

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00301

多壁碳纳米管/纳米 Ag-TiO₂ 膜 DNA 电化学生物传感器

周娜 杨涛 焦奎* 宋彩霞

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042)

摘要 基于多壁碳纳米管/纳米 Ag-TiO₂ 复合膜制备了高灵敏度的 DNA 电化学生物传感器。将 Ag-TiO₂ 复合物与适量分散于 *N,N*-二甲基甲酰胺中的多壁碳纳米管 (MWNT) 相混合, 形成均匀稳定的混合溶液, 将其涂于裸碳糊电极表面, 制得 MWNT/Ag-TiO₂ 修饰碳糊电极。碳纳米管大的比表面积和良好的电子传递性能与 Ag-TiO₂ 纳米复合物良好的生物相容性和对 DNA 极好的吸附能力的协同作用, 显著提高了 DNA 探针的固载和 DNA 杂交的检测灵敏度。应用循环伏安法和电化学交流阻抗谱分别对传感膜的制备和 DNA 的固定与杂交进行了表征。以电化学交流阻抗谱法对转基因植物外源草丁膦乙酰转移酶基因片段进行了检测, 线性范围为 $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L, 检出限为 3.12×10^{-12} mol/L。

关键词 DNA 电化学传感器; 多壁碳纳米管; Ag/TiO₂ 复合物; 草丁膦乙酰转移酶基因; 交流阻抗谱

1 引言

自 1991 年 Iijima 发现了碳纳米管 (CNT) 以来, 因其具有电化学窗口宽、电子转移速率快、生物相容性好、机械性能高等优点而被广泛应用于传感器领域^[1]。近年来, CNT 相关的纳米复合膜因为表现出了各组分协同作用的特性而备受关注^[2-5]。本课题组在应用 CNT 相关纳米复合膜制备 DNA 电化学生物传感器方面开展了一些研究工作^[6-8]。

纳米 TiO₂ 是一种在光化学和生物化学领域中非常有发展前途的纳米材料, 其优良的生物相容性、易于吸附生物分子的特性及良好的化学反应活性已在生物传感领域得到广泛应用^[9,10]。Ag 纳米粒子是材料合成中重要的组成部分, 并且生物标记的 Ag 纳米粒子表面的消光系数大约是同等条件下金纳米粒子的 4 倍^[11]。Ag-TiO₂ 复合物结合了纳米 TiO₂ 和 Ag 纳米粒子两者的优点而引起广泛关注^[12,13]。此外, Ag 和 TiO₂ 之间的电子转移也极大地提高了 Ag-TiO₂ 复合物的化学反应活性^[14,15]。

本研究基于多壁碳纳米管 (MWNT) 和 Ag-TiO₂ 纳米复合膜的高灵敏度, 制备了 DNA 电化学生物传感器, 并以电化学交流阻抗法对转基因玉米外源草丁膦乙酰转移酶 (PAT) 基因片段进行检测。此传感器具有良好的选择性、稳定性和再生性。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI 660 C 电化学工作站 (上海辰华仪器公司), 工作电极为碳糊电极或其修饰电极, 对电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE); pH S-25 型 pH 计 (上海雷磁仪器厂); KQ-50B 型超声波清洗器 (昆山超声仪器有限公司); JSM-5900 扫描电镜 (日本 JEOL 公司); 艾科浦超纯水系统 (重庆颐洋企业发展有限公司)。

石墨粉 (上海胶体化工厂, 粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$); 高效切片石蜡 (上海华灵康复器械厂); Ag-TiO₂ 复合物根据文献 [16] 方法制备; MWNT (深圳纳米港有限公司, 纯度 $> 95\%$, 直径 $< 10 \text{ nm}$, 长度: $5 \sim 15 \mu\text{m}$);

2009-07-14 收稿; 2009-09-24 接受

本文系国家自然科学基金 (Nos. 20635020, 20805025, 20975057) 项目, 教育部博士点基金 (No. 20060426001) 和青岛市基础研究项目 (No. 09-1-3-25-jch) 资助

