

# 阻抗型压电二氧化碳传感器的研制和应用

## Piezoelectric Crystal Impedance Sensor for Carbon Dioxide and Its Use for Preparation of Glutamate Sensor

徐远金 刘宏清\*

Xu Yuanjin Liu Hongqing

(广西大学化学化工学院 南宁市西乡塘路10号 530004)

(College of Chemistry &amp; Chemical Engi., Guangxi Univ., 10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004)

**摘要** 基于串联式压电晶体对溶液电导率和介电常数的灵敏响应,研制了一种灵敏度高、响应快、稳定性好的阻抗型压电二氧化碳传感器;同时,探讨了利用阻抗型压电二氧化碳传感器组装酶传感器的可行性。实验结果表明这类二氧化碳传感器不需要参比电极,不使用易碎的玻璃 pH 电极,用于组装酶传感器具有结构简单、装配容易、易于微型化的优点。

**关键词** 压电晶体 南瓜切片 二氧化碳传感器 谷氨酸传感器

**中图分类号** TP 212

**Abstract** A new piezoelectric crystal impedance sensor for the determination of carbon dioxide in aqueous solution is presented. It is realized by using a series piezoelectric crystal (SPC) device, which is constructed by connecting an AT-cut piezoelectric crystal with a probe in series. The present sensor exhibits a favourable frequency response to  $5 \times 10^{-6} - 10^{-2}$  M carbon dioxide. The use of the carbon dioxide sensor for preparation of glutamate sensor has been investigated. The glutamate sensor is fabricated by mounting the squash tissue slices on the probe surface of the carbon dioxide sensor. Results show the carbon dioxide is attractive alternative internal sensing element to develop biosensors for its requires neither a reference electrode nor a fragile internal glass pH electrode.

**Key words** piezoelectric crystal, squash tissue slice, carbon dioxide sensor, glutamate sensor

酶电极结合了酶的高度专一性、高效催化性和电极的灵敏响应的优点,已广泛地应用于分析化学和生物医学等领域<sup>[1,2]</sup>。在酶电极中常用的换能器为以玻璃 pH 电极为内部敏感元件的氨气敏电极和二氧化碳气敏电极。因玻璃电极很容易破碎,加之电位测量中要使用参比电极,给酶电极的装配和微型化带来了困难。最近提出的串联式压电晶体 (SPC) 对溶液的电导率和介电常数具有很高的响应灵敏度和很好的频率稳定性<sup>[3]</sup>。与传统的电导法相比,它可以用于较高背景电导的样品溶液中。因此,SPC 可以用作复合传感器的基本换能元件,正如 pH 玻璃电极和光纤 pH 传感器一样<sup>[4,5]</sup>,通过附加膜构成气敏传感器或酶传感器。我们已成功地研制了性能良好的 SPC 氨气敏传感器<sup>[6]</sup>,因这类传感器不需要参比电极、不使用易碎的玻璃 pH 电极,用于组装酶传感器具有结构简

单、装配容易、易于微型化的优点。本文将进一步研究在酶传感器中应用广泛的另一种换能器——二氧化碳传感器。

近年来,有关使用组织切片(动物或植物)的酶电极日益增多<sup>[2,7]</sup>,因使用组织切片具有酶稳定性好、活性高和成本低等优点,且可免去酶的复杂固定化过程<sup>[7]</sup>。南瓜肉中含有丰富的谷氨酸脱羧酶, Kurigama 和 Rechnitz<sup>[8]</sup>曾把南瓜切片贴在二氧化碳电极的表面,用于谷氨酸的测定。本文将用南瓜切片为酶源,探讨把 SPC 二氧化碳传感器用于研制酶传感器的可行性。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

AT 切 9 MHz 压电石英晶体为在直径 12.5 mm 的石英晶片上双面覆以银电极,电极直径 6 mm IC-TTL 振荡器(自制),晶体的振荡频率用 SS-720 智能计数器(石家庄无线电四厂)监测并由微机自动记录。DDS-31 数字电导率仪(上海大中),聚四氟乙烯

1998-07-06 收稿, 1998-12-30 修回

\* 广西中医学校,南宁市东葛路 3 号, 530022 (School of Traditional Chinese Medicine, 31 Donggeliu, Nanning, Guangxi, 530022).

