

多巴胺在电沉积石墨烯修饰碳分子线 电极上的电化学测定

杨海旭¹, 卢亚平², 施 璠¹, 谢海群¹, 孙婆媛¹, 孙 伟^{1,2*}

(1. 海南师范大学 化学与化工学院, 海南 海口 571158; 2. 青岛科技大学
化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 以分子线二苯乙炔为修饰剂和粘合剂制备了一种新型的碳糊电极-碳分子线电极(CMWE), 并以其为基底电极采用电化学还原法将石墨烯(GR)沉积到CMWE表面得到电沉积石墨烯修饰碳分子线电极(GR/CMWE)。考察了多巴胺(DA)在该修饰电极上的电化学行为。实验结果显示DA在GR/CMWE上出现了1对峰形良好的氧化还原峰, 与裸电极相比, 该氧化还原峰的电位差减小, 表明修饰电极对DA的电化学反应有催化作用。在最佳实验条件下峰电流与DA浓度在 $8.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L范围内呈良好的线性关系, 检出限(3σ)为 2.55×10^{-7} mol/L。将该电极用于多巴胺注射液样品的检测, 结果满意。

关键词: 石墨烯; 碳分子线电极; 多巴胺; 电化学; 示差脉冲伏安法

中图分类号: O657.1; O623.732 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2013)09-1122-05
doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2013.09.017

Electrochemical Detection of Dopamine on Electrodeposited Graphene Modified Carbon Molecular Wire Electrode

YANG Hai-xu¹, LU Ya-ping², SHI Fan¹, XIE Hai-qun¹, SUN Po-yuan¹, SUN Wei^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: By using a kind of molecular wire diphenylacetylene as the modifier and the binder, a new carbon paste electrode, which was denoted as carbon molecular wire electrode (CMWE), was prepared and used as the substrate electrode. Then graphene (GR) was electrodeposited on the surface of CMWE to get the modified electrode named as GR/CMWE. The electrochemical behaviors of dopamine (DA) on GR/CMWE were investigated by cyclic voltammetric method. A pair of the well-defined redox peaks were observed. Compared with that of CMWE, the redox peak currents increased greatly with the decrease of the peak-to-peak difference, indicating that the electrode reaction of DA on GR/CMWE was reversible. Under the optimal conditions, the peak currents had a good linear relationship with DA concentration in the range of $8.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L with a detection limit (3σ) of 2.55×10^{-7} mol/L. The commonly coexisting substances did not interfere DA detection, and the proposed method was applied in the determination of DA in injection samples with satisfactory results.

Key words: graphene; carbon molecular wire electrode; dopamine; electrochemistry; differential pulse voltammetry

多巴胺(DA)是存在于哺乳动物中枢神经系统的一种重要神经递质, 大脑中DA含量的改变可导致精神分裂症和帕金森氏等疾病。DA还具有兴奋心脏, 增加肾血流量的功能, 可用于失血性、心源性 & 感染性休克^[1]。因此对DA分析方法的研究具有重要意义。目前测定DA的方法主要有分光光度法、流动注射化学发光法、色谱法、荧光光度法及电化学方法等^[2-7], 其中电化学法具有简便、快速、灵敏、仪器价格低廉等优点。由于DA分子中含有2个酚羟基, 具有电化学活性, 因此可用电化学方法进行检测。为了提高测定灵敏度和选择性, 不同类型的化学修饰电极都已被设计和应用于DA的测定, 并

收稿日期: 2013-3-19; 修回日期: 2013-4-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21075071)

