

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G01N 27/447

G01N 27/30

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02116453.3

[43] 公开日 2002 年 11 月 13 日

[11] 公开号 CN 1379240A

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02116453.3  
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号  
[72] 发明人 曹卫东 郑建波 杨秀荣 汪尔康

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 毛细管电泳 - 固态电化学发光检测器及制备方法

[57] 摘要

本发明是采用一种磺酸聚合物 A 与溶胶 - 凝胶及聚乙烯醇接枝共聚物共混, 形成富含磺酸集团的高分子共混材料, 三联吡啶钉吸附在此材料中。膜材料经旋涂固定在微电极的表面, 制备出毛细管电泳固态电化学发光检测器。用于毛细管电泳的分离检测。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种毛细管电泳-固态电化学发光检测器的材料, 由聚苯乙烯磺酸、溶胶-凝胶以及聚乙烯醇接枝共聚物组成, 其质量比为 1: 1~100: 1~100, 三联吡啶钉的浓度在 0.2 聚苯乙烯磺酸 10mM 范围, 电极材料可以为金属电极金, 铂; 也可以是碳基电极: 玻碳电极, 石墨电极。

2. 一种毛细管电泳-固态电化学发光检测器的制备方法, 其特征在于取 1%聚苯乙烯磺酸溶液 10 $\mu$ L, 加入 10~100 $\mu$ L 16.8%的溶胶-凝胶溶液, 8~80  $\mu$ L 的 20%接枝共聚物溶液, 以及 1~200 $\mu$ L 的 20mM 三联吡啶钉超声共混; 取 1 $\mu$ L 滴加到微电极的表面, 3000~8000 转/分钟的速度悬涂 30~120 秒后, 电极放置于冰箱中 1~12 小时, 制得三联吡啶钉修饰的毛细管电泳-固态电化学发光检测器。

3. 如权利要求 2 所述的毛细管电泳-固态电化学发光检测器的制备方法, 其特征在于包括使用权利要求 1 的材料配比。

## 毛细管电泳-固态电化学发光检测器及制备方法

**技术领域：**本发明属于毛细管电泳-固态电化学发光检测器及制备方法。

**背景技术：**三联吡啶钉的电化学发光检测技术（ECL）是电化学检测技术中最灵敏的方法之一，用于药物分子、氨基酸、多肽、蛋白质和核酸的检测。通常的毛细管电泳-电化学发光的检测模式是将三联吡啶钉溶液置于毛细管电泳的阴极池中，这样试剂的耗用量较大，由于三联吡啶钉试剂较为昂贵，因此这种模式并不适宜广泛的推广使用。

**发明内容：**本发明的目的是提供一种毛细管电泳-固态电化学发光检测器的材料；

本发明的另一目的是提供一种毛细管电泳-固态电化学发光检测器的制备方法。

本发明首次采用磺酸聚合物和溶胶-凝胶及聚乙烯醇接枝共聚物共混，将三联吡啶钉固定在微电极的表面，制备毛细管电泳-固态电化学发光检测器。三联吡啶钉的试剂消耗量非常的少。

本发明采用聚苯乙烯磺酸与溶胶-凝胶及聚乙烯醇接枝共聚物共混，形成富含磺酸集团的高分子共混材料，三联吡啶钉吸附在此材料中。采用溶胶-凝胶的目的是使膜材料形成三维结构。采用聚乙烯醇

接枝共聚物的目的在于增强膜的结构稳定性。膜材料经旋涂固定在微电极的表面，形成固态电化学发光检测器。

聚苯乙烯磺酸、溶胶-凝胶以及聚乙烯醇接枝共聚物的质量比在 1: 1~100: 1~100，三联吡啶钉的浓度在 0.2 聚苯乙烯磺酸 10mM 范围，电极材料可以是金属电极，如金，铂；也可以碳基电极，如玻碳电极，石墨电极。

制备过程:取 1%聚苯乙烯磺酸溶液 10 $\mu$ L，加入 10~100 $\mu$ L 16.8% 的溶胶-凝胶溶液，8~80  $\mu$ L 的 20%接枝共聚物溶液，以及 1~200 $\mu$ L 的 20mM 三联吡啶钉超声共混；取 1 $\mu$ L 滴加到微电极的表面，3000~8000 转/分钟的速度悬涂 30~120 秒后，电极放置于冰箱中 1~12 小时，制备得到三联吡啶钉修饰的毛细管电泳-固态电化学发光检测器，使用时将该检测器放置在毛细管末端的出口处。

具体实施方式如下：

实施例 1：取 1%聚苯乙烯磺酸溶液 10 $\mu$ L，加入 10 $\mu$ L 16.8%的溶胶-凝胶溶液，8 $\mu$ L 的 20%接枝共聚物溶液，以及 1 $\mu$ L 的 20mM 三联吡啶钉超声共混。取 1 $\mu$ L 滴加到微电极的表面，3000 转/分钟的速度悬涂 30 秒后，电极放置于冰箱中 1 小时，制备得到三联吡啶钉修饰的毛细管电泳-固态电化学发光检测器，使用时将该检测器放置在毛细管末端的出口处。

