

聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)/碳纳米管复合膜修饰电极的电化学制备及其用于 8-羟基-2'-脱氧鸟嘌呤核苷的检测

潘吉超,姚 飞,任腾飞,贾丽萍,贾文丽,崔 慧,王怀生

(聊城大学化学化工学院,山东 聊城 252059)

[摘要] 通过恒电流电解一步法在玻碳电极表面制备了聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)/碳纳米管复合膜,实验结果表明,该复合膜修饰电极综合了聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)(PEDOT)和碳纳米管(CNTs)两者的优点,对 8-羟基-2'-脱氧鸟嘌呤核苷(8-OH-dG)的氧化具有明显的增强作用,较好地抑制尿酸的干扰,而且具有很好的重现性和稳定性.在 0.1 mol/L pH 9.0 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中,8-OH-dG 的氧化峰电流与其浓度在 0.014 ~ 14.0 $\mu\text{mol/L}$ 和 14.0 ~ 56.0 $\mu\text{mol/L}$ 两个范围内成良好的线性关系,检出限可达 35 nmol/L ($S/N=3$).

[关键词] 8-羟基-2'-脱氧鸟嘌呤核苷,聚(3,4-乙烯基二氧噻吩),碳纳米管,导电聚合物,尿酸

[中图分类号] O657.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)02-0066-06

Electrochemical Preparation of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Carbon Nanotubes Composite Film Modified Electrode and Its Application to Determination of 8-Hydroxy-2'-Deoxyguanosine

Pan Jichao, Yao Fei, Ren Tengfei, Jia Liping, Jia Wenli, Cui Hui, Wang Huaisheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: The poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes (CNTs) composite film was prepared on the glassy carbon electrode surface by one-step galvanostatic deposition and used for the study of the electrochemical behavior of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine (8-OH-dG). The experimental results showed that the hybrid film can combine the advantages of conductivity of PEDOT and the unique electronic performance of CNTs and effectively enhance the adsorption and electrochemical oxidation of 8-OH-dG. Moreover, this proposed hybrid film modified electrode also showed excellent reproducibility and stability in the experiment. In 0.1 mol/L pH 9.0 phosphate buffer solution, the oxidative peak currents of 8-OH-dG had two good linear relationships with its concentration in 0.014 ~ 14 $\mu\text{mol/L}$ and 14 ~ 56 $\mu\text{mol/L}$, with the detection limit of 35 nmol/L ($S/N=3$).

Key words: 8-Hydroxy-2'-deoxyguanosine, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), carbon nanotubes, conductive polymer, uric acid

8-羟基鸟嘌呤(8-OH-dG)被认为是 DNA 氧化损伤的标志物^[1-3],它是由自由基氧化损伤 DNA 分子中的脱氧鸟嘌呤结构而产生的^[4,5].8-OH-dG 化学性质比较稳定,是一种能反映 DNA 氧化损伤的灵敏且稳定的指标^[6],已经公认 8-OH-dG 的产生与基因突变、致癌、衰老等因素相关,当动物和人接触强氧化剂时,其体内的 8-OH-dG 含量也会有明显的增加^[7].8-OH-dG 在正常人体内的含量随尿液的排泄基本无变化^[8],但是在各种癌症患者的体液中发现其含量要明显高于正常人水平.另外,在经常吸入大量汽车尾气^[9]及长期吸烟者的尿液中 8-OH-dG 的含量也会偏高^[10],因此,建立快速灵敏的 8-OH-dG 的检测方法对

收稿日期: 2012-03-14.

基金项目: 国家自然科学基金(21075059)、山东省“泰山学者”建设工程专项经费资助.

通讯联系人: 王怀生,教授,博士生导师,研究方向: 生物电分析化学. E-mail: hswang@lcu.edu.cn

于 DNA 的损伤检测以及肿瘤的早期诊断都有很大的意义. 目前,对 8-OH-dG 的检测主要有高效液相色谱-电化学检测法、气相色谱-火焰离子检测法、单细胞凝胶电泳技术检测,这些方法需要相对较多的仪器和比较繁琐的实验步骤. 我们课题组长期从事 DNA 损伤及 DNA 损伤产物的电化学检测工作,曾经制备了聚(3-甲基噻吩)修饰电极和 DNA/聚(3-甲基噻吩)复合膜修饰电极用于 8-OH-dG 含量的检测^[11,12],但其灵敏度和选择性都不能达到直接检测尿样中的 8-OH-dG,这方面的工作我们一直在进行.

