

以柔性导电碳布为电极基底的无酶葡萄糖检测系统

路瑶, 王文廉

(中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 为了实现人体葡萄糖的自我监测, 设计了以 MSP430 单片机为控制核心的葡萄糖检测系统。以导电碳布为基底, 构建了柔性葡萄糖传感电极, 以贴合人体皮肤; 电极上负载聚苯胺和纳米金, 代替葡萄糖氧化酶增加了电极的稳定性和灵敏度; 上位机使用智能手机应用程序, 可随时读取人体葡萄糖指数。结果表明, 该系统表现出优秀的测量电流的响应, 葡萄糖的检测范围为 0.5 mM~1.5 mM, 相关系数 R^2 为 0.995 4, 可完成人体的葡萄糖检测。

关键词: MSP430 单片机; 柔性导电碳布; 葡萄糖检测系统; 纳米金; 聚苯胺; 智能手机应用程序

中图分类号: TP274

文献标识码: A

DOI: 10.16157/j.issn.0258-7998.191422

中文引用格式: 路瑶, 王文廉. 以柔性导电碳布为电极基底的无酶葡萄糖检测系统[J]. 电子技术应用, 2020, 46(6): 101-104.

英文引用格式: Lu Yao, Wang Wenlian. Enzyme-free glucose detection system based on flexible conductive carbon cloth[J]. Application of Electronic Technique, 2020, 46(6): 101-104.

Enzyme-free glucose detection system based on flexible conductive carbon cloth

Lu Yao, Wang Wenlian

(Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to realize the self-monitoring of human glucose, a glucose detection system based on MSP430 microcontroller was designed. Based on a conductive carbon cloth, a flexible glucose sensing electrode was constructed to fit the human skin; polyaniline and gold nanoparticles were loaded on the electrode, which increased the stability and sensitivity of the electrode instead of glucose oxidase; the host computer used a smartphone application to read the body's glucose index at any time. The results showed that the system showed excellent response of measuring current, the detection range of glucose was 0.5 mM~1.5 mM, and the correlation coefficient R^2 was 0.995 4. The system could complete the detection of glucose in human body.

Key words: MSP430 microcontroller; flexible conductive carbon cloth; glucose detection system; nano-gold; polyaniline; smart phone application

0 引言

随着人们生活水平的提高, 糖尿病已成为威胁人类健康的世界性流行性疾病^[1]。糖尿病会导致机体的损伤和组织器官的功能障碍, 是一种终生性疾病, 不可根治^[2]。由于糖尿病患者的血糖水平需要严格地实时控制, 因此患者的自我监测具有非常重要的意义^[3]。

检测葡萄糖的方法有光学传感法、比色法、电化学传感法等, 其中电化学传感法具有成本低、响应速度快、检测限高等特点, 成为检测葡萄糖的标准^[4]。传统的人体葡萄糖检测大多需要采集静脉血, 通过电化学法将血糖氧化反应产生的电信号转换为血糖预测值, 这种方法能快速且准确地测出人体血糖浓度。然而, 痛苦的采血过程和高昂的血液检测成本, 不仅给患者带来感染风险,

也增加了患者的经济负担^[5]。相比之下, 人体汗液更易采集, 且文献研究表明, 汗液分析物与血液分析物水平之间存在临床相关性, 因此可以使用人体汗液中的葡萄糖含量来估算血糖^[6]。

电极及其负载物为电化学传感器的核心。目前多为硬质电极, 然而硬质电极不能贴合人体皮肤, 检测汗液并不方便, 因此需要柔性电极。碳布具有良好的电子传输能力和极好的机械强度, 且作为电极基体可以促进在电极材料上电解质的扩散, 因此可被用作电化学柔性传感电极材料^[7-9]。电极的负载物可以提高电极检测灵敏度, 尤为重要。目前, 葡萄糖传感器多使用葡萄糖氧化酶为负载, 虽然修饰酶以后可以明显提高电极的选择性和灵敏度, 但是酶的成本高、固定化过程复杂、易失活而不

嵌入式技术 Embedded Technology

稳定,因此酶负载电极的应用较为狭窄^[10]。近年来,纳米技术在分析和诊断领域应用广泛,纳米材料的合成及应用取得了较大进展^[11]。贵金属及其合金具有良好的生物相容性、稳定性,在使用中可以克服催化葡萄糖的自毒化作用,并且电极表面呈现出优异的介导能力,因此常用来代替酶而负载在电化学传感电极上,已成为市场主导^[12-13]。其中,纳米金由于小尺寸效应、催化活性、易修饰等独特特性,成为广泛关注的热点^[14]。

