

Nafion/DNA/纳米铂复合膜修饰电极的制备及其应用于多巴胺的高灵敏高选择性测定

李娟,贾丽萍,姚飞,霍瑞伟,侯关伟,贾文丽,王怀生

(聊城大学化学化工学院,山东 聊城 252059)

[摘要] 纳米铂粒子(PtNPs)具有良好的生物相容性及高的催化性能,利用恒电位法将 DNA 生物分子电沉积在 PtNPs 修饰电极表面,得到一纳米结构的导电薄膜,极大地增大了电极的比表面积,结合 Nafion 的高选择性,制备了一种新型的 Nafion/DNA/PtNPs 复合膜修饰电极,研究了多巴胺(DA)在该修饰电极上的电化学反应,利用示差脉冲伏安法(DPV)对 DA 进行了定量分析.结果证明,该复合膜修饰电极大大提高了 DA 的电化学响应,在 0.1 mol/L pH 7.0 磷酸盐缓冲溶液(PBS)中,DA 的示差脉冲伏安峰电流与其浓度在 0.01 ~ 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.1 ~ 6.0 $\mu\text{mol/L}$ 两个范围内呈良好的线性关系,检出限可达 3.3 nmol/L.此外,该修饰电极可以经受较高浓度抗坏血酸(AA)和尿酸(UA)的干扰,用于盐酸多巴胺注射液中 DA 含量的测定,结果满意.

[关键词] 纳米铂,DNA,多巴胺,示差脉冲伏安法

[中图分类号] O657.1 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2013)02-0067-07

Preparation of a Nafion/DNA/Pt Nanoparticles Composite Film Modified Electrode and Its Application for Highly Selective and Sensitive Determination of Dopamine

Li Juan, Jia Liping, Yao Fei, Huo Ruiwei, Hou Guanwei, Jia Wenli, Wang Huaisheng

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

Abstract: A new nanocomposite film modified electrode was prepared by electrodepositing DNA at the platinum nanoparticles(PtNPs) surface and then coating Nafion on the composite film. This modified electrode (Nafion/DNA/PtNPs) was applied to detect dopamine(DA) by using differential pulse voltammetry(DPV). The result indicates that the Nafion/DNA/PtNPs nanocomposite film has electrocatalytic effect on the oxidation of DA and results in an obvious enhancement of the current response. In 0.1 mol/L pH 7.0 phosphate buffer solution(PBS), the DPV peak heights are linear with DA concentration in the range of 0.01–0.1 $\mu\text{mol/L}$ and 0.1–6.0 $\mu\text{mol/L}$ with the detection limit of 3.3 nmol/L($S/N=3$). In addition, the interferences of uric acid(UA) and ascorbic acid(AA) can be effectively diminished. Moreover, the Nafion/DNA/PtNPs/GCE was applied to the DA detection in dopamine hydrochloride injection with satisfied results.

Key words: platinum nanoparticles, DNA, dopamine, differential pulse voltammetry

多巴胺(Dopamine, DA)是一类重要的儿茶酚胺类神经传递物质,存在于哺乳动物的中枢神经系统中,其含量的变化与帕金森氏综合症、精神分裂症密切相关^[1]. 因此,研究 DA 的电化学行为对于生理及药理研究都具有极其重要的作用. 化学修饰电极可降低其过电位,增加 DA 的电子传质速率,所以各种修饰电极用于 DA 分析测定的研究很多^[2-10],例如, Liu 等^[2]利用层层自组装技术制备了{AuNPs/RGO}₂₀/GCE,并用于研究 DA 的电化学伏安行为并利用示差脉冲伏安法(DPV)对其进行了定量分析,检出限为 0.02

收稿日期:2013-04-11.

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

$\mu\text{mol/L}$. Yu 等^[6]利用溶胶-凝胶技术制备了 $\text{AuNPs}@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ 修饰电极,并考察了该电极对 DA 的电催化活性以及对 DA 进行定量分析,检出限为 $0.02 \mu\text{mol/L}$. 在上述方法中,各种修饰电极用于检测 DA 的灵敏度不够高,且对 DA 的选择性也不是很理想.