* E-mail: Kjiao@qust.edu.cn

检测转基因玉米外源 PAT 基因片段材料(北京 SBS 基因技术有限公司合成,各 DNA 序列如文献 [17]); DNA 固定液用 5.0 mmol/L pH 7.0 的 Tris-HCl 缓冲溶液(含 50.0 mmol/L NaCl pH 7.0) 配制,于 4 °C 下保存。DNA 杂交液用 2 × SSC 溶液(0.30 mol/L NaCl + 0.03 mol/L 柠檬酸钠) 配制。所有试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 碳糊电极和 MWNT/Ag-TiO₂ 修饰碳糊电极的制备 称取石墨粉 4.5 g, 固体石蜡 1.5 g, 80 °C 下加热并搅拌使其混合均匀, 然后装入洁净的玻璃管(直径 4 mm) 中, 插入铜丝作为导线, 在均衡压力下压紧冷却即制得碳糊电极, 记为 CPE, 电极表面用前在称量纸上打磨至光滑。

将 1 mg MWNT 悬浮分散在 40 mL 的 12 mol/L HCl-16 mol/L HNO₃ (3:1, V/V) 混合溶液中, 在水浴中超声 5 h, 过滤并且用超纯水洗涤直到滤出液成中性, 在真空中干燥成粉末备用。取 1 mg 经上述方法处理过的 MWNT, 将其分散到 1 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 中。将 1 mL MWNT-DMF 溶液和 1 mg Ag-TiO₂ 复合物加入到 50 mL DMF 中后超声 5 min, 使其均匀分散。取 5 μL 滴涂在裸碳糊电极表面, 自然晾干, 即制得 MWNT/Ag-TiO₂ 修饰碳糊电极。其它修饰电极的制备方法类似。

2.2.2 DNA 探针在 MWNT/Ag-TiO₂/CPE 电极上的固定及杂交 将 MWNT/Ag-TiO₂/CPE 电极浸入含 1 μmol/L ssDNA 探针的 2.0 mL Tris-HCl 缓冲溶液中, 于室温吸附 2 h, 取出后用 0.2% 十二烷基硫酸钠(SDS) 溶液冲洗, 再用超纯水清洗以除去未固定的 ssDNA, 得到 ssDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE 电极。将此电极置于含 1.0 μmol/L 互补目标 DNA(cDNA) 的杂交液中, 于 45 °C 杂交 60 min, 取出后用 0.2% SDS 溶液冲洗, 再用超纯水清洗以除去未杂交的 cDNA, 即得双链 DNA(dsDNA) 修饰电极, 记为 dsDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE。

2.2.3 电化学测量 以各修饰电极为工作电极, 在 1.0 mmol/L K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆ (1:1, V/V) 的 0.1 mol/L KCl 溶液中, 于 CHI 660C 上记录其循环伏安曲线, 扫速为 100 mV/s。

电化学交流阻抗谱曲线也在 CHI 660C 上记录, 在室温条件下进行, 检测溶液为含 1.0 mmol/L K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆ (1:1, V/V) 的 0.1 mol/L KCl 溶液。外加恒电位为 0.172 V(*vs.* SCE), 频率为 0.1 ~ 1.0 × 10⁴ Hz。

3 结果与讨论

3.1 Ag-TiO₂ 凹球体的表面形态

由 Ag-TiO₂ 纳米复合物的扫描电子显微镜图像(图 1) 可以看出, Ag-TiO₂ 纳米复合物由许多明显的凹球体组成的, 这些球体大小一致, 表面光滑, 壁厚约为 40 ~ 80 nm。这种结构有利于提高化学传感器灵敏度^[18, 19]。

