repeatability, selectivity, stability and flexibility, and can be used for glucose detection in biological samples such as serum, sweat, urine, etc. The preparation of the LIG immobilized enzyme electrode is simple, green and low-cost, and shows broad application prospects in portable blood glucose detection.

Key words: glucose; electrochemical sensor; glucose oxidase; multi-walled carbon nanotubes; laser-induced graphene

近年来,随着人们膳食结构和生活方式的改变,糖尿病发病率迅猛增长,严重威胁大众身体健康,控制和监测血糖水平显得尤为必要。基于葡萄糖氧化酶(GOx)的电化学生物传感器,凭借其高特异性、高灵敏度、制备流程简易、响应迅速以及成本低廉等特点,已被广泛用于葡萄糖水平监测^[1-2]。尽管目前市面上已开发出较为成熟的血糖仪,但其性能及检测方式不能完全满足患者的需求。研究人员对于葡萄糖传感器的开发主要是基于酶^[3]和非酶^[4],尽管非酶传感器在实际样品检测中具有更长的储存寿命

收稿日期: 2025-03-01; 修回日期: 2025-04-12

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2024J011175); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202410395008)

* 通讯作者: 李艳霞, 博士, 教授, 研究方向: 生物传感与药物质量控制, E-mail: yxli09@163.com

网络首发时间: 2025-10-22

和更稳定的性能,但GOx表现出更高的选择性和灵敏度。GOx作为生物受体构建的电化学生物传感器大多是电流型,其工作原理是在一定电位条件下,酶催化葡萄糖产生 H_2O_2 , H_2O_2 在带有电压的电极上被分解,释放电子并提供工作电流,传感元件中产生的电流与葡萄糖浓度直接关联。

然而,由于酶的活性位点深埋在电绝缘性良好的假体外壳内,实现从活性位点到电极表面的电子转移具有挑战性,导致生物传感器的重现性低和稳定性差,因此探索能够促进酶活性位点与电极表面之间电子转移的方法至关重要^[5-6]。纳米材料在生物传感器中的使用是克服这些问题的有效解决方案^[7-9]。碳基纳米材料,尤其是碳纳米管(CNTs),具有优异的导电性、独特的纳米结构、高催化活性、丰富的表面活性位点以及优良的吸附性能,使其在电化学生物传感领域具有独特优势^[10-12]。由于CNTs的网格长度相对较短,不易被杂质置换,电子在管道传输时不会引起散射现象,因此能够在电极和酶的氧化还原中心之间提供有效的电子转移^[13]。此外,CNTs改性电极还可以减少污染物对电极表面的影响,这些特性使碳纳米管成为各种电化学生物传感器的理想选择^[14]。CNTs表面生成或共价附着—COOH、—OH和—NH₂官能团可有效改善其亲水性^[15-16]。同时,附着在碳纳米管上的官能团利于进一步功能化,为识别元件的固定创造了有利条件^[17]。2019年,来自哈佛大学的Ingber教授等^[18]设计了一种由牛血清白蛋白(BSA)与戊二醛(GA)交联,同时掺杂导电纳米材料的抗污涂层复合材料,表明GA可有效交联蛋白分子。GOx是一种氧化还原蛋白酶,GA能够通过其2个醛基(—CHO)与蛋白质中的氨基(—NH₂)发生反应,形成稳定的共价交联结构。富含氨基的N-MWCNTs易与蛋白质通过GA形成共价交联,提高电极导电性,这种共价交联比物理掺杂更利于提供稳定的结构支撑。

本文采用一锅法将戊二醛交联后的氨基化多壁碳纳米管(N-MWCNTs)和GOx一步修饰至柔性激光诱导石墨烯(LIG)电极工作区域,从而制备了MWCNTs/GOx/LIG葡萄糖传感电极,用于葡萄糖的便携式高灵敏检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nano Pro-Ⅲ型激光打印机(制备LIG电极),购自天津嘉银纳米科技有限公司;Palmsens4电化学工作站,购自雷迪美特中国有限公司。聚酰亚胺(PI)膜,厚度0.08 μm,购自天津嘉银纳米科技有限公司;导电银浆,购自深圳市奥斯邦股份有限公司;Ag/AgCl浆,购自广州市银标贸易有限公司;铁氰化钾(分析纯)、葡萄糖(分析纯)、50%戊二醛,购自福州鑫裕华实验仪器有限公司;葡萄糖氧化酶(GOx, 150 U/mg)、人工汗液、人工尿液、胎牛血清(FBS),购自源叶生物科技有限公司;磷酸盐缓冲盐(PBS, 0.1 mol/L, pH 7.3~7.5),购自阿拉丁试剂上海有限公司;氨基化多壁碳纳米管(N-MWCNTs),外径8~18 nm、长度50 μm,购自江苏先丰纳米材料科技有限公司。

1.2 MWCNTs/GOx/LIG电极的制备

LIG电极的制备:将PI膜粘贴于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上,去除粘贴时产生的气泡。Nano Pro-Ⅲ激光打印机与电脑连接,设置激光相对强度为35%,雕刻深度为25%,在PI膜表面用激光打印出石墨烯三电极图案,将电极依次用乙醇溶液、去离子水淋洗,室温下静置晾干。在石墨烯电极尾部点涂导电银浆,参比电极端点涂Ag/AgCl浆,剪取长方形PI膜,与工作区域圆底部相切粘贴,避免触碰三电极表面,放入培养皿中盖好静置过夜,得到待使用的电极。

MWCNTs/GOx/LIG电极的制备:配制终浓度为5 mg/mL的GOx和1 mg/mL的N-MWCNTs混合水溶液,取690 μL加入20 μL 50%的GA,混匀后取10 μL滴加在LIG电极工作区域,室温过夜,使用前纯水淋洗,晾干后使用。