基于这种形势,设计了以 MSP430 单片机为控制核心、以柔性导电碳布为基底、以聚苯胺和纳米金为负载物的无酶葡萄糖传感器,用来检测汗液中的葡萄糖含量。

1 系统总体设计

1.1 系统结构

系统整体结构如图 1 所示。MSP430 单片机(MCU)为系统核心,它控制数模转换器(DAC)输出扫描电压并施加到工作电极(W)和辅助电极(C)之间,同时控制恒电位仪保持工作电极(W)和参考电极(R)之间的电位恒定。施加的扫描电压信号促使待测液发生氧化反应并在工作电极(W)上产生响应电流信号,MCU 控制模数转换器(ADC)将该电流信号采集,并通过蓝牙上传,最后在智能手机应用程序中显示。供电模块为整个系统供电。

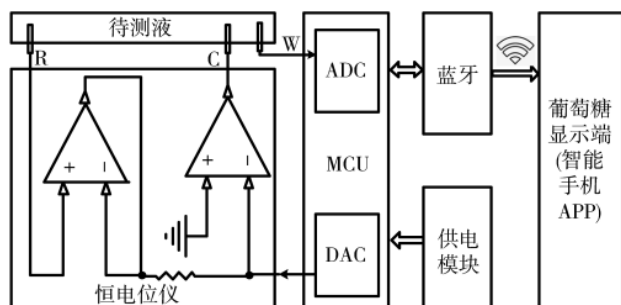


图 1 葡萄糖检测系统

1.2 检测原理

当施加一定范围的电压时,葡萄糖达到氧化/还原电位而发生氧化/还原反应,所产生的电子被导电介质转移给电极,电极上的电流发生变化,通过检测电流变化与葡萄糖浓度的线性关系,即可检测待测液中葡萄糖的浓度。

系统的检测原理如图 2 所示。MCU 控制 DAC 施加

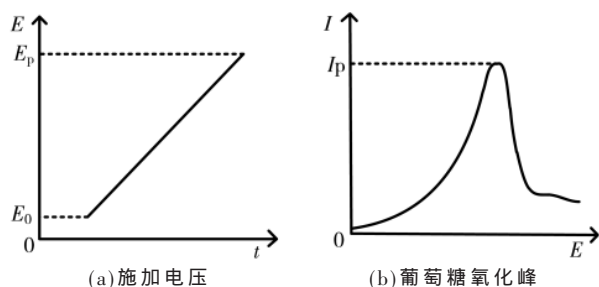


图 2 系统检测原理

如图 2(a)所示的随时间递增(E_0 到 E_p)的电压信号到恒电位仪,并作用于三个电极,引起待测液中的葡萄糖发生氧化反应,产生如图 2(b)所示响应电流信号,得到葡萄糖的氧化电流峰值 I_p 。根据 I_p 的值,即可测得葡萄糖溶液的浓度。

该系统葡萄糖浓度值的计算流程如图 3 所示。

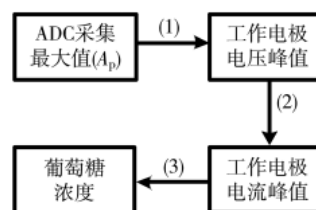


图 3 葡萄糖浓度计算流程

首先,将 ADC 采集得到的最大数码值 A_p 转换为对应的工作电极的电压峰值 A_p 。式(1)为 MCU 内置 12 位 ADC 的转换公式,式中 N_{ADC} 为数字输出代码; V_p 为转换器的输入电压,即工作电极电压峰值; V_{R+} 和 V_{R-} 分别为 ADC 转换器的正、负基准电压。

$$N_{ADC} = 4096 \times \frac{V_p - V_{R-}}{V_{R+} - V_{R-}} \quad (1)$$

工作电极电流经过 I/V 转换电路转换成电压,进一步被 ADC 采集。式(2)为 I/V 转换公式,式中 I_p 为工作电极电流峰值, V_p 为工作电极电压峰值, R 为负载电阻,则:

$$I_p = \frac{V_p}{R} \quad (2)$$

工作电极上葡萄糖氧化电流峰值 I_p 与葡萄糖浓度的关系即为电极的葡萄糖检测线性拟合校准曲线。如式(3)所示,式中 I_p 为工作电极上的电流峰值, Y 为葡萄糖浓度, B 为校准曲线的截距, A 为校准曲线的斜率。

$$Y = B + AI_p \quad (3)$$

1.3 系统工作流程

整个系统的工作流程如图 4 所示,当系统开始工作时,MCU 根据设定好的参数向待测物施加扫描电压信号,溶液中发生反应产生响应电流信号。手机应用程序实时接收 MCU 传来的数据,并对数据进行分析计算以及显示。