透气膜 (平均孔径  $0.02\mu\text{m}$ , 江苏电分析仪器厂) 缓冲溶液: pH值 = 6.0 的磷酸缓冲溶液 +  $10^{-4}\text{M}$  5-磷酸吡哆醛 + 0.02% 叠氮化钠 所用试剂均为分析纯, 水为去离子蒸馏水

## 1.2 传感器的制备

### 1.2.1 SPC二氧化碳传感器

探头大小为  $16\text{mm} \times 7\text{mm} \times 0.3\text{mm}$  (图1), 用两块经氧化铝抛光后的铂片 ( $0.2\text{mm}$ 厚) 作电极, 池常数通过测量充满标准 KCl溶液时的电导值求得. 两电极间充满内电解质溶液, 并用透气膜与样品溶液分开.

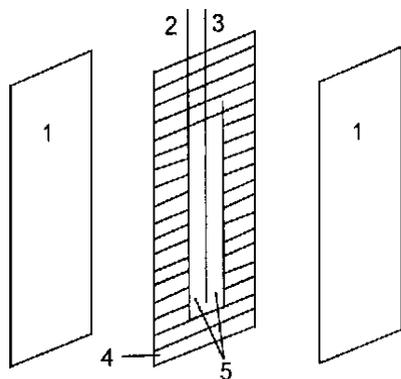


图1 探头示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the gas-sensing probe

1. 透气膜 Gas-permeable membranes; 2, 3. 铂电极 Platinum electrodes; 4. 绝缘材料 Insulation substrate; 5. 内电解质溶液薄层 Thin layer of internal electrolyte solution

### 1.2.2 谷氨酸传感器

取新鲜南瓜, 削皮至见黄色肉层, 然后用刀片切下两小块均匀的薄片 ( $0.5\text{mm}$ ), 并裁成比 SPC二氧化碳传感器透气膜大小相当的小方块. 将切片浸入 5% 明胶溶液, 片刻后拿出在空气中凉干. 然后浸入 12.5% 的戊二醛中交联  $3\text{min}$ . 切片用水冲洗后固定到 SPC二氧化碳传感器的透气膜上, 传感器不用时置于缓冲液中在冰箱保存 ( $4^{\circ}\text{C}$ ).

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 二氧化碳传感器

往盛装  $3\text{mL}$   $0.01\text{mol}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  的测定池中注入  $\text{NaHCO}_3$  标准溶液, 并记录传感器振荡频率的变化, 直到频率稳定为止.

### 1.3.2 谷氨酸传感器

往测定池中注入  $3\text{mL}$  缓冲液, 在磁力搅拌下加入谷氨酸标准溶液, 并记录传感器振荡频率的变化, 直到频率稳定为止.

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化碳传感器

#### 2.1.1 内电解质溶液的组成

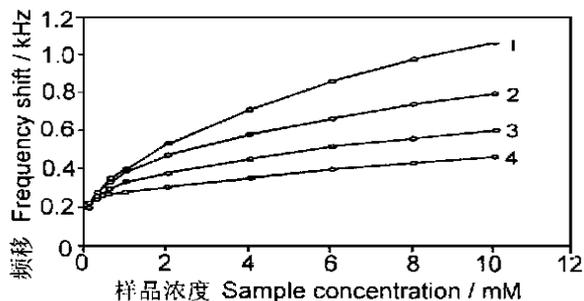


图2 内电解溶液浓度对灵敏度的影响

Fig. 2 Effect of  $\text{NaHCO}_3$  concentration in internal electrolyte solution on sensitivity

池常数 Cell constant  $0.012\text{O m}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  浓度 Concentration (mol): 1, 0; 2,  $10^{-4}$ ; 3,  $5 \times 10^{-4}$ ; 4,  $10^{-3}$

内电解质溶液中,  $\text{NaHCO}_3$  浓度明显地影响着传感器的响应灵敏度, 实验结果见图2. 在下面的工作中, 为了获得传感器对低浓度  $\text{CO}_2$  的灵敏响应, 在内电解质中不加入  $\text{NaHCO}_3$ .