1.3 电化学分析方法

循环伏安分析:电化学测试使用由PStrace软件控制的Palm Sensit 4便携式电化学工作站。循环伏安法(CV)测量在固定的电位范围内以100 mV·s⁻¹的扫描速率进行,氧化还原探针为含0.1 mol/L KCl的5 mmol/L的K₃[Fe(CN)₆]溶液。

葡萄糖电化学传感分析:将制得的MWCNTs/GOx/LIG电极连接到Palm Sensit 4便携式电化学工作站上,1.1 V电位下,采用计时电流法测量电化学信号,间隔80 s依次滴加100 μL由低到高不同浓度

的葡萄糖溶液, 得到 $I-t$ 曲线。

生物样品分析: 生物样品经 PBS 稀释后使用, 胎牛血清稀释 20 倍, 人工尿液和人工汗液稀释 2 倍。于 3 种不同生物流体样本中添加终浓度依次为 0.5×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 2.5×10^{-3} mol/L 的葡萄糖溶液, 采用计时电流法对不同浓度葡萄糖溶液进行检测, 并计算在汗液、尿液和血清样本中的回收率。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs/GOx/LIG 电极的传感策略

MWCNTs/GOx/LIG 电极的制备过程如图 1 所示。首先, 通过原位激光直写技术实现工作电极、对电极和参比电极的一体化集成, 其制备简单、绿色环保, 显著提升了检测系统的紧凑性与稳定性。石墨烯的高导电性和电极表面的介孔结构产生的高比表面积, 可实现电化学分析的高灵敏响应^[19]。其次, 采用 GA 交联法将 N-MWCNTs 和 GOx 共价交联, GA 两端的醛基分别与 N-MWCNTs 上的氨基、GOx 上的氨基反应形成 Schiff's 碱^[20-21], 混合后的溶液直接滴涂在工作电极表面, 交联形成的网状结构固载在电极表面使酶固定化, 得到 MWCNTs/GOx/LIG 电极。MWCNTs 凭借其高比表面积、优异的导电性和独特的一维纳米结构可增大电极活性面积、加速电子传递并对目标分析物进行富集与催化, 从而提高电化学分析的灵敏度。GOx 可特异性地催化葡萄糖发生氧化反应, 将葡萄糖转化为葡萄糖酸内酯和过氧化氢, 同时产生电子转移, 进而实现对葡萄糖浓度的定量分析。同时电极表面的网状结构提升了电极表面稳定性和抗污染特性, 保障了复杂样品分析的准确性, 为便携式电化学检测提供了新思路。

2.2 电极材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SU8000, 日本日立制作所)对 LIG 和 MWCNTs/GOx/LIG 电极进行表征。如图 2A、2B 所示, LIG 电极表面呈现空间网状结构, 分布均匀, 展现出较大的比表面积。如图 2C、2D 所示, 修饰后的 LIG 电极仍然保留完整的介孔结构, 碳纳米管在石墨烯表面发生沉积而形成相互交错的结构, 均匀分布于介孔中, 表明经过交联后的 N-MWCNTs 和 GOx 成功固载到电极表面。

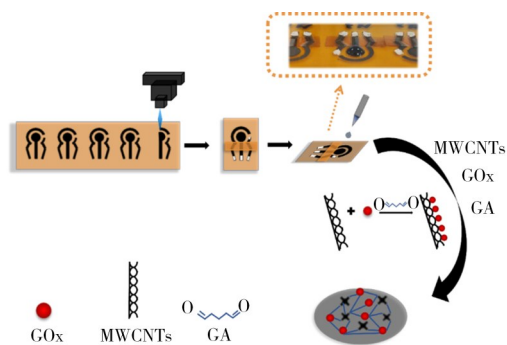


图 1 电极制备及修饰过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrode preparation and modification process

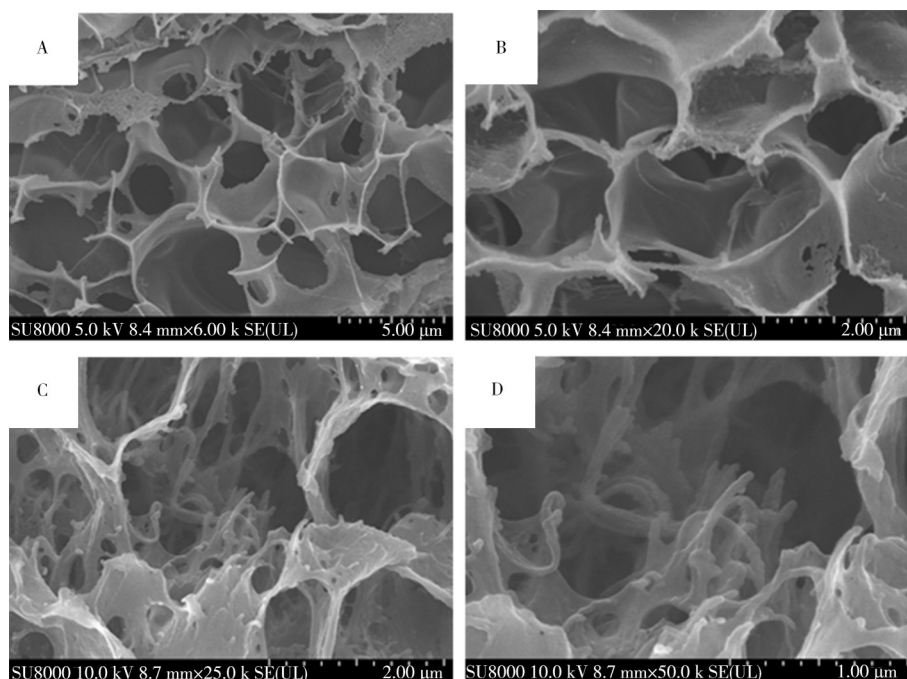


图 2 LIG 电极(A、B)和 MWCNTs/GOx/LIG 电极(C、D)的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of LIG electrode(A, B) and MWCNTs/GOx/LIG electrode(C, D)