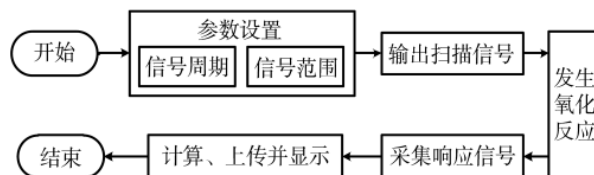


图 4 系统工作流程图

2 实验与结论

2.1 仪器及材料

实验中所用仪器设备为:CHI660e 电化学工作站(上

嵌入式技术 Embedded Technology

海辰华仪器有限公司)(以下简称为 CHI)、Ag/AgCl 电极、铂网电极、导电碳布(CC)(台湾碳能公司)、绝缘胶带、磁力搅拌器、超声波清洗机、电子称量仪、干燥箱、移液枪等。

实验所用材料包括氯金酸(HAuCl_4)、氢氧化钾(KOH)、硫酸(H_2SO_4)、硝酸(HNO_3)、聚苯胺(PANI)、葡萄糖(Glu)、丙酮(CH_3COCH_3)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、超纯水等。

2.2 柔性电极构建

(1)CC 预处理:CC 酸化预处理的目的是为增加 CC 亲水性从而更好地吸附材料。处理步骤为:将 CC 切割成 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的长方形,然后分别在丙酮、无水乙醇、超纯水中超声清洗 15 min ,以去除 CC 表面残留的有机物及吸附的杂质。在浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中($V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=3:1$)浸泡过夜,最后 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥备用。为了保证每次实验的统一性,将 CC 的前 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 作为研究部分,并在中间部分涂覆指甲油,指甲油干燥后,用绝缘胶带包裹好涂覆部分,目的是将 CC 上下分隔,以确保只有部分 CC($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)可以与溶液接触以进一步沉积和催化。

(2)PANI/CC 电极的制备:为了增加电极表面负载纳米材料量、提高电子传递速度、提高电极稳定性,在碳布上沉积纳米材料之前先沉积一层聚苯胺阵列。步骤:将 CC、Ag/AgCl 电极、铂网电极浸入在 $50\text{ }\mu\text{L}$ H_2SO_4 (50 mM)和 $36\text{ }\mu\text{L}$ 苯胺(20 mM)的混合溶液中,以 25 mV/s 的扫描速度进行循环伏安扫描,扫描结束取出 PANI/CC 电极,超纯水洗涤, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下干燥备用。

(3)AuNPs/PANI/CC 电极的制备:将制备好的 PANI/CC 电极首先浸入 1 mM HAuCl_4 和 1 M H_2SO_4 溶液中,通氮气保存 30 min ,再在 -0.6 mA/cm^2 的电流密度下聚合 1800 s 得到柔性 AuNPs/PANI/CC 电极,聚合结束取出电极,超纯水洗涤, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下干燥。

2.3 结果与结论

2.3.1 电极的性能分析

在对系统相关模块的功能进行测试无误后,分析了电极的葡萄糖检测性能,将制备好的柔性 AuNPs/PANI/CC 电极放置在不同浓度葡萄糖溶液中,采集氧化反应产生的电信号并计算其是否符合线性关系。由于人体汗液中葡萄糖浓度约为 $0\sim 2\text{ mM}$,因此使用的葡萄糖溶液浓度在 $0.5\sim 1.5\text{ mM}$ 浓度范围内变化。如图 5 所示,在 0.5 M KOH 溶液中分别加入不同量的葡萄糖,观察 AuNPs/PANI/CC 电极的 CVs 响应。

从图 5 可看出,随着溶液中葡萄糖含量的增加,该电极的氧化峰强度逐渐增强。在整个浓度范围($0.5\sim 1.5\text{ mM}$)内,葡萄糖浓度和阳极峰值电流密度之间可以获得良好的线性关系。