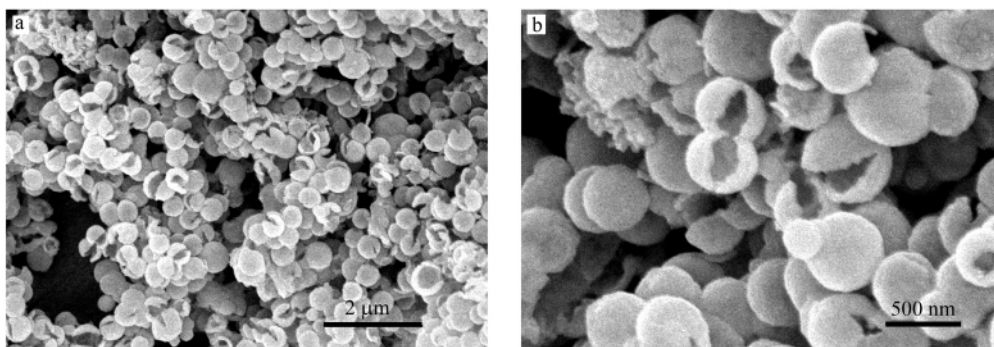


图 1 Ag-TiO₂ 纳米复合物的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of Ag-TiO₂ hollow spheres at different magnification

3.2 MWNT 和 Ag-TiO₂ 对 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 电子传递协同增强作用的循环伏安法研究

分别以 CPE, MWNT/Ag-TiO₂/CPE, MWNT/CPE、Ag-TiO₂/CPE 电极为工作电极, 在 1.0 mmol/L

[Fe(CN)₆]^{3-/4-} + 0.1 mol/L KCl 混合溶液中进行循环伏安法表征,结果如图 2。曲线 a 为 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 在裸 CPE 电极上的循环伏安曲线。在 1.2 ~ -0.8 V 范围有一对相对较小的氧化还原峰。在 MWNT/Ag-TiO₂/CPE 电极上得到一对比曲线 a 峰高显著增大、氧化还原峰电位差显著减小的良好的氧还峰(曲线 b),说明 MWNT/Ag-TiO₂ 修饰后的电极有更大的表面积和更优良电子传导性能。在 MWNT/CPE 电极(曲线 c)及 Ag-TiO₂/CPE 电极(曲线 d)上均得到一对氧化还原峰,但是它们的峰高均明显小于曲线 b、峰电位差明显大于曲线 b。MWNT 与纳米 Ag-TiO₂ 对于改善电极表面电子传导性能具有很强的协同效应,其原因可能是: MWNT 与纳米 Ag-TiO₂ 复合可增加活性表面积; MWNT 可作为 Ag-TiO₂ 和电极表面之间的超微连接器^[20],从而显著提高界面电子传递能力。

3.3 DNA 固定与杂交的交流阻抗表征

图 3 为不同工作电极的电化学交流阻抗 Nyquist 谱图。在有 MWNT/Ag-TiO₂ 修饰膜层的电极上,界面电子传递电阻(R_{et})为 520 Ω(曲线 b),与曲线 a 相比较,b 的 R_{et} 明显减小。这与循环伏安法的结果一致。Ag-TiO₂ 复合物结合了纳米 TiO₂ 和 Ag 纳米粒子两者的优点,表现出优良的生物相容性和易于吸附生物分子的特性。MWNT 表面存在大量缺陷和悬键,易于化学修饰,经过修饰的 MWNT 能够与纳米复合物之间形成较强的相互作用。由于 MWNT 良好的导电能力以及 Ag-TiO₂ 纳米复合物大的比表面积、良好的电子传递性能和对 ssDNA 特定的吸附能力,可将 ssDNA 探针固定到 MWNT/Ag-TiO₂/CPE 电极表面。

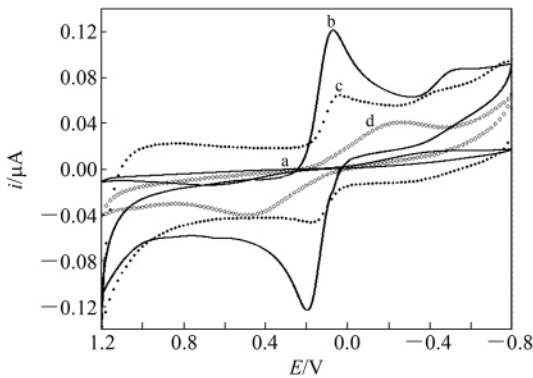


图 2 1.0 × 10⁻³ mol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 于 0.1 mol/L KCl 中在 CPE (a), MWNT/Ag-TiO₂/CPE (b), MWNT/CPE (c), Ag-TiO₂/CPE (d) 电极上的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of 1.0 × 10⁻³ mol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} at CPE (a), MWNT/Ag-TiO₂/CPE (b), MWNT/CPE (c), Ag-TiO₂/CPE (d) in 0.1 mol/L KCl