碳纳米管是由日本 NEC 公司的 Iijima 于 1991 年发现的^[13],碳纳米管又名巴基管,是一种具有特殊结构(径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级、管子两端基本上都封口)的一维量子材料. 它是由单层或多层石墨片围绕中心轴按一定的螺旋角卷绕而成的无缝、中空的“微管”. 根据形成条件的不同,碳纳米管存在多壁碳纳米管(MWNTs)和单壁碳纳米管(SWNTs)两种形式. MWNTs 一般由几层到几十层石墨片同轴卷绕构成,层间间距为 0.34 nm 左右,其典型的直径和长度分别为 2~30 nm 和 0.1~50 μm ,SWNTs 由单层石墨片同轴卷绕构成,其侧面由碳原子六边形排列组成,两端由碳原子的五边形封顶. 管径一般从 10~20 nm,长度一般可达数十微米^[14]. 碳纳米管不仅可以提高复合材料的力学性能^[15],更能引入或协同 2 类材料的电学、光学性能^[16],从而制备出具有良好力学性能的光电材料. 据此,我们根据 CNTs 具有高的导电性及与 PEDOT 之间易形成网络结构的特点,将功能化的多壁碳纳米管掺杂在 PEDOT 膜内制成复合膜修饰电极. 结果证明,将 CNTs 掺杂在 PEDOT 膜内能够明显改进 PEDOT 的性能,对 8-OH-dG 具有一定的吸附作用. 研究了 8-OH-dG 在该修饰电极上的电化学行为,结果显示 8-OH-dG 的氧化峰电流与其浓度成很好的线性关系,检出限可达到 35 nmol/L,而且能够有效地抑制尿酸的干扰. 同我们的前期工作相比,该修饰电极对 8-OH-dG 的检测灵敏度有较大提高,而且尿酸与 8-OH-dG 的氧化峰电位差也比较大,并用于尿样中 8-OH-dG 的测定,结果基本满意.

1 实验部分

1.1 主要仪器

273A 恒电位/恒电流仪(EG&G USA),CHI 760C 电化学工作站(CH Inc. 上海辰华仪器公司),扫描电子显微镜(SEM,日本 JSM-6380LV),SK3300L 型超声波清洗器(上海科导超声波仪器厂),78HW-1 型恒温磁力搅拌器(江苏金坛荣华仪器有限公司),三电极体系:修饰玻碳电极为工作电极(电极直径为 3.0 mm),Ag/AgCl 电极(sat. KCl)和铂丝电极分别为参比电极和对电极,所有的电位都是相对于 Ag/AgCl 电极(sat. KCl).

1.2 试剂与材料

8-羟基-2'-脱氧鸟嘌呤核苷(8-OH-dG)(Sigma-Aldrich 化学公司),3,4-乙烯基二氧噻吩(EDOT)(苏州贝利医药原料有限公司),尿酸(UA)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(天津科密欧化学试剂有限公司),LiClO₄(百灵威),磷酸盐缓冲溶液(PBS),其他试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水. 多壁碳纳米管购自中科院成都有机化学有限公司,并按照文献方法进行了羧基化处理^[17].

1.3 修饰电极 PEDOT/CNTs/GCE 的制备

聚合前先将玻碳电极(直径 3.0 mm)用 0.3 μm 和 0.05 μm 湿润的 Al₂O₃ 在抛光布上抛光,用蒸馏水冲洗干净,再在乙醇和二次蒸馏水中依次超声. 配置含 0.1 mol/L 3,4-乙烯基二氧噻吩,0.2 g/L 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),2 g/L 功能化的 CNTs 和 0.2 mol/L LiClO₄ 的水溶液,超声分散 90 min 得到分散稳定的悬浊液. 将三电极体系置于上述溶液中,聚合前通高纯氮气 15 min 以充分除去溶液中的氧,然后在 273A 恒电位/恒电流仪上以 2 mA/cm² 的电流密度恒电流电聚合 500 s,取出电极晾 1 min 左右,用二次水冲洗干净. 将聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)/聚碳纳米管修饰电极置于 pH=7.0 的磷酸盐缓冲溶液中进行 0~0.7 V 范围内循环扫描 10 圈,再在 -0.2~0.5 V 的范围内扫描至得到稳定的背景电流,即制得 PEDOT/CNTs/GCE 修饰电极,不用时放在磷酸盐缓冲溶液中保存.