纳米材料由于具有大的比表面积、快速的电子传质速率、良好的生物相容性等特性而广泛应用于电化学领域,特别是贵金属纳米粒子(例如纳米金^[11,12]、纳米银^[13]等). 铂纳米颗粒(PtNPs)因其具有较高的催化活性、较强的吸附能力、高的生物相容性且容易修饰等特性,广泛应用于修饰电极、固载生物分子等^[14,15]. PtNPs 的制备方法有很多,用于修饰电极的 PtNPs 多采用电化学沉积^[16]和溶胶凝胶法^[15]等制备.

由于 DNA 丰富的 p 电子能够沿着 DNA 双链进行很好的传递,其特有的长链双螺旋结构能够增强修饰电极的导电性^[17,18],所以在电极表面沉积 DNA 分子能够得到 1 纳米结构的导电薄膜,进而增大电极的比表面积构建高效、灵敏的电化学传感器,所以在电化学领域备受研究者的青睐^[19,20]. 此外, Nafion 作为一种高分子阳离子交换剂,常被用作电极修饰材料来抑制尿酸(UA)、抗坏血酸(AA)对 DA 测定的影响,从而提高其选择性^[21,22].

本课题组已经制得了 Nafion/单壁碳纳米管/聚(3-甲基噻吩)复合膜修饰电极^[23]以及利用恒电流法制得了聚(3-甲基噻吩)修饰电极^[24],实现了对 DA 的电化学测定,但是上述两种修饰电极背景电流比较大. 本实验结合了 PtNPs、DNA 分子以及 Nafion 优良的特性,制备了 Nafion/DNA/PtNPs 复合膜修饰玻碳电极,研究了 DA 在该修饰电极上的电化学行为,且利用 DPV 对 DA 进行了定量分析.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

CHI 760C 电化学工作站(CH Inc. 上海辰华仪器公司), 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)的.

DNA 钠盐(ct-DNA)(Sino-American Biotechnology), DA、AA、UA(ACROS, New Jersey, USA), Nafion(5 wt% 酒精和水混合溶液)(Aldrich), 氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(上海笛柏化学品技术有限公司), 柠檬酸二氢钠(Sigma-Aldrich), 磷酸盐缓冲溶液(PBS), 其他的试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 纳米铂颗粒(PtNPs)的制备

参照文献的方法^[25,26],将 2 mL 氯铂酸(5%)加入到 170 mL 二次水中,加热到 80°C ,磁力搅拌下,加入 30 mL 柠檬酸二氢钠,恒温 1 h ,溶液颜色无变化,呈浅黄色;加入极少量的硼氢化钠,回流 30 min ,溶液颜色由浅黄色变为棕色,停止加热,浸入冷水中,使反应终止,即可制得纳米铂水溶胶(PtNPs). 该 PtNPs 在冰箱中能盛放数月不团聚. 经透射镜表征, PtNPs 的平均粒径约为 4 nm .

1.3 修饰电极的制备

玻碳电极先后用粒径为 0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 进行打磨,依次用乙醇和蒸馏水清洗后,超声清洗 1 min . 将清洗后的电极用高纯 N_2 吹干,取 $5 \mu\text{L}$ PtNPs 滴于电极表面,自然晾干. 将制备好的 PtNPs/GCE 置于 1.5 mg/mL DNA 钠盐溶液(PBS),在 $+1.5 \text{ V}$ 恒电位下进行电沉积^[27]一定时间得到修饰电极. 然后在修饰电极上滴涂 $3 \mu\text{L}$ Nafion(1 wt %),自然晾干,即得到 Nafion/DNA/PtNPs/GCE.

1.4 实验方法

采用三电极系统,将三电极置于含一定量 DA 的 0.1 mol/L PBS 中,以一定的扫描速度在合适的电位范围内进行循环扫描,记录循环伏安曲线和示差脉冲伏安曲线. 实验均在室温(约 25°C)下进行.

实验所需的 DA、AA、UA 均配制为 5 mmol/L 的标准溶液,测定时再稀释.