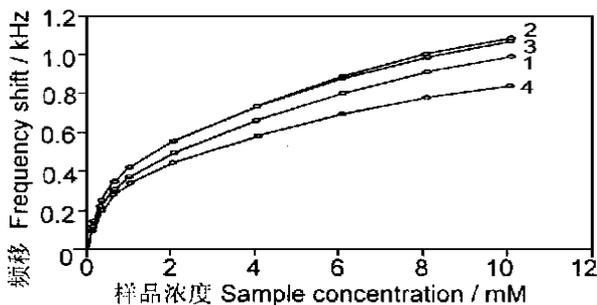


图3 内电解溶液中 KCl 浓度对灵敏度的影响

Fig. 3 Effect of KCl concentration in internal electrolyte solution on sensitivity

池常数 Cell constant  $0.012\text{O m}$ , KCl 浓度 Concentration (mol): 1, 0; 2,  $10^{-4}$ ; 3,  $5 \times 10^{-4}$ ; 4,  $10^{-3}$

内电解质溶液中惰性电解质 (KCl) 的浓度, 也影响着传感器的响应特性 (如图3). 为了获得灵敏、稳定的响应, 在下面的工作中内电解质溶液中 KCl 浓度为  $5 \times 10^{-4}\text{mol}$ .

#### 2.1.2 池常数的影响

当探头的池常数 ( $k$ ) 不同时, 传感器对  $\text{CO}_2$  的响应灵敏度也不一样, 实验结果见图4.  $k$  在  $0.01\text{mol}$  附近时, 传感器的灵敏度达到最大值. 在下面的工作中池常数为  $0.012\text{mol}$ .

#### 2.1.3 响应特性

以  $5 \times 10^{-4}\text{mol}$  KCl 为内电解质溶液, 传感器对  $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}\text{mol}$  的  $\text{CO}_2$  有灵敏响应, 检出限为  $1 \times 10^{-6}\text{mol}$ . 当样品浓度由  $10^{-5}\text{mol}$  变为  $10^{-4}\text{mol}$  时, 响应时间为  $1\text{min}$ . 用传感器依次测定  $1 \times 10^{-4}\text{mol}$  和  $5 \times 10^{-4}\text{mol}$  样品, 标准偏差 ( $n=5$ ) 分别为  $7.3\text{Hz}$  和  $9.1\text{Hz}$ , 对应的浓度相对标准偏差分别为  $0.8\%$ .

和 0.6%。可见本文提出的 SPC 二氧化碳传感器灵敏度高、响应快、重现性好。

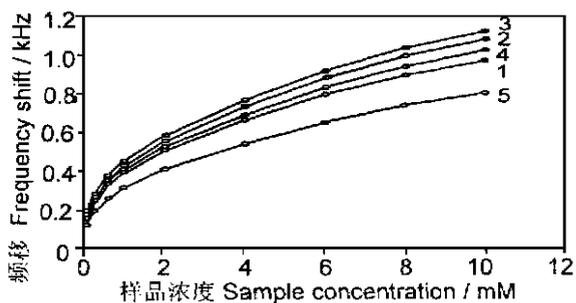


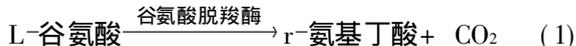
图 4 池常数对灵敏度的影响

Fig. 4 Effect of the cell constant on sensitivity

内电解溶液 Internal electrolyte solution  $5 \times 10^{-4}$  mol KCl 池常数 Cell constant (mol): 1, 0.048; 2, 0.0075; 3, 0.0120; 4, 0.0143; 5, 0.0247