采用X射线能谱仪(EDS, ELECT SUPER, EDAX 公司能谱仪)分析LIG和MWCNTs/GOx/LIG复合电极表面的元素分布情况。由图3A、3B可知,电极工作区域表面C、N、O原子的占比分别为97.16%、0.00%、2.84%,表明C元素为电极表面最主要的组成元素,不含N元素,由于在空气气氛下制备,所以含有少量的O元素;经过MWCNTs和GOx修饰后,MWCNTs/GOx/LIG电极表面的C元素占90.47%,N元素为1.73%,O元素占7.34%,P元素占0.41%,S元素占0.05%。N、O元素的相对含量增加较为显著,而C元素的相对含量减少,这归因于氨基化碳纳米管中富含的N元素和GOx富含的N、O元素。葡萄糖氧化酶的分子结构为同型二聚体,含2个FAD辅酶,其元素组成包括构成蛋白质的C、H、O、N、S以及辅酶FAD中的P,通过元素分析的变化对比,可见GOx成功修饰到电极表面。

采用X射线衍射仪(XRD, SmartLab, 日本理学株式会社)对修饰过程中的不同电极材料进行结构表征。如图3C所示,电极材料在 $2\theta=25.82^\circ$ 和 $2\theta=43.24^\circ$ 处均呈现出石墨烯的特征峰,对应于石墨烯的(002)和(101)平面,表明PI膜已成功石墨化,在 $2\theta=19.74^\circ$ 处对应的峰可能是由于载玻片的影响所致。由于MWCNTs的XRD特征与石墨烯接近,加入无规则排列的MWCNTs后,样品在 $2\theta=25.82^\circ$ 和 $2\theta=43.24^\circ$ 处的衍射峰更加尖锐。电极表面修饰GOx对MWCNTs和石墨烯的部分结构造成负面影响,特征峰有所减弱。

通过拉曼光谱(DXR2, 赛默飞世尔科技公司)进一步表征了LIG电极材料的石墨化效果(图3D)。在LIG以及MWCNTs/GOx/LIG电极的表面材料中,均观察到位于 1583 cm^{-1} 处的G带与 1302 cm^{-1} 处的D带。G峰对应于初级 sp^2 石墨烯和碳纳米管中的杂化碳键。通常认为,G峰与2D峰的强度比与石墨烯的层数有关,G峰的高度明显高于2D峰的高度,表明激光诱导石墨烯具有多层堆叠结构。此外,MWCNTs/GOx/LIG电极表面材料的拉曼散射结果显示2D峰消失,这可能是由于LIG电极材料改性后石墨烯表面的化学环境和结构发生变化,从而影响石墨烯的散射效率。

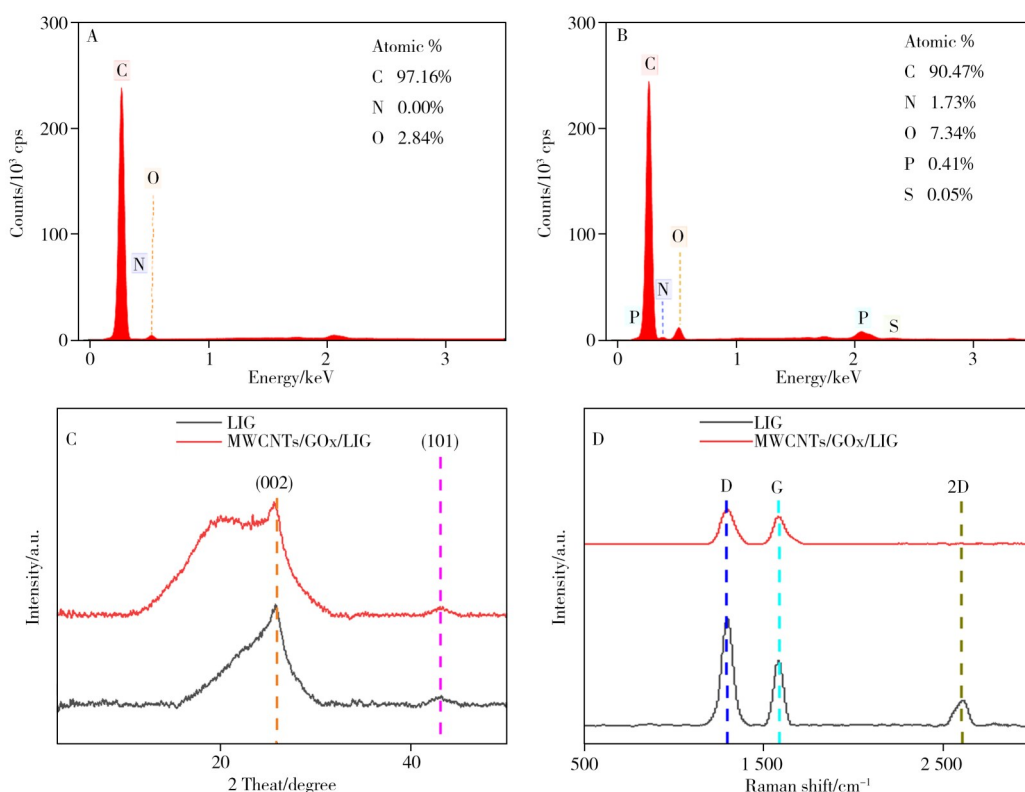


图3 LIG电极表面(A)与MWCNTs/GOx/LIG电极表面(B)的EDS元素分析,以及两者的XRD光谱(C)和拉曼光谱图(D)
Fig. 3 EDS elemental analysis of LIG electrode surface(A) and MWCNTs/GOx/LIG electrode surface(B), their XRD spectra (C) and Raman spectra(D)