* 通讯作者: 孙 伟, 博士, 教授, 研究方向: 电分析化学, Tel: 0898-31381637, E-mail: swyy26@hotmail.com

取得了较好的结果^[8-10]。

分子导线(Molecular wire, MW)是一种能够导电的分子实体,允许电子由一个器件流向另一个器件或由一个功能基团流向另一个功能基团,起到链接整个体系的作用。分子导线常与半导体有机聚合物形成共轭,能够明显增大测定信号,被广泛应用于分子导电设备。二苯乙炔(Diphenylacetylene, DPA)是最小的分子共轭单元,具有很好的导电性和刚性。Safavi等^[11]制备了DPA修饰的碳糊电极并研究了其电化学行为;Sun等^[12]应用DPA修饰电极对三磷酸腺苷(ATP)进行了灵敏检测。石墨烯(GR)是一种新型的二维碳材料,具有良好的导电性,高的比表面,较好的机械稳定性、化学稳定性及热稳定性,可以作为界面修饰材料用于电化学传感器的构建^[13]。GR通常由氧化石墨烯(GO)经不同的还原方法制备而得,其中电化学还原法具有实验条件可控、不使用有毒化学试剂、可以直接修饰等优点,已被用于修饰电极的直接制备^[14]。

本文以DPA为修饰剂和粘合剂制备了碳分子线电极(CMWE),并以其为基底电极通过电化学还原法将GO沉积到CMWE表面形成GR修饰的CMWE(GR/CMWE),利用该修饰电极对DA的电化学行为进行研究,建立了测定DA的电化学分析新方法,并成功应用于DA注射液的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI 750B型电化学工作站(上海辰华仪器公司),三电极系统:自制GR/CMWE为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝为对电极。

石墨粉(上海胶体化学厂,颗粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$);多巴胺(DA, Fluka公司);二苯乙炔(DPA, 阿拉丁试剂公司);多巴胺注射液(江苏亚邦生缘药业有限公司);氧化石墨烯(GO)按Hummer法制备^[15]; 0.1 mol/L的磷酸缓冲溶液(PBS);所用其他试剂均为分析纯,试验用水均为二次蒸馏水。

1.2 修饰电极的制备

参照文献[12],CMWE的制备方法如下:将1.60 g石墨粉和0.686 g DPA在研钵中研磨50 min混合均匀后,将混合物填入玻璃管中压实,内插铜线作为导线,即可得到CMWE,使用前将电极表面在称量纸上打磨成镜面。

电化学还原沉积GR的方法参考文献[14],将CMWE浸入1.0 mg/mL GO溶液中于-1.3 V下恒电位沉积600 s即可得到GR/CMWE,电极表面用 N_2 吹干备用。

2 结果与讨论

2.1 电化学交流阻抗谱图

考察了不同修饰电极在10.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 和0.1 mol/L KCl混合溶液中的电化学交流阻抗谱图,结果如图1所示。图中曲线a为常规碳糊电极的阻抗谱,其电子传递电阻(R_{ct})值为1601.2 Ω ,这是由于碳糊中存在不导电的石蜡作为粘合剂。曲线b为CMWE的阻抗谱,其 R_{ct} 值为141.7 Ω ,这是由于MW具有良好的导电性,增强了电极的界面导电性, R_{ct} 值降低。当在CMWE表面修饰了GR后其 R_{ct} 值进一步降低到32.4 Ω (曲线c),这是由于电极表面存在电化学还原生成的GR,该物质具有较高的导电性,可有效地降低电极界面阻力,进而加快 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 电对的电子转移速率。

2.2 多巴胺在GR/CMWE上的电化学行为研究

考察了 1.0×10^{-4} mol/L DA在CMWE和GR/CMWE上的电化学行为,结果如图2所示。DA在两种电极上均有1对氧化还原峰出现,为DA典型的电化学反应过程。在CMWE上(曲线a)的氧化还原峰电流较小且不对称,氧化还原峰电位差(ΔE_p)为0.079 V,氧化还原峰电流之比(I_{pa}/I_{pc})为1.67,表