扫描速度(Scan rate): 100 mV/s。

ssDNA 探针固定到 MWNT/Ag-TiO₂/CPE 上后, R_{et} 为 880 Ω (曲线 c), 明显大于 b 曲线的 R_{et}。在氧化还原反应过程中, ssDNA 探针的磷酸盐骨架的负电荷阻止 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 接近电极表面, 导致 R_{et} 增加。当 DNA 探针与 cDNA 杂交后, 电极表面的负电荷量进一步增加, 膜厚度也增大, 而且 dsDNA 的导电性一般比 ssDNA 差, 因此 R_{et} 进一步变大(曲线 d)。故 DNA 固定和杂交可以通过界面 R_{et} 的变化进行识别。

3.4 优化实验条件

固定时间直接影响 DNA 探针的固定效果。分别选择 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 和 3.0 h 作为固定时间检测 DNA 探针的固定效果。随着固定时间的增加, 探针 DNA 修饰电极表面的 R_{et} 及与未吸附固定前 R_{et} 的变化的变化值(ΔR_{et} = R_{dsDNA} - R_{ssDNA}) 均逐渐增加, 到 2.0 h 后, R_{et} 和 ΔR_{et} 都几乎不再变化。实验中采用 2 h 作为探针 DNA 固定时间。

杂交温度对杂交效率和速度有很大影响。在 35 °C, 40, 45, 50 和 55 °C 下杂交, 记录交流阻抗值,

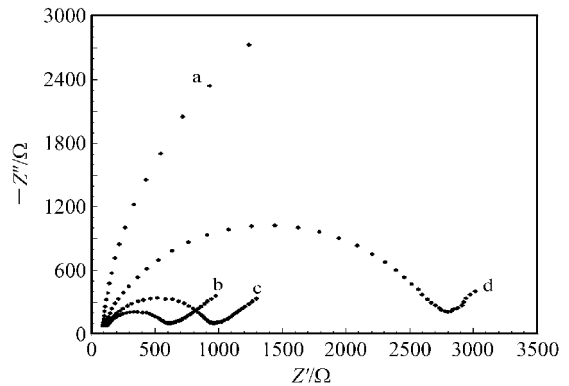


图 3 电极 CPE (a), MWNT/Ag-TiO₂/CPE (b), ssDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE (c) and dsDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE (d) 在 1.0 × 10⁻³ mol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 0.1 mol/L KCl 中的电化学交流阻抗图

Fig. 3 Nyquist plots recorded at CPE (a), MWNT/Ag-TiO₂/CPE (b), ssDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE (c) and dsDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE (d) in solution is 1.0 × 10⁻³ mol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} containing 0.1 mol/L KCl 应用电压 (Applied potential): 0.172 V (vs. SCE) 频率范围 (Frequencies ranged): 0.1 - 1 × 10⁴ Hz。

计算杂交前后的 ΔR_{et} 。结果表明,在 35 ~ 45 °C 之间, ΔR_{et} 随着杂交温度的升高而增加; 当杂交温度继续升高时 ΔR_{et} 值略微减小。在 45 °C 下, 探针 DNA 与 cDNA 杂交 10 ~ 100 min, 计算每个杂交时间的 ΔR_{et} 值。在 10 ~ 60 min 之间, ΔR_{et} 随着时间的延长而增加; 当杂交时间继续延长 ΔR_{et} 值不再增加。因此最佳杂交条件为 45 °C 温度下杂交 60 min。

3.5 PAT 基因片段的检测

将探针 DNA 与不同 DNA 序列杂交后形成的 dsDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE 在 1.0 mmol/L K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆ (1:1, V/V) 的 0.1 mol/L KCl 溶液中的阻抗谱图中电子传递电阻值之差 ΔR_{et} 作为测定信号, 对 20 碱基 PAT 基因片段进行检测。图 4 为 ΔR_{et} 对不同 DNA 序列的直方图。探针 DNA 与非互补 DNA (ncDNA) 杂交所测得的 ΔR_{et} 非常小。探针 DNA 与 2 和 1 个碱基错配 DNA 序列杂交后的 ΔR_{et} 均有不同程度的增大。探针 DNA 与 cDNA 杂交所得 ΔR_{et} 最大。因此, 此传感器不但可以很好地识别目标 cDNA 与 ncDNA, 而且可以识别 2 个碱基错配甚至 1 个碱基错配的 DNA 序列。