#### 三丙胺和脯胺酸的检测

将电极放入含有 0.1M 的磷酸盐溶液中 pH = 9.5 的毛细管电泳阴极池中，电极放置在毛细管的出口处，毛细管的内径为 75 $\mu$ m。对三丙

胺和脯胺酸的检测如图 1 所示,毛细管电泳-固体电化学发光检测器测定 TPA(1)和脯胺酸,分离电压 15KV;电动采样,15 KV3 秒;检测电位 1.1V;电泳缓冲液 10mM 磷酸盐。由此可见,该电极对胺类物质的检测有很好的灵敏度。

实施例 2:取 1%聚苯乙烯磺酸溶液 10 $\mu$ L,加入 50 $\mu$ L 16.8%的溶胶-凝胶溶液,20  $\mu$ L 的 20%接枝共聚物溶液,以及 50 $\mu$ L 的 20mM 三联吡啶钉超声共混。取 1 $\mu$ L 滴加到微电极的表面,6000 转/分钟的速度悬涂 1 分钟后,电极放置于冰箱中 6 小时,制备得到三联吡啶钉修饰的毛细管电泳-固态电化学发光检测器,使用时将该检测器放置在毛细管末端的出口处。

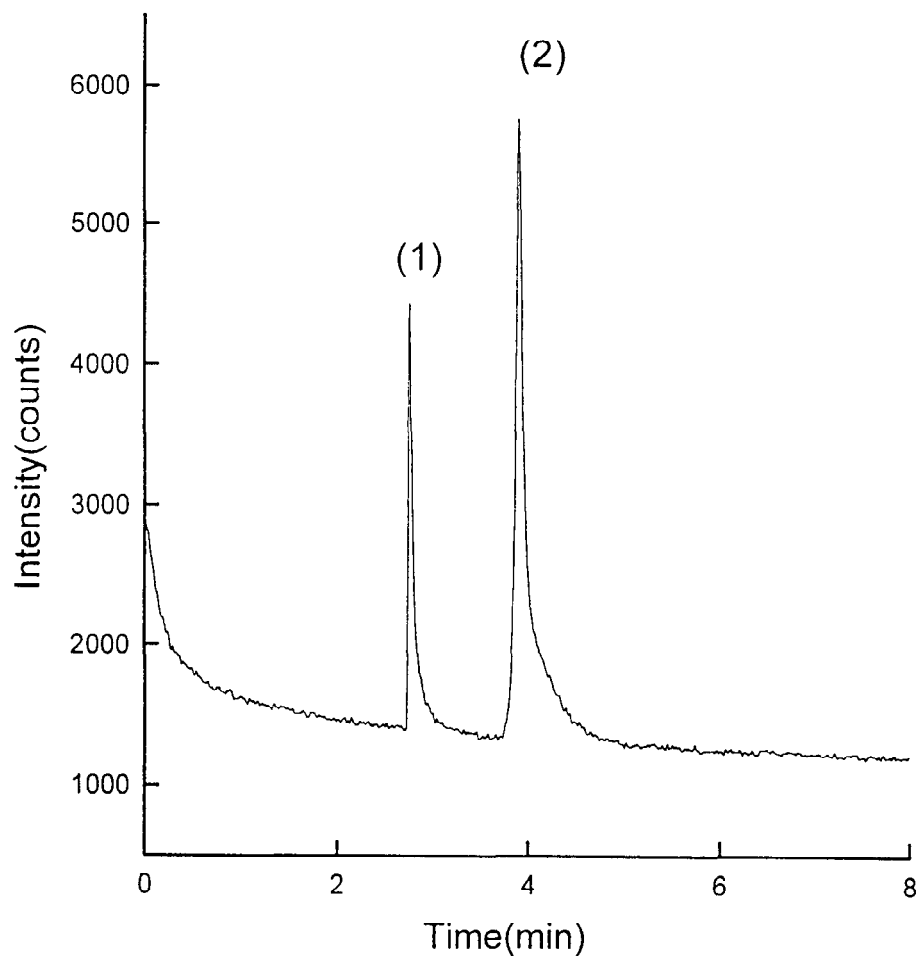
#### 三丙胺 (TPA) 的检测

将电极放入含有 0.1M 的磷酸盐溶液中 pH = 7.5 的毛细管电泳阴极池中,电极放置在毛细管的出口处,毛细管的内径为 75 $\mu$ m。对三丙胺连续六次的检测的标准偏差为 9.8%。电极在 0.1M 的磷酸盐中浸泡 16 个小时后,检测器的灵敏度没有明显的下降。由此可见,该检测器对 TPA 检测具有很好的稳定性。

实施例 3:取 1%聚苯乙烯磺酸溶液 10 $\mu$ L,加入 100 $\mu$ L 16.8%的溶胶-凝胶溶液,80  $\mu$ L 的 20%接枝共聚物溶液,以及 200 $\mu$ L 的 20mM 三联吡啶钉超声共混。取 1 $\mu$ L 滴加到微电极的表面,8000 转/分钟的速度悬涂 2 分钟后,电极放置于冰箱中 12 小时,制备得到三联吡啶钉修饰的毛细管电泳-固态电化学发光检测器,使用时将该检测器放置在毛细管末端的出口处。

### 草酸根离子的测定:

将电极放入含有 0.1M 的硫酸钠溶液中 pH = 7.0 的毛细管电泳阴极池中, 电极放置在毛细管的出口处, 毛细管的内径为 50 $\mu$ m。对草酸根离子连续六次的检测的标准偏差为 6.5%, 检测的灵敏度为 0.1 $\mu$ mol/L。由此可见, 该检测器对草酸根检测具有较高的灵敏度。



附图 1