为进一步表征电极表面GOx的修饰情况,采用Nicolet is50红外光谱仪在 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内对LIG和MWCNTs/GOx/LIG电极进行红外全反射光谱分析。如图4A所示,LIG电极表面未见明显红外吸收峰,而MWCNTs/GOx/LIG电极表面则显示出许多特征红外吸收峰,其中 3680 cm^{-1} 处对应O—H和

N—H 伸缩振动, $2\,990\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处对应饱和碳上的 C—H 伸缩振动, $1\,390\text{ cm}^{-1}$ 附近指纹峰对应饱和碳上的 C—H 面内弯曲振动, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处出现 C=N 特征峰(亚胺键), 表明共价交联成功。 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 处对应醇的面内弯曲振动, 886 cm^{-1} 处对应饱和碳上的面外 C—H 弯曲振动。上述特征峰的出现, 表明 GOx 成功修饰在 LIG 电极表面。

2.3 电极修饰过程的电化学性能

以铁氰化钾溶液作为氧化还原探针, 考察了电极修饰过程中的电化学活性, 如图 4B 所示。图 4B 可见, 基于 LIG 的修饰电极均表现出良好的电化学活性和较为对称的氧化还原峰, 说明激光直写石墨烯电极因其良好的导电性在电化学生物传感方面具有独特优势。由于碳纳米管具有良好的导电性, 均匀分布在修饰层中形成电子传递导线, 在 LIG 工作区域单独修饰 MWCNTs 后响应电流显著增加。而 GOx 大分子基团作为绝缘物质, 其组装会阻碍电子的移动, 从而导致 GOx/LIG 电极的响应电流明显下降, 氧化峰正向移动, 峰形变宽, 因此氧化还原反应需在更高的电位条件下才能顺利进行。与 GOx/LIG 电极相比, MWCNTs/GOx/LIG 由于 MWCNTs 促进电子转移的效果, 弱化了 GOx 负载带来的负面效应, 表现为响应电流上升, 说明 MWCNTs 和 GOx 共价交联到 LIG 电极表面。

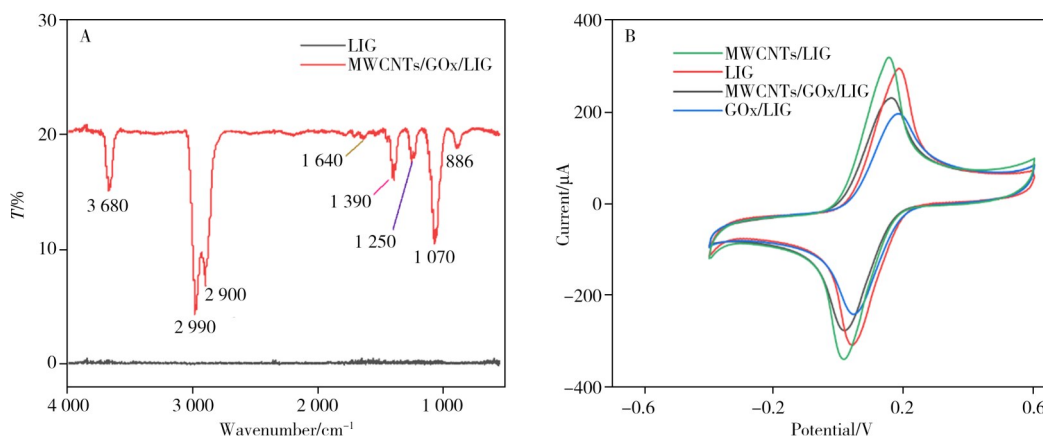


图 4 修饰电极的红外光谱分析(A)和不同电极在铁氰化钾溶液中的循环伏安曲线(B)

Fig. 4 Infrared spectral analysis of modified electrodes(A) and cyclic voltammetry curves of different electrodes in potassium ferrocyanide solution(B)

为了分析 LIG、MWCNTs/GOx/LIG 电极催化反应的速率控制机制, 考察了电极在铁氰化钾溶液中连续的不同扫速(5 、 10 、 25 、 50 、 100 、 150 、 200 、 250 、 $300\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的循环伏安曲线。结果表明, 两种电极对铁氰化钾溶液产生的峰电流与扫速的平方根均成良好的正比关系, 相关系数(r^2)为 $0.996\,0\sim 0.998\,0$, 说明电极反应受到扩散控制。扫速越快, 反应物质的扩散速率越快, 从而促进了峰电流值的增加。

2.4 不同条件下修饰电极的电化学活性

2.4.1 工作电位对葡萄糖传感的影响 电化学生物传感器对目标分析物的催化效果与电位密切相关。采用计时电流法在不同电位下对 MWCNTs/GOx/LIG 电极进行扫描, 以探究最佳工作电位。由图 5A 可见, 随着电压的增大, MWCNTs/GOx/LIG 电极对不同浓度葡萄糖溶液的响应电流呈阶梯式增长, 而恒定电位为 1.2 V 时, 葡萄糖浓度差带来的电流响应变化较小。出现以上差异的原因可能是葡萄糖氧化酶在不同电位下的催化活性不同所致, 而过高的电位也会激发许多中间体从而抑制催化反应。结果表明, MWCNTs/GOx/LIG 电极在 1.1 V 时对葡萄糖的催化效果最好, 响应电流随浓度的变化最为明显。