图 6 为柔性 CuAuNPs/PANI/CC 电极检测葡萄糖的线性校准曲线。校准方程为 $Y=1.205X-0.7$,相关系数 R^2 为 0.9954 。表明该电极有良好的催化能力和较强的生

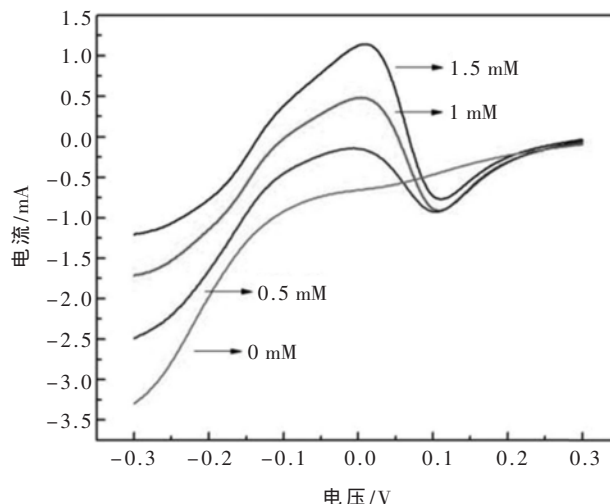


图 5 AuNPs/PANI/CC 电极检测葡萄糖的 CVs 响应

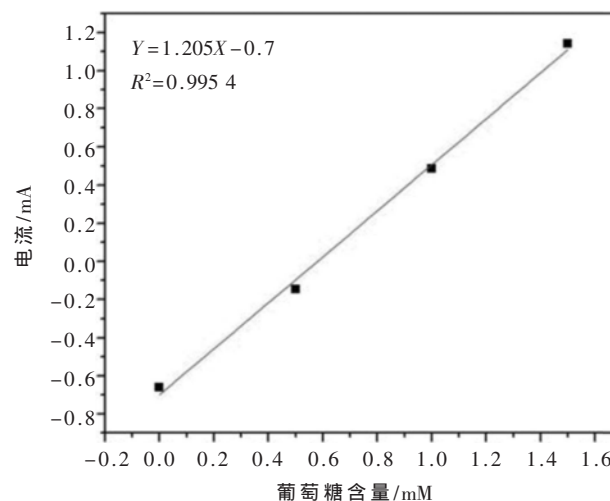


图 6 校准曲线

物亲和力和。

2.3.2 系统测试与分析

传统血糖仪体积庞大,测试流程繁琐,为了日常监测人体葡萄糖浓度,可通过手机等移动终端监测与记录数据。智能手机硬件与性能日益增大,不但监测方便,而且体积较小,非常适合家庭使用。图 7 所示为智能手机应用程序界面,第一排的功能按钮用于连接蓝牙并显示蓝牙名称;第二排为连接状态判断,用于显示蓝牙是否连接;第三排为数据显示框,用于显示检测到的葡萄糖浓度。

硬件电路调试成功后,将系统连接完整,对整个系统进行测试。通过智能手机应用程序显示的检测值,与配比的各个浓度的标准葡萄糖溶液进行对比,其中统一浓度的葡萄糖标准溶液分别测 3 次,再计算平均值,最后计算系统的误差。图 8 所示为葡萄糖实际值与测量值的对比图。

由图 8 可以看出,本系统的葡萄糖测量值与实际值



图7 智能手机端应用程序界面

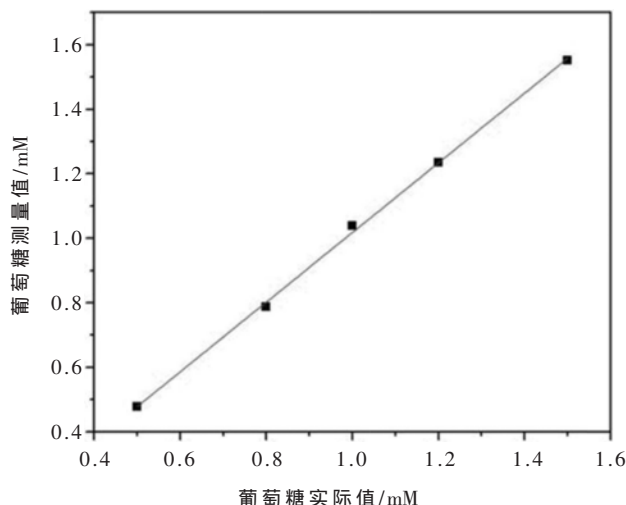


图8 葡萄糖实际值与测量值对比图

基本保持一致,经统计,测试误差在4.4%以内。系统工作时数据传输稳定,设备与手机之间通信正常,可以满足实际使用需求。该系统在具有和台式机相当的分析能力情况下,具有体积小、易于携带、功耗低等优点。智能手机端可接收到检测到的葡萄糖浓度,方便了病人的自检,验证了该传感器的可行性。