1.4 实验方法

电极表征以及测定等实验在 CHI 760C 电化学工作站上进行,8-OH-dG 的测定以 0.1 mol/L PBS 作为电解质溶液,测定前先搅拌富集 3 min,然后记录循环伏安曲线或电流值. 实验均在室温(约 25℃)下进行.

2 结果和讨论

2.1 PEDOT 和 PEDOT/CNTs 膜的扫描电子显微镜表征

为了说明 PEDOT 掺杂碳纳米管后复合膜的情况,我们用扫描电子显微镜对 PEDOT 掺杂前后的形貌进行了观察,结果如图 1 所示,单纯的 PEDOT 膜(A)表面粗糙度较大,颗粒较大且分布不均匀,膜的强度不高,这种膜在电化学测定中稳定性和重现性较差.当碳纳米管掺杂进 PEDOT 后的复合膜形貌如图 1(B)所示,可以看出,CNTs 的存在使得 PEDOT 膜的结构和形貌发生了很大的变化,膜表面致密性较好且颗粒分布更加均匀,更为重要的是碳纳米管掺杂后膜上有许多比较规则的孔,这有利于 8-OH-dG 在电极表面的吸附以及电子传输.这是由于 CNTs 是作为带羧基的阴离子掺杂到带正电荷 PEDOT 薄膜内,从而使得该复合膜中的粒子半径明显减小,颗粒分布均匀,多孔则可能是由于阳离子表面活性剂 CTAB 的作用(进一步的研究还在继续进行),因此该聚合物复合膜修饰电极表现出了更好的导电性能以及对 8-OH-dG 的吸附作用,有利于电子在电极表面的传递.

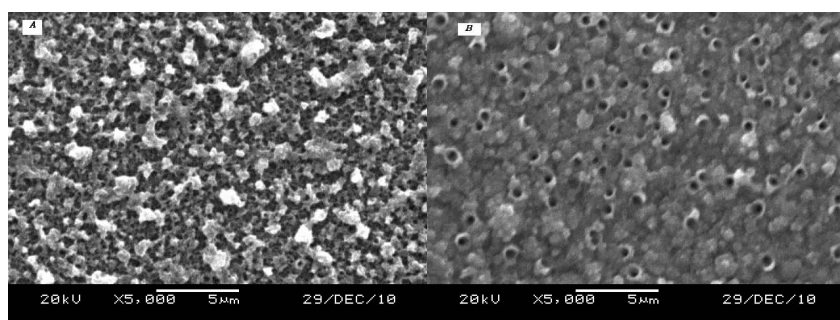


图 1 聚合物膜 PEDOT(A)和 PEDOT/CNTs(B)的扫描电子显微镜图

Fig.1 SEM image of the PEDOT film (A) and the PEDOT/CNTs film (B)

2.2 8-OH-dG 在 PEDOT/CNTs 膜修饰电极上的电化学行为

我们对 8-OH-dG 在不同电极上的电化学行为进行了研究,结果如图 2 所示,由图可见,7.0 μmol/L 8-OH-dG 在裸 GCE 上(A)几乎没有氧化还原峰,在 PEDOT/GCE 上(B)上电化学响应也比较小;而在 PEDOT/CNTs/GCE(C)上,7.0 μmol/L 的 8-OH-dG 有一较大的氧化峰出现,没有对应的还原峰,这说明 8-OH-dG 在复合膜修饰电极上的氧化是不可逆的电极过程,也说明 CNTs 的加入有利于 8-OH-dG 在 PEDOT 膜上吸附以及电化学氧化.这主要应该归因于 PEDOT/CNTs 膜的的多孔状结构以及导电聚合物的良好导电性.