2.4.2 工作曲线及检出限 图 5B 为不同电位下 MWCNTs/GOx/LIG 电极检测葡萄糖的工作曲线。恒定电位为 1.1 V 时, 工作曲线方程为 $y = 3\,964.4e^{\frac{x}{0.52}} + 2.99$, 相关系数(r^2)为 $0.992\,4$ 。表明在电位为 1.1 V 时, MWCNTs/GOx/LIG 电极能够实现对葡萄糖的灵敏检测。因此本文选择固定电位为 1.1 V 。在该电位下, MWCNTs/GOx/LIG 传感电极的检测范围为 $0.5\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-3}\text{ mol/L}$, 灵敏度为 $1\,589.07\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 检出限为 $0.5\times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 。

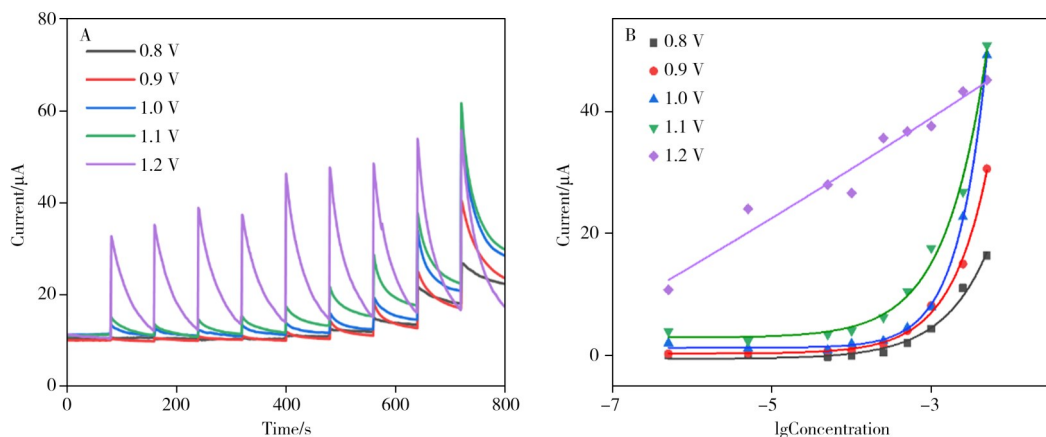


图5 MWCNTs/GOx/LIG 电极在不同电位下检测葡萄糖的 $I-t$ 曲线(A)及工作曲线(B)

Fig. 5 $I-t$ curves(A) and working curves(B) of MWCNTs/GOx/LIG electrode for detecting glucose at different potentials the concentrations of glucose from low to high are 0, 0.5×10^{-6} , 0.5×10^{-5} , 0.5×10^{-4} , 1×10^{-4} , 2.5×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 5×10^{-3} mol/L, respectively

2.4.3 不同修饰电极和测试环境对葡萄糖传感的影响 为了研究 LIG、MWCNTs/LIG、GOx/LIG 和 MWCNTs/GOx/LIG 电极对葡萄糖的检测能力,选取一组电极在 1.1 V 恒电位下进行计时电流检测,葡萄糖检测浓度与不同电位条件下检测的浓度条件相同。从图 6 可以看出, LIG 电极、MWCNTs/LIG 电极对葡萄糖几乎无催化效果,而 GOx/LIG、MWCNTs/GOx/LIG 电极在对葡萄糖的催化反应中表现出较高的灵敏度和阶梯电流响应,这得益于 GOx 在电极表面的有效固定。值得注意的是, MWCNTs/GOx/LIG 电极产生的电流响应高于 GOx/LIG 电极,表明 MWCNTs 在促进葡萄糖催化反应过程中起到了积极作用,并作为 GOx 氧化还原中心与电极间的电子桥梁促进了整体的反应速率。与本课题组前期研究相比,灵敏度得到明显提升^[22]。

在 GOx 的催化反应中, O_2 作为最终的电子受体,接受来自葡萄糖的电子,从而将葡萄糖氧化成葡萄糖酸并生成 H_2O_2 , 因此溶液中的溶解氧水平对葡萄糖的催化反应有重要作用。为了考察溶解氧对酶活性的影响,利用 N_2 将葡萄糖溶液除氧后,测定 MWCNTs/GOx/LIG 电极对不同浓度葡萄糖溶液的催化效果,葡萄糖溶液浓度同上。由图 6 所示,在有氧条件下,电流响应随葡萄糖溶液浓度的增大而明显增强,而在除氧条件下随葡萄糖溶液浓度的增大, MWCNTs/GOx/LIG 电极催化葡萄糖溶液产生的电流响应受到了明显的抑制作用。这表明在低溶解氧的条件下,催化反应的速率也会随之降低,从而影响传感器的电化学性能。

温度对于酶活性的影响至关重要,过高的温度会破坏酶的三维结构,从而降低酶活性。为了考察高温环境对 MWCNTs/GOx/LIG 电极传感能力的影响,将葡萄糖氧化酶置于 105°C 下灭活 5 min 后进行 $I-t$ 扫描。由图 6 可见,经高温灭活后的 MWCNTs/GOx/LIG 电极对葡萄糖溶液几乎无催化作用,说明环境温度对酶活性影响较大,高温会破坏修饰电极的传感能力,因此葡萄糖传感电极的使用过程中应尽量避免高温环境。

2.5 葡萄糖传感器的性能

2.5.1 传感器的选择性 LIG 电极经 MWCNTs 和 GOx 修饰后对葡萄糖表现出高选择性。选用一系列浓度为 1×10^{-3} mol/L 的试剂(包括 NaCl、蔗糖、半乳糖、乳酸、尿素)进行干扰测试,分析以上溶液在修饰电极上的电化学响应,如图 7A 所示。在电极表面连续滴加干扰物质后并未表现出较为明显的电流响