以与目标 DNA 杂交后测得的 ΔR_{et} 为检测信号, 对 20 碱基 PAT 基因片段进行检测, 结果如图 5。以 3 次平行测量的平均值对 PAT 基因片段的浓度的对数作图, 结果表明 ΔR_{et} 平均值与 PAT 基因片段的浓度 $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mol/L 的对数值呈良好的线性关系, 线性回归方程为 $\Delta R_{et} (\Omega) = 342.41 \lg C + 3969$, $\gamma = 0.9970$ 。平行测定空白溶液 11 次的标准偏差为 σ , 根据 3σ 法计算此 DNA 电化学生物传感器以电化学阻抗谱法测得 PAT 基因片段的检出限为 3.12×10^{-12} mol/L。可见在固定、杂交的最优化条件下构建的 DNA 电化学生物传感器对目标 DNA 的序列有着较强的识别能力。

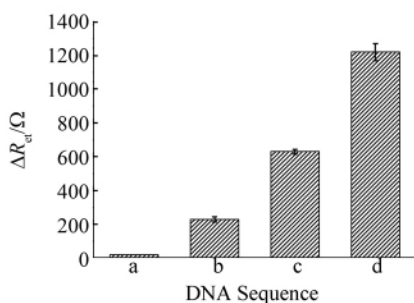


图 4 探针 DNA 与不同 DNA 序列杂交后所得电极在 1.0 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} + 0.1 mol/L KCl 溶液中所测得的界面电子传递电阻差值 ΔR_{et} 的直方图

Fig. 4 Histograms of ΔR_{et} ($\Delta R_{et} = R_{dsDNA} - R_{ssDNA}$) corresponding to the hybridization with different DNA sequences at 10^{-8} mol/L level

(a) non-complementary sequence; (b) two-mismatched sequence; (c) one-mismatched sequence; (d) complementary sequence ($n = 3$); 应用电压 (Applied potential): 0.172 V (vs. SCE); 频率范围 (Frequency range): 0.1 ~ 10^4 Hz.

3.6 DNA 传感器的再生性及重现性

将杂交后制备的 dsDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE

电极置于沸水中 8 min, 再迅速放入冰盐浴中 5 min 使之冷却, 冲洗干净后记录电化学交流阻抗谱图, 此时所得曲线与探针电极的曲线很接近, 这是因为杂交形成的 dsDNA 在高温中变性解旋, 又转变为 ssDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE 电极。将热变性后 ssDNA 修饰电极再次与互补 DNA 杂交后并进行交流阻抗测试, 发现交流阻抗值再次显著增大, 接近首次杂交所得 dsDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE 电极的阻抗值。说明此传感器具有较好的再生能力。但是, 再生 4 次后, 其交流阻抗值下降较快, 可能由于电极上固定的 ssDNA 发生脱落。

考察了此 DNA 电化学生物传感器的重现性。在相同条件下独立制备 5 个电极, 分别对 $1.0 \times$

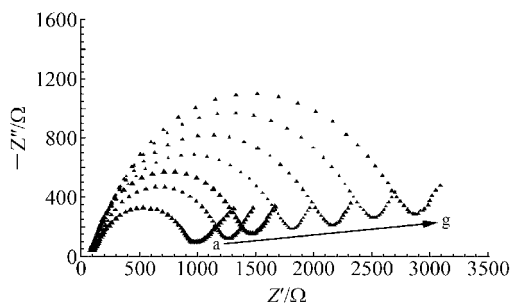


图 5 ssDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE 用于检测不同浓度 PAT 基因片段的 Nyquist 谱

Fig. 5 Nyquist plots recorded at ssDNA/MWNT/Ag-TiO₂/CPE (a) and after hybridization reaction with its complementary target under various concentrations: (b) 1.0×10^{-11} mol/L, (c) 1.0×10^{-10} mol/L, (d) 1.0×10^{-9} mol/L, (e) 1.0×10^{-8} mol/L, (f) 1.0×10^{-7} mol/L, (g) 1.0×10^{-6} mol/L. Supporting electrolyte solution is 1.0 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} containing 0.1 mol/L KCl

应用电压 (Applied potential): 0.172 V (vs. SCE); 频率范围 (Frequency range): 0.1 ~ 10^4 Hz.