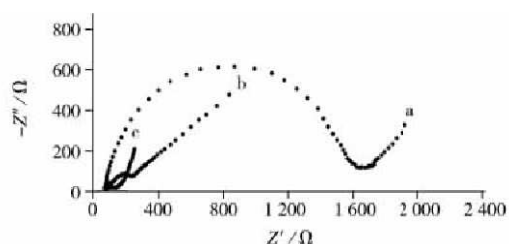


图1 不同电极的电化学交流阻抗图

Fig. 1 Electrochemical impedance spectra of different electrodes

a. CPE, b. CMWE, c. GR/CMWE

明 DA 在 CMWE 上是一个准可逆的电极反应。而在 GR/CMWE 上(曲线 b), 峰电流明显增加, ΔE_p 为 0.070 V, I_{pa}/I_{pc} 为 0.90, 说明 DA 在 GR/CMWE 上电化学反应的可逆性增强。这是由于 GR 具有良好的导电性和较强的电催化性能, 可加快 DA 在电极表面的电子转移率, 从而有效加快 DA 的电化学反应过程。

2.3 缓冲溶液 pH 值的影响

在 pH 3.5~9.0 范围内考察了 DA 在 GR/CMWE 上的电化学反应。结果表明随着 pH 值的增加, DA 的氧化还原峰电位发生负移, 说明 H^+ 参加了电极反应。当 pH 值为 5.5 时峰电流最大, 因此选择最佳 pH 值为 5.5。考察了 pH 值和式电位 (E^0) 的关系, 以 E^0 对 pH 值作图可得到一条直线, 其线性回归方程为 $E^0(V) = -0.047pH + 0.46 (r = 0.994)$, 斜率值为 $-0.047 V/pH$, 与理论值 $-0.059 V/pH$ 相近, 表明在电极上发生了等电子等质子的氧化还原反应。

2.4 扫速对 DA 电化学反应的影响

考察了扫速对 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ DA 在 GR/CMWE 上电化学反应的影响, 结果如图 3A 所示。随着扫速的增加, DA 的氧化还原峰电流不断增加。在扫速 $0.02 \sim 0.50 \text{ V/s}$ 范围内 DA 的氧化还原峰电流与扫速的二分之一次方呈良好的线性关系(图 3B), 线性回归方程为 $I_{pc}(\mu A) = 12.20v^{1/2} - 1.18 (r = 0.999)$ 和 $I_{pa}(\mu A) = -5.65v^{1/2} - 0.36 (r = 0.998)$, 说明该电极反应受扩散控制。这是由于高导电 GR 的存在极大地提高了电极反应速率, 使得电化学反应由溶液中 DA 向电极表面的扩散速度所控制。从图 3 可以看出随着扫速的增加, DA 的氧化还原峰电位也发生变化, 说明电极反应是准可逆过程, 考察了 E_p 与 $\ln v$ 的关系, 其线性回归方程为 $E_{pc}(V) = -0.0158 \ln v + 0.15 (r = 0.983)$ 和 $E_{pa}(V) = 0.0156 \ln v + 0.29 (r = 0.988)$ 。

2.5 线性范围及检出限

在最佳实验条件下, 用示差脉冲伏安法考察了修饰电极测定 DA 的工作曲线, 结果显示, 峰电流 (I_p) 与 DA 浓度 (c) 在 $8.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 线性回归方程为 $I_p(\mu A) = 0.167c(\mu \text{mol/L}) - 0.239 (r = 0.997)$, 检出限 (3σ) 为 $2.55 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

2.6 共存物质的影响

考察了常见无机离子和有机物对 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ DA 测定的影响, 结果表明 20.0 mg/L 葡萄糖、脱氧核糖核酸、核糖核酸、L-精氨酸、L-半胱氨酸、