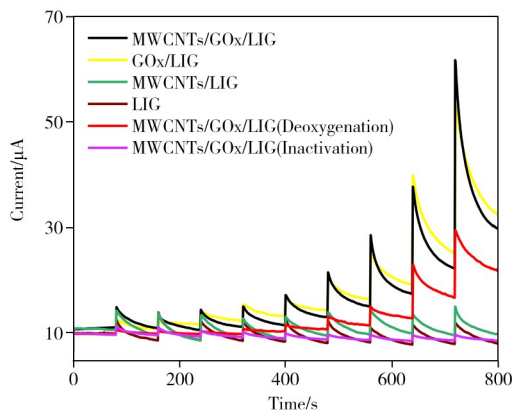


图6 不同修饰电极的 $I-t$ 曲线以及 MWCNTs/GOx/LIG 电极在除氧环境和灭活条件下的 $I-t$ 曲线

Fig. 6 $I-t$ curves of different modified electrodes for glucose detection and $I-t$ curves of MWCNTs/GOx/LIG electrode under the conditions of deoxygenation and enzyme inactivation environments

应,说明干扰物质在电极表面未被催化,因此该传感器具有优异的特异性。在电极表面继续滴加葡萄糖溶液后,电极表面响应电流激增,产生的电流值远高于干扰物质产生的电流响应,表明电极具有良好的抗污性,酶在干扰物质的检测中未受到影响。

2.5.2 修饰电极的重复使用性 为了考察电极的重复使用性,在优化实验条件下对同一电极重复使用 5 次。电极在重复使用过程中由于连续的催化反应以及溶液侵蚀作用,酶的催化活性以及固定于电极表面酶的数量将受到影响。如图 7B 所示,随着重复使用次数的增加,电流响应缓慢下降。由于酶活性的损失,电极在连续检测过程中催化效果逐渐下降。连续 5 次阶梯响应后,在浓度为 0.5×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 2.5×10^{-3} mol/L 的葡萄糖溶液中信号损失分别为 0.13%、6.61%、26.49%,表明该传感器在低浓度下具有出色的重复使用性,而高浓度下易引入误差。但总体来说,该传感器在多次重复检测后仍能对不同浓度的葡萄糖溶液表现出良好的阶梯变化趋势。

2.5.3 修饰电极对葡萄糖传感的精密度 为了评估电极的精密度,随机抽取同一批次制备的 5 个电极进行精密度分析。由图 7C 可见,同批次电极对相同浓度葡萄糖溶液的电流响应基本一致,这得益于 LIG 界面优异的负载能力,以及 GA 修饰层对 GOx 和 MWCNTs 出色的固定能力。在 $I-t$ 检测中,对于浓度分别为 0.5×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 2.5×10^{-3} mol/L 的葡萄糖溶液,其相对标准偏差(RSD)分别为 4.2%、3.5%、5.9%,表明该电极具有良好的精密度。

2.5.4 修饰电极对葡萄糖传感的稳定性 酶的存放时间是酶活性的另一重要影响因素,将同一批电极在 4°C 冰箱中密封保存一定时间,通过计时电流法考察修饰电极的稳定性。如图 7D,酶电极在第 1、2 d 的检测中电流响应变化不大,说明酶活性未受到严重影响。但随着存放时间的延长,在第 8 d 时酶电极对葡萄糖的催化能力明显减弱。存放时间对于 MWCNTs/GOx/LIG 传感器的影响是多因素耦合的结果,例如过高的温度或苛刻的 pH 值均会导致酶活性的损失。尽管存放时间对 MWCNTs/GOx/LIG 电极的电化学性能有一定影响,但对不同浓度的葡萄糖溶液仍表现出明显的阶梯电流响应,表明所制备的葡萄糖传感电极具有良好的稳定性,能够在商业制造过程中避免短时间运输而导致的性能丧失。