10⁻¹⁰ mol/L 目标 DNA 进行测定 5 次测定的相对标准偏差为 4.32%。说明此传感器的重现性良好。此传感器在 4 °C 下储存 20 d,性能无明显变化。

与文献[21-22]报道的基于金属氧化物复合纳米材料制备 DNA 电化学生物传感器相比(表 1),本方法制备生物传感器具有更低的检出限、更好的再生性与重现性。

表 1 基于复合纳米材料的 DNA 电化学生物传感器性能对比

Table 1 Comparison of performance of some electrochemical DNA biosensors based on metal oxide nanocomposites

	本工作 This work	Ref. [21]	Ref. [22]
DNA 固定膜 Films for DNA immobilization	MWNT/Ag-TiO ₂ /CPE	MWNT/nano-ZrO ₂ /GCE	ZrO ₂ /NG/GCE (NG = Gold nanoparticles)
检出限 Detection limit (mol/L)	3.12 × 10 ⁻¹²	7.5 × 10 ⁻¹¹	3.1 × 10 ⁻¹¹

4 结 论

以 MWNT/Ag-TiO₂ 纳米复合物膜制得了 DNA 电化学生物传感器。该复合物膜结合 MWNT、纳米 TiO₂ 和 Ag 纳米粒子三者的优点,纳米粒子间的协同效应极大地提高了 DNA 探针的固定量,从而可以高灵敏地检测 DNA 杂交。采用循环伏安法跟踪了 MWNT/Ag-TiO₂ 纳米复合膜的制备并以电化学交流阻抗谱对 DNA 在修饰电极上的固定和杂交进行了表征。以电化学交流阻抗谱法对转基因玉米外源 PAT 基因片段进行了检测。该传感器具有良好的稳定性、重现性和再生能力。

References

- Alexeyeva N, Laaksonen T, Kontturi K, Mirkhalaf F, Schiffrin D J, Tammeveski K. *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8(9): 1475 ~ 1480
- Jiang K Y, Eitan A, Schadler L S, Ajayan P M, Siegel R W. *Nano. Lett.*, **2003**, 3(3): 275 ~ 277
- Gómez F J, Chen R J, Wang D W, Waymouth R M, Dai H J. *Chem. Commun.*, **2003**, 2: 190 ~ 191
- Li J, Qiu J D, Xu J J, Chen H Y, Xia X H. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17(9): 1574 ~ 1580
- YANG Chun-Hai(杨春海), QU Wan-Yun(瞿万云), SANG Qiu-Zhang(桑秋章), HU Cheng-Guo(胡成国), HU Sheng-Shui(胡胜水). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(11): 1629 ~ 1632
- Zhang X Z, Jiao K, Liu S F, Hu Y W. *Anal. Chem.*, **2009**, 81(15): 6006 ~ 6012
- Zhang W, Yang T, Zhuang X M, Guo Z Y, Jiao K. *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, 24(8): 2417 ~ 2422
- Zhang X Z, Liu S F, Jiao K, Gao H W, Shi Y J. *Analyst*, **2008**, 133(12): 1729 ~ 1735
- Dimitrijevic N M, Saponjic Z V, Rabatic B M, Rajh T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(5): 1344 ~ 1345
- Zhang Y C, Yang T, Zhou N, Zhang W, Jiao K. *Sci. China(Ser. B)*, **2008**, 51(11): 1066 ~ 1073
- Cao Y W, Jin R C, Mirkin C A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(32): 7961 ~ 7962
- Zheng J, Yu H, Li X, Zhang S. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, 254(6): 1630 ~ 1635
- He X, Zhao X J, Liu B S. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, 254(6): 1705 ~ 1709
- Cozzoli P D, Comparelli R, Fanizza E, Curri M L, Agostiano A, Laub D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(12): 3868 ~ 3879
- Kamat P V, Hirakawa T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(11): 3928 ~ 3934
- Song C X, Wang D B, Gu G H, Lin Y S, Yang J Y, Chen L, Fu X, Hu Z S. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, 272(2): 340 ~ 344
- Jiang C, Yang T, Jiao K, Gao H W. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53(6): 2917 ~ 2924
- Wen D, Guo S J, Zhai J F, Deng L, Ren W, Dong S J. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(30): 13023 ~ 13028
- Lu X B, Zhang H J, Ni Y W, Zhang Q, Chen J P. *Biosens. Bioelectron.*, **2008**, 24(1): 93 ~ 98
- Hrapovic S, Liu Y L, Male K B, Luong J H T. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(4): 1083 ~ 1088
- Yang Y H, Wang Z J, Yang M H, Li J S, Zheng F, Shen G L, Yu R Q. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 584(2): 268 ~ 274
- Zhang W, Yang T, Jiang C, Jiao K. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, 254(15): 4750 ~ 4756