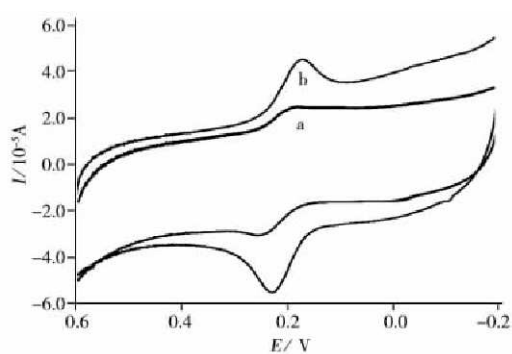


图 2 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ DA 在不同电极上的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ DA on different electrodes

a. CMWE, b. GR/CMWE; scan rate: 100 mV/s

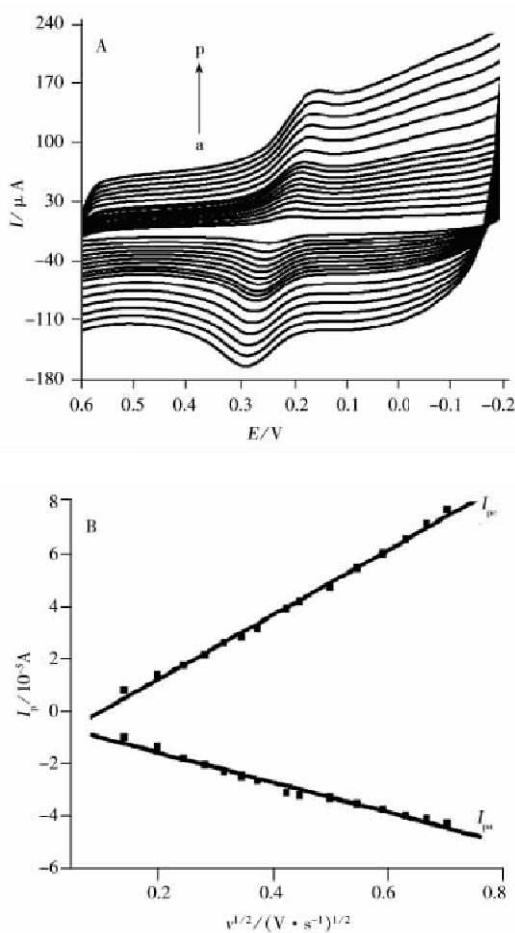


图 3 不同扫速下 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ DA 在 GR/CMWE 上的循环伏安图 (A) 及电流与扫速的平方根之间的关系 (B)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ DA on GR/CMWE at different scan rates (A) and linear relationship of redox peak current (I_p) vs. $v^{1/2}$ (B)

scan rate (a-p): 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50 V/s

十二烷基硫酸钠、甘氨酸、柠檬酸及 2.0×10^{-3} mol/L 的 Zn^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^{-} 对测定的影响较小,其相对误差均在 $\pm 5\%$ 以内,说明本方法具有很好的选择性。

2.7 实际样品的测定

将多巴胺注射液用缓冲液稀释后采用修饰电极进行测定,并进行加标回收实验,结果如表 1 所示,本方法测得回收率为 99.7%~101.4%,相对标准偏差为 1.3%~2.8%,说明该修饰电极可以用于常规样品的测定。

表 1 盐酸多巴胺注射液中多巴胺的含量及回收率($n=6$)

Table 1 Determination of DA in the injection sample($n=6$)

Sample	Specified $c/(\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Detected $c/(\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $c/(\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Total $c/(\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD $s_r/\%$	Recovery $R/\%$
1	1.00	1.017	1.00	2.031	1.8	101.4
2	3.00	2.992	3.00	5.987	2.8	99.8
3	5.00	4.981	5.00	9.965	1.3	99.7

2.8 电极的重现性与稳定性

采用 GR/CMWE 电极对 1.0×10^{-4} mol/L DA 平行测定 10 次,其相对标准偏差(RSD)为 1.9%。选出 6 根按同样方法制备的 GR/CMWE 对 1.0×10^{-4} mol/L 的 DA 进行测定,其相对标准偏差(RSD)为 3.7%。说明该电极具有较好的重复性与重现性。电极能够在常温下保存 2 周而不影响其灵敏度,表明其具有很好的稳定性。