我们还研究了扫描速度对 8-OH-dG 在复合膜修饰电极上电化学行为的影响,结果如图 3 所示,在 0.1 mol/L 的 PBS 中,当扫速从 20 增大到 200 mV s⁻¹时,7.0 μmol/L 的 8-OH-dG 的峰电位逐渐朝正电位方向移动,氧化峰电流随扫描速度的增加而增大,峰电流与扫描速度呈现良好的线性关系(如插图),线性方程为:

$$i_{pa} = 3.4666 + 0.0807v (\mu A \cdot \mu V s^{-1}), (R = 0.9977).$$

这表明在此浓度下 8-OH-dG 在修饰电极上的电化学氧化过程受吸附速率所控制.

2.3 支持电解质 pH 值以及富集时间的选择

实验中我们选择 0.1 mol/L 的 PBS 作为支持电解质.由于尿酸(UA)与 8-OH-dG 的结构非常相似,所以 UA 是 8-OH-dG 电化学测量过程中的主要干扰物,8-OH-dG 与 UA 氧化过程中都有质子参与,所以氧化

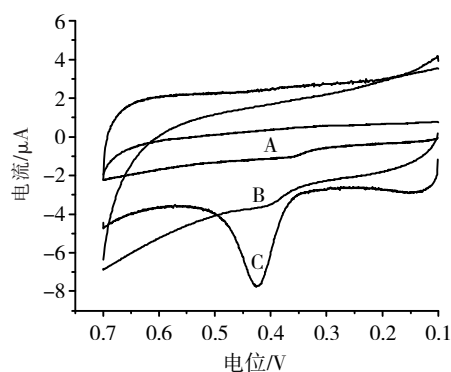


图 2 8-OH-dG 在 GCE(A)、PEDOT/GCE (B)和 PEDOT/CNTs/GCE(C)上的循环伏安曲线,支持电解质:0.1 mol/L pH 9.0 PBS,扫描速度:100 mV/s

Fig.2 Cyclic voltammograms of 8-OH-dG at bare GC electrode (A), PEDOT-modified GCE (B) and PEDOT/CNTs/GCE (C) in 0.1 mol/L pH 9.0 PBS with the scan rate of 100 mV/s

电流一般是随 pH 的增高而降低. 而由于二者所带氨基酸解离常数的不同,其峰电位随 pH 的变化而略有不同. 为了降低 UA 对 8-OH-dG 测定的影响,我们研究了二者单独存在时峰电位差随 pH 的变化情况,结果显示,当 pH 为 9.0 时,UA 和 8-OH-dG 单独存在时的氧化峰电位差达到最大,接近 110 mV,所以实验中选择 pH 为 9.0 的 PBS 溶液为支持电解质.

由于 8-OH-dG 在 PEDOT/CNTs/GCE 修饰电极上有一定的吸附作用,为了获得最佳富集时间,我们在 0.1 mol/L pH9.0 的 PBS 中加入 7.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 8-OH-dG,实验了富集时间对峰电流的影响,我们发现,当富集时间为 3 min 时,8-OH-dG 的峰电流达到最大值,再增加富集时间,8-OH-dG 的峰电流虽有增大,但增加幅度很小,综合考虑,所以我们选择富集的时间为 3 min.

2.4 8-OH-dG 峰电流与其浓度的关系

我们实验了该复合膜修饰电极对 8-OH-dG 测定的可能性,图 4 为在 0.1 mol/L PBS 中加入单一 8-OH-dG 时线性扫描伏安曲线氧化峰电流与其浓度的关系,由图可见,8-OH-dG 的氧化峰电流 I_{pa} 与其浓度在 0.014 ~ 14 $\mu\text{mol/L}$ 和 14 ~ 56 $\mu\text{mol/L}$ 两个范围内成良好的线性关系,检测下限可达 35 nmol/L ($S/N=3$).

其线性回归方程分别为:

$i_{\text{pa1}} = 0.1712c + 0.1003$ (i 单位: μA , c 单位: $\mu\text{mol/L}$) ($R=0.9995$) (0.014 ~ 14 $\mu\text{mol/L}$).

$i_{\text{pa2}} = 0.0608c + 1.7123$ (i 单位: μA , c 单位: $\mu\text{mol/L}$) ($R=0.9984$) (14 ~ 56 $\mu\text{mol/L}$).