3 结论

本文设计了一款基于MSP430单片机和柔性碳布的非酶葡萄糖检测系统,系统可与智能手机应用程序连接通信,满足糖尿病患者的日常监测需求。结果表明,本系统的检测精度较高,误差较小,可以实现人体葡萄糖的非酶检测。

参考文献

- [1] 杨奚郁,沈莉.2型糖尿病患者的饮食治疗与护理进展[J]. 饮食保健,2016,3(12):224-225.
- [2] 李莎,白育庭.糖尿病肺损伤的研究进展[J].湖北科技学

院学报(医学版),2014(28):276.

- [3] 张炯,万莹,王丽华,等.电化学DNA生物传感器[J].化学进展,2007(10):130-138.
- [4] 胡小华,李向攀,祁洋阳,等.可穿戴式人体姿态检测系统设计[J].电子技术应用,2017,43(9):13-16.
- [5] 甘辉,刘健.基于MSP430的光电微损法血糖监测系统的设计[J].电子技术应用,2008,34(8):83-85.
- [6] MUNJE R D, MUTHUKUMAR S, PRASAD S. Lancet-free and label-free diagnostics of glucose in sweat using Zinc Oxide based flexible bioelectronics[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 238: 482-490.
- [7] 高波,赵成爱.以碳布为基底的氧化锰柔性复合电极材料的制备[J].山东化工,2018(16):9-11.
- [8] CHEN C, RAN R, YANG Z, et al. An efficient flexible electrochemical glucose sensor based on carbon nanotubes/carbonized silk fabrics decorated with Pt microspheres[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 256: 63-70.
- [9] JEONG E S, SATHISHKUMAR M, JAYABALAN R, et al. Immobilization of a mediator onto carbon cloth electrode and employment of the modified electrode to an electroenzymatic bioreactor[J]. Journal of Microbiology & Biotechnology, 2012, 22(10): 1406-1411.
- [10] 王永鹏,徐子勃,刘梦竹,等.多孔泡沫状CuO微纳米纤维的制备及用于无酶葡萄糖传感器[J].高等学校化学学报,2019,40(6):1310-1316.
- [11] 孔维俊.基于新型纳米材料的免标记电化学发光免疫分析策略检测生物标志物[D].重庆:西南大学,2014.
- [12] 亢禄琪.多孔氧化钴纳米材料的制备及应用用于葡萄糖无酶传感的研究[D].重庆:重庆师范大学,2016.
- [13] 张瑜.铂铜纳米链的制备及其在葡萄糖无酶传感器中的应用[D].长沙:湖南大学,2016.
- [14] CHEN Y, LU S, ZHANG S, et al. Skin-like biosensor system via electrochemical channels for noninvasive blood glucose monitoring[J]. Science Advances, 2017, 3(12): e1701629.

(收稿日期:2019-12-27)

作者简介:

路瑶(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向:测试计量技术及仪器。

王文廉(1978-),通信作者,男,博士,副教授,主要研究方向:信号检测技术、新型功率器件、智能仪器。

版权声明

经作者授权，本论文版权和信息网络传播权归属于《电子技术应用》杂志，凡未经本刊书面同意任何机构、组织和个人不得擅自复印、汇编、翻译和进行信息网络传播。未经本刊书面同意，禁止一切互联网论文资源平台非法上传、收录本论文。

截至目前，本论文已经授权被中国期刊全文数据库（CNKI）、万方数据知识服务平台、中文科技期刊数据库（维普网）、DOAJ、美国《乌利希期刊指南》、JST 日本科技技术振兴机构数据库等数据库全文收录。

对于违反上述禁止行为并违法使用本论文的机构、组织和个人，本刊将采取一切必要法律行动来维护正当权益。

特此声明！

《电子技术应用》编辑部

中国电子信息产业集团有限公司第六研究所