2.9 与其它方法的比较

将本方法的检测结果与其他方法相比较,结果如表 2 所示。从表中可以看出,本方法所采用的 GR/CMWE 电极具有检测线性范围较宽、检出限低等优点,在 DA 的分析中表现出一定的优势。

表 2 不同方法对 DA 检测的分析参数

Table 2 Analytical parameters for the DA detection with different methods

Analytical method	Linear range	Detected limit	Reference
Chemiluminescence(化学发光法)	0.1~100.0 mg/L	20 ng/L	[2]
HPLC/ECD(高效液相色谱/电化学检测)	2.8~680 ng/L	0.05 ng	[3]
RP-HPLC(反向高效液相色谱法)	0.06~1.2 mg/L	12 ng/L	[4]
Spectrophotometry(分光光度法)	0~10.0 mg/L	0.1 ng/L	[5]
LDH/CILE(水滑石/碳离子液体电极)	10.0~1 100.0 $\mu\text{mol/L}$	5.0 $\mu\text{mol/L}$	[6]
MWCNT/CILE(多壁碳纳米管/碳离子液体电极)	10.0~600.0 $\mu\text{mol/L}$	6.75 $\mu\text{mol/L}$	[7]
M/GR/GCE(黑色素/石墨烯/玻碳电极)	0.02~550.0 $\mu\text{mol/L}$	9.0 nmol/L	[8]
GR-SnO ₂ /CILE(石墨烯-SnO ₂ 复合材料/碳离子液体电极)	0.5~500.0 $\mu\text{mol/L}$	0.13 $\mu\text{mol/L}$	[10]
PDBA/GCE(聚(3,5-二羟基苯乙酸)/玻碳电极)	0.1~100.0 $\mu\text{mol/L}$	0.06 $\mu\text{mol/L}$	[15]
PNR/CGE(聚中性红/玻碳电极)	50.0~200.0 $\mu\text{mol/L}$	-*	[16]
Pt-Au/GCE(铂-金合金/玻碳电极)	24.0~384.0 $\mu\text{mol/L}$	5.0 $\mu\text{mol/L}$	[17]
GR/GCE(石墨烯/玻碳电极)	4.0~100.0 $\mu\text{mol/L}$	2.64 $\mu\text{mol/L}$	[18]
GR/CMWE(石墨烯/碳分子线电极)	0.8~2 000.0 $\mu\text{mol/L}$	0.255 $\mu\text{mol/L}$	This work

* no data

3 结论

本文以分子线修饰碳糊电极(CMWE)为基底电极,进一步利用电化学还原法将 GR 沉积到 CMWE 表面制备了相应的修饰电极,并考察了 DA 在该电极上的电化学行为。实验表明 GR 修饰电极有明显的电催化作用,DA 在电极表面的电化学信号可得到有效地提高。在优化实验条件下,该电极对 DA 的检测范围为 8.0×10^{-7} ~ 2.0×10^{-3} mol/L,检出限(3σ)为 2.55×10^{-7} mol/L,本方法可用于常规样品的测定。

参考文献:

- [1] Jonathan N B. *Endocr. Rev.*, **1985**, 6(4): 564-589.
- [2] Yu C L, Tang Y H, Han X N, Liu H L, Liu Y H. *J. Instrum. Anal.* (于春玲,唐玉海,韩小年,刘宏浪,刘养浩.分析测试学报), **2006**, 25(1): 119-121.