两段线性关系可能与 8-OH-dG 在电极表面的吸附有关,低浓度时主要由吸附控制,而当浓度相对较大时,则有可能为扩散控制.

2.5 8-OH-dG 和 UA 同时存在时在修饰电极上的伏安行为

为了更好地研究尿酸存在下对 8-OH-dG 的测定,我们研究了 8-OH-dG 和 UA 同时存在下在该修饰电极上的伏安行为,结果如图 5 所示,可以看出,在该聚合修饰电极上 8-OH-dG 和 UA 同时存在时两者的氧化峰电位差没有达到单独存在时的最大值,在 95 mV 左右. 在固定 8-OH-dG 浓度为 7.0 $\mu\text{mol/L}$ 时,增加 UA 浓度从 10 $\mu\text{mol/L}$ 到 50 $\mu\text{mol/L}$ 8-OH-dG 的氧化峰电流略有减小,变化不是很大,UA 的峰电流也比较小(图 5A);而当固定 UA 浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 时,UA 的峰电流比图 6A 中的峰电流要大,当增加 8-OH-dG 浓度从 2 $\mu\text{mol/L}$ 到 8 $\mu\text{mol/L}$ 时 8-OH-dG 的氧化峰几乎可以达到单独存在时的电流值,而 UA 的电流峰降低很多(图 5B),这说明 UA 在电极上的吸附要比 8-OH-dG 弱,干扰比较小, PEDOT/CNTs 膜有利于对 8-OH-dG 的测定,可望用于 8-OH-dG 和 UA 同时存在时的分析检测.

2.6 实际样品的分析测定

正常人尿样中尿酸的正常值为 142 ~ 339 $\mu\text{mol/L}$, 8-OH-dG 的正常值为 1 ~ 25 $\mu\text{g/L}$ (即 3.53 ~ 88.3 nmol/L) [18]. 8-OH-dG 的浓度太低,用一般电化学方法很难检测到. 我们实验了该修饰电极对体尿样中 8-OH-dG 的测定,测试尿样取自本课题组工作人员,未经其他任何处理,测试前只将尿样用 0.1 mol/L pH = 9.0 的 PBS 稀释 10 倍,实验结果如图 6 所示,由图可见,只检测到尿酸的氧化峰,由于 8-OH-dG 在尿液中

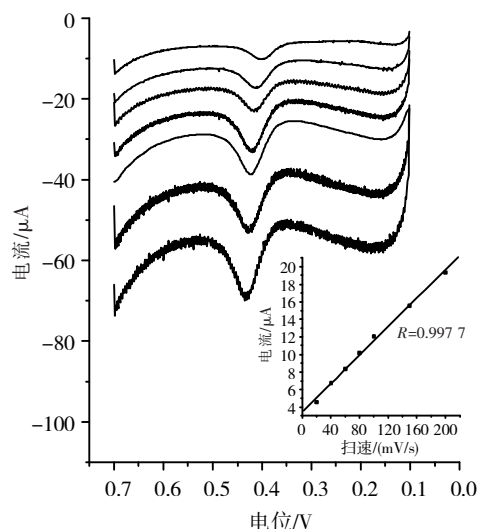


图 3 0.1 mol/L pH 9.0 PBS 中不同扫速下 7.0 $\mu\text{mol/L}$ 8-OH-dG 在 PEDOT/CNTs/GCE 上的循环伏安曲线

Fig.3 The cyclic voltammograms of 7.0 $\mu\text{mol/L}$ 8-OH-dG at the PEDOT/CNTs/GCE with different scan rates in 0.1 mol/L pH 9.0 PBS

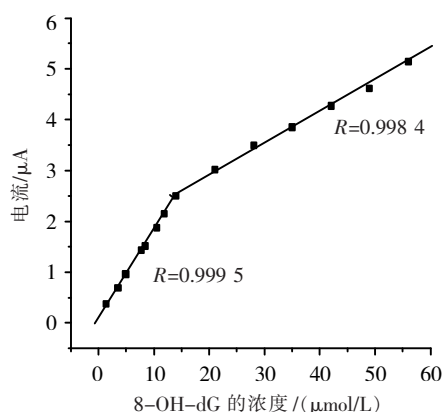


图 4 8-OH-dG 氧化峰电流与其浓度的线性关系曲线

Fig.4 The linear relationship of the peak current of 8-OH-dG with its concentration