2 结果和讨论

2.1 阻抗分析

利用阻抗图谱对各修饰电极进行了表征,电极的电荷转移电阻(R_{ct})在数值上等于半圆的直径. 由图 1 可知,裸电极(曲线 a)经 PtNPs 修饰后,阻抗稍微增加(曲线 b),当 DNA 电沉积在 PtNPs 表面后,带负

电荷的 DNA 与探针分子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 发生了静电排斥作用,阻碍了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的电子传递,阻抗大大增加(曲线 c),说明 DNA 成功地电沉积在电极表面了. Nafion 作为一种高分子阳离子交换剂且具有成膜作用,当修饰在电极表面,阻抗也有所增加(曲线 d),表明成功地制得了 Nafion/DNA/PtNPs 复合膜修饰电极.

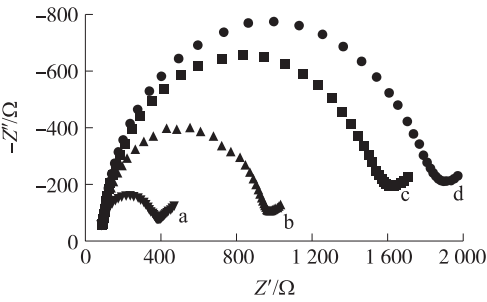


图1 GCE(a),PtNPs/GCE(b),DNA/PtNPs/GCE(c), Nafion/DNA/PtNPs/GCE(d)在20 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (0.1 mol/L KCl)中的阻抗谱图

Fig.1 The electrochemical impedance spectra of 20 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ and 0.1 mol/L KCl solution at bare GCE(a),PtNPs/GCE(b),DNA/PtNPs/GCE(c), Nafion/DNA/PtNPs/GCE(d)

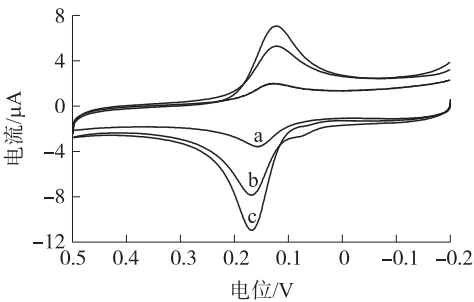


图2 20 μmol/L DA 在裸电极 GCE(a),Nafion/DNA/GCE(b), Nafion/DNA/PtNPs/GCE(c)上的循环伏安曲线. 电解质为 0.1 mol/L pH 7.0 的 PBS,扫描速率为 100 mV/s

Fig.2 CVs of 20.0 μmol/L DA at the bare GCE(a),Nafion/DNA/GCE(b),Nafion/DNA/PtNPs/GCE(c) in 0.1 mol/L pH 7.0 PBS with a scan rate of 100 mV/s

2.2 DA 在修饰电极上的电化学行为

图2显示了20 μmol/L DA 在裸 GCE、Nafion/DNA/GCE、Nafion/DNA/PtNPs/GCE 3 种电极上的循环伏安曲线. 由图可以看出,DA 在裸玻碳电极上出现 1 对较小且近乎可逆的峰,然而在修饰过的 Nafion/DNA/GCE(曲线 b)上,DA 的氧化还原峰电流显著增加,这是由于在电极表面电沉积 DNA 分子得到 1 纳米结构的导电薄膜,DNA 碱基与 DA 之间有一种特殊的作用,极大地促进了电极与 DA 之间的电子传递,而且增加了电极的比表面积. 较之曲线 b,在 Nafion/DNA/PtNPs/GCE(曲线 c)上,峰形变得窄且尖锐,峰电流显著增大,这主要是因为 PtNPs 高的催化作用及良好的生物相容性,而且纳米 PtNPs 可以增加 DNA 的负载量. 此外,曲线 b 和 c 在+0.063 6 V 处有 1 小的氧化峰,这是由于 DA 氧化过程为两电子两质子的电子传递过程^[28],DA 在氧化过程中存在中间产物半醌自由基^[29-32],如图3所示. 也说明第二个电子传递速度要比第一个电子速度快得多.