## 2.2 谷氨酸传感器

当传感器与样品溶液接触时,扩散到传感器表面的谷氨酸在组织切片中谷氨酸脱羧酶的催化作用下迅速水解



在传感器表面形成的  $\text{CO}_2$  将通过 SPC 二氧化碳传感器检测。图 5 给出了传感器对谷氨酸的典型校正曲线。对  $1 \times 10^{-4}$  mol 至  $1.2 \times 10^{-2}$  mol 的谷氨酸有灵敏响应, 响应时间约 8 min

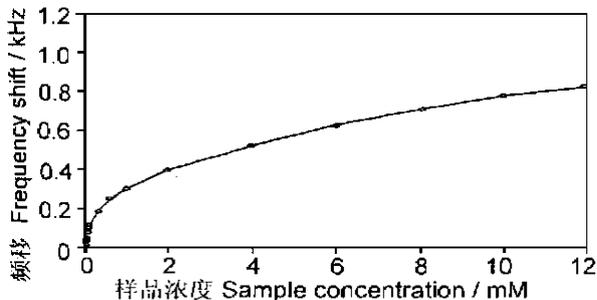


图 5 传感器对谷氨酸的响应曲线

Fig. 5 Typical calibration curve for glutamate

传感器不用时保存于冰箱中 ( $4^\circ\text{C}$ ), 1 周内响应灵敏度无明显变化。虽然在缓冲溶液中加入高浓度 (40%) 的甘油, 可以使切片中酶的活性和稳定性提高, 使传感器可置于室温下保存<sup>[8]</sup>。但我们发现缓冲

溶液含高浓度的甘油, 传感器很容易出现膜漏液现象, 可能是密封透气膜的粘胶溶胀所致。我们参考有关谷氨酸酶电极的报道<sup>[9]</sup>。提高缓冲溶液 pH 值 (= 6.0), 且传感器不用时置于冰箱中保存。虽然不加入甘油, 1 周内响应灵敏度无明显变化。

## 3 结语

实验结果表明, 本文提出的 SPC 二氧化碳传感器灵敏度高、响应快、重现性好, 而且不像二氧化碳气敏电极那样使用易碎的 pH 玻璃电极为敏感元件和需要用参比电极进行测量。用于研制酶传感器具有结构简单、装配容易和易于微型化的优点。

致谢

吕昌银副教授曾参加二氧化碳传感器的部分实验工作, 特此致谢。

## 参考文献

1. Guilbault G G. In Medical and biological applications of electrochemical devices. Koryta J (ed.) Wiley, New York, 1980.
2. Tuner A P E, Karube I, Wilson. Biosensors: Fundamentals and applications. Oxford University Press, New York, 1987.
3. Sheng Dazhong, Xu Yuanjin, Yao Shouzhuo et al. An impedance analyzer method to simulate the oscillating characteristic of a series piezoelectric sensor in oscillators with zero or non-zero phases. Talanta, 1994, 41: 1993.
4. Riley M. In Ion-selective electrode methodology Vol. II gas-sensing probe. Covington K (ed.). CRC Press Inc, Florida, 1979.
5. 徐远金, 朱元保, 王柯敏等. 刀豆组织切片光纤传感器研究. 湖南大学学报, 1994, 21 (1): 28.
6. Xu Yuanjin, Lu Changyin, Yao Shouzhuo et al. A novel bulk acoustic wave sensor for dissolved ammonia. Anal Chim Acta, 1996, 325: 65.
7. Guilbault G G. Analytical uses of immobilized enzymes. Dekker, New York, 1984.
8. Kuriyama S, Rechnitz G A. Plant tissue-based bioselective membrane electrode for glutamate. Anal Chim Acta, 1981, 131: 91.
9. 马逸龙, 任慧, 任恕等. 磁化水对酶活性影响的酶电极电位研究 (一). 化学传感, 1991, 11 (3): 4.

(责任编辑: 黎贞崇 蒋汉明)