浓度太低而未检测到. 但是, 当向尿样中不断加入一系列已知浓度的 8-OH-dG 标准溶液后, 可得到较强的检测信号, 其氧化峰电流与加入 8-OH-dG 的浓度(0 ~ 28 $\mu\text{mol/L}$) 之间呈良好的线性关系(图 6 插图), 其线性回归方程为:

$$i_{pa} = 1.7873 + 0.0975c \quad (\mu\text{A } \mu\text{mol/L}) \quad (R = 0.9989).$$

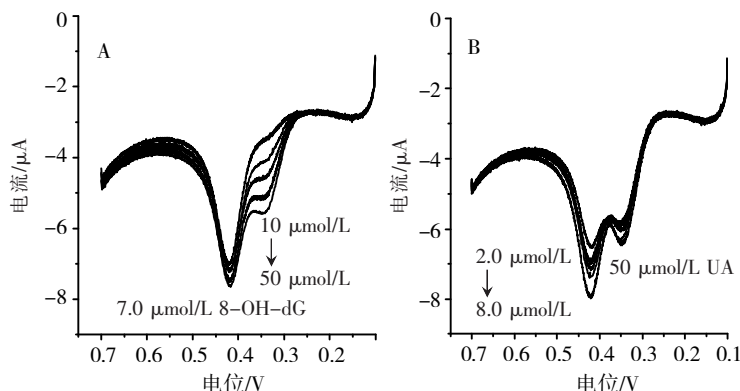


图 5 逐渐增加 UA 浓度时 8-OH-dG (A) 和逐渐增加 8-OH-dG 浓度时 UA 的浓度 (B) 的线性扫描伏安曲线, 电解质: 0.1 mol/L PBS, 扫速 100 mV/s
Fig.5 The linear scan voltammograms of 8-OH-dG with the increase of UA concentration (A) and of the UA with the increase of 8-OH-dG concentration (B) in 0.1 mol/L PBS with the scan rate of 100 mV/s

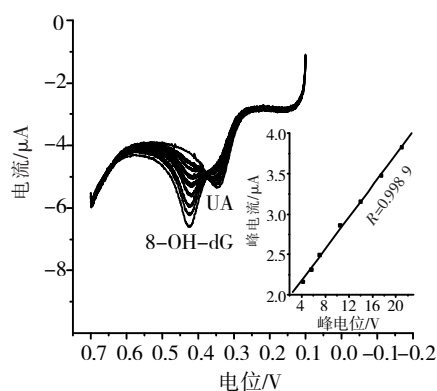


图 6 健康人尿样中加入 0~28 $\mu\text{mol/L}$ 8-OH-dG 标准溶液后的线性扫描伏安曲线
Fig.6 The linear scan voltammograms of the urine sample with the addition of the of 0~28 $\mu\text{mol/L}$ 8-OH-dG

从以上数据看出, 虽然实际样品中 8-OH-dG 测定的灵敏度(线性关系的斜率) 要比单独的 8-OH-dG 测定灵敏度低些, 但在尿酸存在下测定 8-OH-dG 还是可行的. 我们用加标回收的方法对尿样进行了测定, 回收率在 89.3% ~ 115.7% 之间, 结果如表 1 所示.

2.7 修饰电极的稳定性和重现性

为考察 PEDOT/CNTs/GCE 的稳定性, 将该修饰电极在 0.1 mol/L pH 7.0 PBS 缓冲溶液中放置 14 d 后, 考察了 7.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 8-OH-dG 在放置缓冲溶液前后的电流变化, 结果显示, 氧化峰电流值仅下降 4.23%. 为考察 PEDOT/CNTs/GCE 的重现性, 对 7.0 $\mu\text{mol/L}$ 的 8-OH-dG 标准溶液, 每 5 min 记录一次其氧化峰电流值, 发现 20 次测定得到的氧化峰高基本保持不变, 表明该修饰电极表面几乎不受氧化产物的影响, 具有较好的重现性.