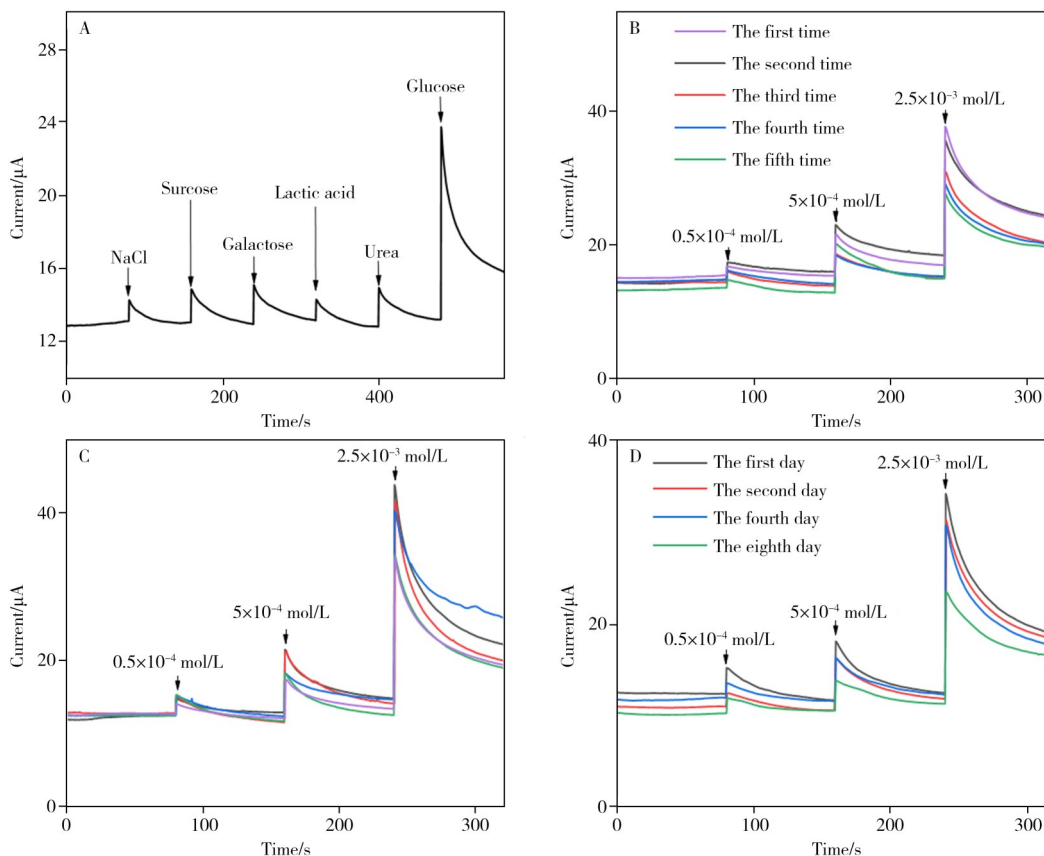


图 7 MWCNTs/GOx/LIG 电极的选择性(A)、重复使用性(B)、精密度(C)和稳定性(D) $I-t$ 曲线

Fig. 7 $I-t$ curves of MWCNTs/GOx/LIG electrode for selectivity(A), reusability(B), precision(C) and stability(D)

2.6 MWCNTs/GOx/LIG 电极的柔性

为了考察 MWCNTs/GOx/LIG 电极的柔性, 在高、中、低 3 种浓度的葡萄糖溶液中对弯曲状态下的电极进行电化学传感分析, 如图 8 所示。电极在弯曲状态下, LIG 表面石墨烯结构可能受到破坏, 从而影响电荷在电极表面的转移速率。根据计时电流检测结果, 电极在弯曲状态下仍能保持优异的催化效果, 且弯曲状态下的 $I-t$ 曲线与平铺电极的 $I-t$ 曲线重合度较高。说明以 PET 作为电极的基底能够满足柔性电化学传感器的需求, 在商业制造过程中能够保护电极免受不可控应力的影响。

2.7 生物样品分析

在优化实验条件下, 以空白尿液、血清、汗液为基底, 采用计时电流法对高、中、低浓度的葡萄糖溶液进行扫描, 以检验葡萄糖传感电极在实际应用中的适用性。如图 9 所示, 3 种基底 MWCNTs/GOx/LIG 电极均具有良好的电流响应, 且响应电流均呈阶梯式增长。由表 1 可知, 人工尿液、胎牛血清和人工汗液中的回收率分别为 52.7%~110%、72.9%~130%、82.2%~108%。结果表明, 所制备的电极可以有效地应用于复杂生物样品中葡萄糖的检测。

2.8 与市售血糖仪的比较

与市售血糖仪相比, 本文所构建的葡萄糖传感器可应用于科研实验室、临床连续血糖监测 (CGM) 及可穿戴设备研发, 支持汗液、组织液等多类型样本的实时检测, 而市售血糖仪则聚焦家庭自我监测与社区筛查, 主要依赖指尖血检测, 操作简便且无需专业培训。灵敏度上, 葡萄糖传感器凭借 LIG 电极和 MWCNTs 的修饰和 GOx 的酶促反应, 具有超宽动态范围和超高灵敏度, 能应对极端血糖场景, 可检测低至 $0.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 的葡萄糖, 适合早期低血糖预警或代谢研究, 市售血糖仪的灵敏度则满足常规需求, 检测下限通常为 1.1 mmol/L , 适配大多数糖尿病患者的日常监测。重复使用性上, 所构建的葡萄糖传感器可再生重复使用, 市售血糖仪的试纸为一次性消耗品, 无需维护但依赖持续购买。成本层面, 电化学传感器的设备成本较高, 但单次测试耗材成本低, 适合长期研究或临床应用; 市售血糖仪设备便宜, 但试纸长期支出较高, 更适合家庭日常使用。未来两者技术的融合, 将推动血糖监测向智能化、无痛化发展。

表 1 生物样品中葡萄糖的回收率

Table 1 Recoveries of glucose in biological samples

Sample	Added/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Measured/($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery/%
Urine	0.05, 0.5, 2.5	0.026, 0.552, 2.204	52.7, 110, 88.2
FBS	0.05, 0.5, 2.5	0.036, 0.649, 2.524	72.9, 130, 101
Sweat	0.05, 0.5, 2.5	0.041, 0.538, 2.379	82.2, 108, 95.2

3 结 论

本文采用激光直写技术, 绿色制备高性能石墨烯微电极, 将 GA 交联的 GOx 与 MWCNTs 形成的空间网络结构固载在石墨烯电极表面, 成功构建了一种高灵敏、便携式柔性葡萄糖传感器。所制备的 MWCNTs/GOx/LIG 电极对葡萄糖溶液表现出良好的电化学活性, MWCNTs 的存在促进了酶活性中心与电极间的直接电子转移, 提高了传感器的灵敏度和稳定性。该传感电极在性能测试、应力弯曲状态下