Electrochemical Deoxyribonucleic Acid Biosensor Based on Multi-walled Carbon Nanotubes/Ag-TiO₂ Composite Film for Label-free Phosphinothricin Acetyltransferase Gene Detection by Electrochemical Impedance Spectroscopy

ZHOU Na, YANG Tao, JIAO Kui*, SONG Cai-Xia

(Key Laboratory of Eco-chemical Engineering, Ministry of Education of China, College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract A highly sensitive electrochemical deoxyribonucleic acid (DNA) biosensor based on multi-walled carbon nanotubes (MWNT) /Ag-TiO₂ composite film was developed. The solution containing Ag-TiO₂-MWNT composite was casted on the carbon paste electrode surface to form a robust film, which combine the advantages of the good biocompatibility of Ag-TiO₂ nanocomposite and the fine conductivity, as well as the large active surface area of carbon nanotubes. The composite could greatly improve the immobilization capacity of the probe DNA. The morphologies and electrochemistry of the nanocomposite film were investigated by scanning electron microscopy and electrochemical techniques including electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry, respectively. DNA hybridization events were monitored by a label-free method of electrochemical impedance spectroscopy. This label-free electrochemical impedance DNA biosensor showed high sensitivity and selectivity for phosphinothricin acetyltransferase gene sequence assay. The multicomponents films also displayed a high stability during repeated regeneration and hybridization process.

Keywords Deoxyribonucleic acid biosensor; Multi-walled carbon nanotubes; Silver-titanium oxide composite; Phosphinothricin acetyltransferase gene; Electrochemical impedance spectroscopy

(Received 14 July 2009; accepted 24 September 2009)

* * * * *

全国生物医药色谱学术交流会(2010)征文

由中国化学会色谱专业委员会和北京理化分析测试技术学会北京色谱学会主办的“全国生物医药色谱学术交流会(2010)”定于2010年5月7~11日在景德镇市召开。

会议将就色谱技术在生命科学、生物技术、药物、环境、食品安全等领域的分离、分析和质量控制等方面的发展和应进行学术研讨,热诚欢迎全国从事生物医药色谱工作的科技人员及相关企业与会交流。

论文摘要请于2010年3月31日前向本会网站投稿。会议的部分征文将以全文在《化学通报》发表,请有意发表全文的作者,除向网站投递摘要外,按照《化学通报》的格式准备好全文文稿,于2010年3月31日前用电子邮件发送到会议学术组。

欢迎国内外分析仪器公司和厂商到会介绍和展出产品,具体事宜请与会务组联系。

会议网站: <http://www.cbmen.org/> (2010年二月初启用)

学术组联系人: 赵睿 010-62557910, Email: zhaorui@iccas.ac.cn; 中国科学院化学研究所, 北京中关村北一街2号, 邮编 100190

会务组联系人: 于靖琦 010-68731259, 桂三刚 010-88417672, 传真: 010-68471169, Email: VIP001@21cn.com; 北京理化分析测试技术学会, 北京海淀区西三环北路27号, 邮编 100089