3 结论

用一步电化学聚合法制备了 PEDOT/CNTs 膜修饰电极, 研究了 8-OH-dG 在该修饰电极上的电化学生行为. 结果证实, 该复合膜修饰电极结合了 PEDOT 和 CNTs 的优点, 有利于 8-OH-dG 在该修饰膜上的吸附富集以及电化学氧化, 可以获得比较高的检测灵敏度和低的检测限, 而且该修饰电极具有较好的稳定性和重现性, 有望用于实际样品中 8-OH-dG 检测的电化学检测器.

[参考文献]

- [1] Kasai H. Analysis of a form of oxidative DNA damage, 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, as a marker of cellular oxidative stress during carcinogenesis [J]. Mutat Res, 1997, 387(3): 147-163.
- [2] Toraason M. 8-Hydroxydeoxyguanosine as a biomarker of workplace exposures [J]. Biomarkers, 1999, 4(1): 3-26.
- [3] Li C S, Wu K Y, Chang-Chien G P, et al. Analysis of oxidative DNA damage 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine as a biomarker of exposures to persistent pollutants for marine mammals [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(8): 2455-2460.
- [4] Shigenaga M A, Ames B N. Assay for 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine: a biomarker of in vivo oxidative DNA damage [J]. Free Rad Biol Med, 1991, 10(3/4): 211-216.

- [5] Floyd R A , Watson J J , Wong P K , et al. Hydroxyl free radical adduct of deoxyguanosine: sensitive detection and mechanisms of formation[J]. Free Rad Res Commun ,1986 ,1(3) : 163-172.
- [6] Guyton K Z ,Kensler T W. Oxidative mechanisms in carcinogenesis[J]. Mutat Res ,1993 ,49(3) : 523-526.
- [7] La D K ,Swenberg J A. DNA adducts: biological markers of exposure and potential applications to risk assessment[J]. Mutat Res ,1996 ,365(1/3) : 129-146.
- [8] Fraga C G ,Shigenaga M K ,Park J W , et al. Oxidative damage to DNA during aging: 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine in rat organ DNA and urine[J]. Proc Natl Acad Sci USA ,1990 ,87(12) : 4 533-4 537.
- [9] Suzuki H ,Inoue Y ,Suzuk I S. Changes in the urinary excretion level of 8-hydroxyguanine by exposure to reactive oxygen-generating substances[J]. Free Rad Biol Med ,1995 ,18(3) : 431-436.
- [10] Loft S ,Vistisen K ,Ewertz M , et al. Oxidative DNA damage estimated by 8-hydroxy-deoxy-8-hydroxy-deoxyguanosine excretion in humans: influence of smoking , gender and body mass index[J]. Carcinogenesis ,1992 ,13(12) : 2 241-2 247.
- [11] Li T H ,Jia W L ,Wang H S , et al. Electrochemical performance of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine and its detection at poly(3-methylthiophene) modified glassy carbon electrode[J]. Biosens ,Bioelectron ,2007 ,22: 1 245-1 250.
- [12] Wang Y H , Li J , Liu Y , et al. Fabrication of the DNA/poly(3-methylthiophene) composite film modified electrode and its application for the study on the voltammetric behavior and determination of 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine[J]. Sci China Ser B-Chem ,2009 ,52(11) : 2 006-2 012.
- [13] Iijim a S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature ,1991 ,354: 56-58.
- [14] 高盐生 ,董江庆 ,徐晓燕. 纳米技术在生物传感器中的应用[J]. 江苏化工 ,2008 ,36(3) : 4-6.
- [15] Merz A. Bard A J. A stable surface modified platinum electrode prepared by coating with electroactive polymer[J]. J Am Chem Soc ,1978 ,100(10) : 3 222-3 223.
- [16] 徐幸梓 ,王必本 ,刘天模. 碳纳米管性能的研究进展[J]. 材料导报 ,2001 ,15(11) :44-45.
- [17] Zekra M ,Johan B , Andrzej L , et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) doped with carbon nanotubes as ion-to-electron transducer in polymer membrane-based potassium ion selective electrodes[J]. J Electroanal Chem ,2009 ,633(1) : 246-252.
- [18] 鲁文红 ,刘爱玲 ,王先良 ,等. 利用高效液相色谱-电化学法检测尿液 8-羟基脱氧鸟苷[J]. 广东医学 ,2006 ,27(12) : 1 802-1 803.

[责任编辑: 顾晓天]