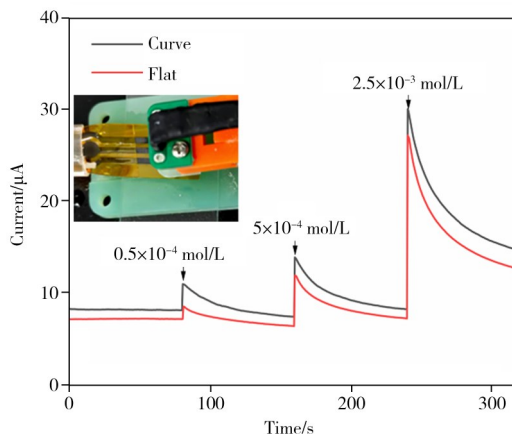


图 8 MWCNTs/GOx/LIG 电极在不同状态下的 $I-t$ 曲线

Fig. 8 $I-t$ curves of MWCNTs/GOx/LIG electrode under different states

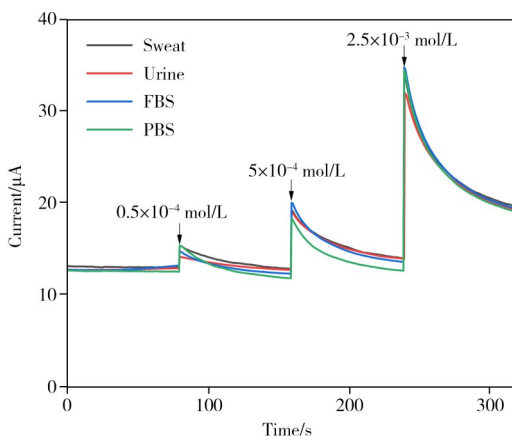


图 9 添加不同浓度葡萄糖的尿液、汗液、胎牛血清样品的计时电流分析曲线

Fig. 9 $I-t$ curves of detection of urine, sweat and fetal bovine serum samples containing different concentrations of glucose

的测试以及生物样品检测中能够保持优异的传感性能, 对葡萄糖溶液的检测浓度范围为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ mol/L, 灵敏度为 $1\,589.07 \mu\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该传感电极的制备成本低廉, 电极修饰过程简单且无需繁杂的操作, 对环境友好, 利于商业化推广。

参考文献:

- [1] Wang Y, Gao L Y, Sun Y Y. *China Meas. Test*(汪颖, 高丽茵, 孙莹莹. 中国测试), **2025**, 51(5): 1–11.
- [2] Hwang D W, Lee S, Seo M, Chung T D. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1033: 1–34.
- [3] Zhang C, Ge X Y, Chen D W, Wu Y N. *J. Instrum. Anal.* (张弛, 葛鑫禹, 陈达炜, 吴永宁. 分析测试学报), **2024**, 43(7): 1058–1062.
- [4] Liang X S, Zhang S, Meng S, Tan R J, Zhang K, Hu J L. *Microchem. J.*, **2024**, 207: 111690.
- [5] Ge D H, Li M W, Wei D L, Zhu N F, Wang Y, Li M F, Zhang Z, Zhao H J. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 469: 144067.
- [6] Hambly B P, Sears C, Pendley B D, Thompson L L, Lindner E. *ACS Sens.*, **2024**, 9(3): 1199–1207.
- [7] Tong X L, Jiang L, Ao Q, Lv X X, Song Y, Tang J. *Biosens. Bioelectron.*, **2024**, 248: 115942.
- [8] Wen X Y, Yang X H, Ge Z X, Ma H Y, Wang R, Tian F J, Teng P P, Gao S, Li K, Zhang B, Sivanathan S. *Biosens. Bioelectron.*, **2024**, 253: 116191.
- [9] Kulkarni M B, Ayachit N H, Aminabhavi T M. *Biosensors–Basel*, **2022**, 12(10): 892.
- [10] Li T X, Tang L, Li K, Liu B Z, Xiao M M, Liu N, Ni W, Li Y T, Zhang Z Y, Zhang G J. *Anal. Chim. Acta*, **2023**, 1273: 341511.
- [11] Xu D Q, An X, Wang Y Y, Qian L S, Qiu W W, Zhang X J, Liu G D. *Anal. Chim. Acta*, **2023**, 1260: 341511.
- [12] Schroeder V, Savagatrup S, He M, Lin S, Swager T M. *Chem. Rev.*, **2019**, 119(1): 599–663.
- [13] Henry P A, Raut A S, Ubnoske S M, Parker C B, Glass J T. *Electrochem. Commun.*, **2014**, 48: 103–106.
- [14] Gergeroglu H, Yildirim S, Ebeoglugil M F. *SN Appl. Sci.*, **2020**, 2: 603.
- [15] Kashyap B K, Singh V V, Solanki M K, Kumar A, Ruokolainen J, Kesari K K. *ACS Omega*, **2023**, 8(16): 14290–14320.
- [16] Zhang W, Singh R, Wang Z, Li G R, Xie Y Y, Jha R, Marques C, Zhang B Y, Kumar S. *Opt. Express*, **2023**, 31(7): 11788–11803.
- [17] Lu Y Y, Li X T, Compton R G. *Chem. Sci.*, **2022**, 13(5): 1355–1366.
- [18] Sabaté Del Río J, Henry O Y F, Jolly P, Ingber D E. *Nat. Nanotechnol.*, **2019**, 14: 1143–1149.
- [19] Fang G Q, He Y X, Ji S P, Liu A P. *J. Zhejiang Sci-Tech Univ.: Nat. Sci. Ed.* (房国庆, 何雨昕, 季善鹏, 刘爱萍. 浙江理工大学学报: 自然科学版), **2023**, 49(1): 9–16.
- [20] Kumar T H V, Sundramoorthy A K. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1074: 131–141.
- [21] Adeloju S B, Lawal A T. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 691(1/2): 89–94.
- [22] Chen F R, Zhang Z K, He S H, Yu X X, Li Y X. *J. Instrum. Anal.* (陈芳如, 张兆康, 何书涵, 余羲溪, 李艳霞. 分析测试学报), **2023**, 42(2): 150–157.

(责任编辑: 丁 岩)