- [3] Tan B Y, Zheng L, Feng X. *J. Instrum. Anal.* (谭炳炎, 郑琳, 冯翔. 分析测试学报), **2006**, 25(2): 90–92.
- [4] Ma K R, Quan Y C, Qin Y M. *J. Instrum. Anal.* (马奎蓉, 权迎春, 秦元满. 分析测试学报), **2005**, 24(2): 73–75.
- [5] Wang H Y, Sun Y, Tang B. *Chin J. Anal. Lab*(王怀友, 孙悦, 唐波. 分析实验室), **2003**, 22(1): 45–47.
- [6] Zhu Z H, Qu L N, Guo Y Q, Zeng Y, Sun W, Huang X T. *Sens. Actuator B*, **2010**, 151: 146–152.
- [7] Qu L N, Wu J, Sun X Y, Xi M Y, Sun W. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2010**, 57: 701–707.
- [8] Lu C Y, Wang Z H, Zhang F F, Xia J F, Guo X M, Xia Y Z, Li Y H. *J. Instrum. Anal.* (鹿才余, 王宗花, 张王菲, 夏建飞, 郭新美, 夏延致, 李延辉. 分析测试学报), **2012**, 31(9): 1120–1125.
- [9] Sun W, Wang X Z, Wang Y H, Ju X M, Xu L, Li G J, Sun Z F. *Electrochim. Acta*, **2013**, 87: 317–322.
- [10] Hou S H, Zheng N, Feng H J, Yuan Z B. *Anal. Biochem.*, **2008**, 381(2): 179–184.
- [11] Safavi A, Maleki N, Honarasa F, Tajabadi F. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11: 1113–1115.
- [12] Sun W, Xu L, Li T T, Wang X Z, Li G J, Sun Z F. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2012**, 59: 1571–1577.
- [13] Shao Y Y, Wang J, Wu H, Liu J, Aksay I A, Lin Y H. *Electroanalysis*, **2010**, 22: 1027–1036.
- [14] Gao F, Qi X W, Cai X L, Wang Q X, Gao F, Sun W. *Thin Solid Films*, **2012**, 520: 5064–5069.
- [15] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80: 1339.
- [16] Sun Y X, Ye B X, Zhang W M, Zhou X Y. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 363: 75–80.
- [17] Thiagarajan S, Chen S M. *Talanta*, **2007**, 74: 212–222.
- [18] Kim Y R, Bong S, Kang Y J, Yang Y, Mahajan R K, Kim J S, Kim H. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25(10): 2366–2369.

新型流体电池能量存储更廉价有效

据国外媒体报道, 目前, 美国麻省理工学院研究员最新设计一种新型可充电流体电池, 无需依赖于造价高昂的间隔膜来生成和存储电能, 这种流体电池未来有望实现成本更低廉, 更大规模的能量存储。

流体电池原型每平方厘米产生的能量是其它间隔膜电池系统的3倍, 其功率密度以数量级高于多数锂离子电池和其它商业和实验能量存储系统。该装置存储和释放能量依赖于叫做层流的现象, 两种液体通过一个通道进行抽吸, 两个电极之间的电化学反应来存储或者释放能量。在适当的情况下, 这种溶液通过通道溪流涌出, 两种液体进行了少许混合。该流体自然分离液体, 无需使用成本较高的电池间隔膜。

电池中的反应物质包含液态溴溶液和氢燃料, 研究小组选择溴是因为该化学物质相当便宜以及容易购买, 美国每年可生产243 000吨溴。除了溴的成本较低, 氢和溴之间的化学反应对于存储能量具有很大的优势, 但是基于氢和溴的燃料电池设计将出现以下情况: 氢溴酸倾向于吞食电池的间隔膜, 有效减缓能量存储反应, 并减少电池寿命。

为了避免这些问题的出现, 研究小组采取了一种简单的方法——将电池间隔膜取出。美国麻省理工学院机械工程副教授卡伦-布伊(Cullen Buie)说: “这项技术对于电能存储具有很好的发展前景。”

卡伦和研究小组同事将这项最新研究报告发表在上周出版的《自然—通讯》杂志上, 研究小组成员马汀-巴桑特(Martin Bazant)教授说: “我们最新研究的电池系统性能优于之前的电池设计, 目前我们不必担心间隔膜的问题, 这是能量存储技术的一个巨大突破。”

这项技术将潜在应用于太阳能和风能存储, 低成本能量存储将潜在推动全球广泛使用可再生能源, 例如: 太阳能和风能。

(信息来源: 腾讯科学)