2.3 DNA 的浓度及电沉积时间对 DA 伏安行为的影响

为制备出性能最好的 Nafion/DNA/PtNPs 复合膜修饰电极,考察了不同的 DNA 浓度对 20 μmol/L DA 的峰电流的影响,如图4所示. 从图中可以看出,DA 的氧化还原峰电流随 DNA 浓度的增大而增大,当 DNA 浓度达到 1.5 mg/mL 时,DNA 浓度增大,而 DA 的峰电流基本不变,可能是由于 DNA 电沉积在 PtNPs/GCE 表面的量达到饱和. 此外,还考察了不同电沉积 DNA 时间对 20 μmol/L DA 的峰电流的影响,发现电沉积时间为 20 min 时,此时得到的 Nafion/DNA/PtNPs 复合膜修饰电极性能最佳. 因此,本次实验电沉积 1.5 mg/mL 的 DNA 20 min.

2.4 支持电解质的 pH 值对 DA 伏安行为的影响

支持电解质 pH 值对 DA 伏安行为的影响如图 5A 所示. 当支持电解质的 pH 值从 4.0 到 9.0 变化时,DA 的氧化还原峰电位逐渐负移,峰电流也有所改变,pH 值在 4.0 ~ 9.0 之间,DA 的氧化还原峰电位与 pH 值呈良好线性关系(图 5B),线性回归方程可表示为:

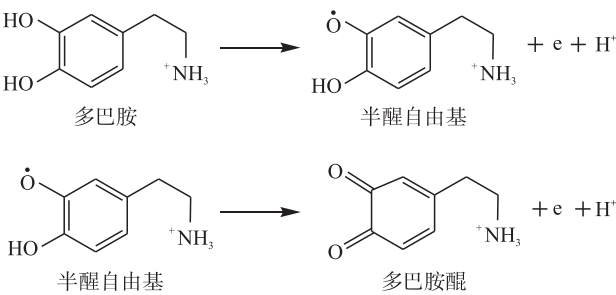


图3 DA 的两电子两质子氧化过程示意图

Fig.3 Scheme of the oxidation process of DA with two-electron and two-proton

$$E_{pa}/V=0.544-0.053pH,(R=0.998\ 8),$$
$$E_{pc}/V=0.534-0.057pH,(R=0.999\ 0).$$

根据其斜率 0.053 V/pH 和 0.057 V/pH 可知 DA 氧化还原过程的电子转移数与质子参与数相同^[28]. 在 pH 值为 4.0~7.0 范围内,DA 的氧化还原峰电流变化不是很大,但 pH 7.0 的 PBS 接近于人体的生理环境,所以本实验选择 pH 7.0 的 PBS 作为实验底液.

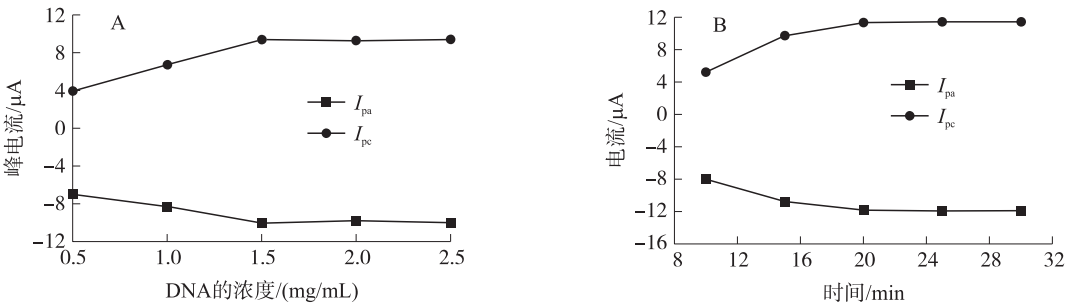


图 4 不同浓度的 DNA(A)及电沉积 DNA 时间(B)对 20 $\mu\text{mol/L}$ DA 的峰电流的影响. 支持电解质为 0.1 mol/L pH 7.0 的 PBS,扫速为 100 mV/s

Fig.4 Effects of the DNA concentrations(A)and various electrodeposition time(B)on the peak current of DA in 0.1 mol/L pH 7.0 PBS with a scan rate of 100 mV/s

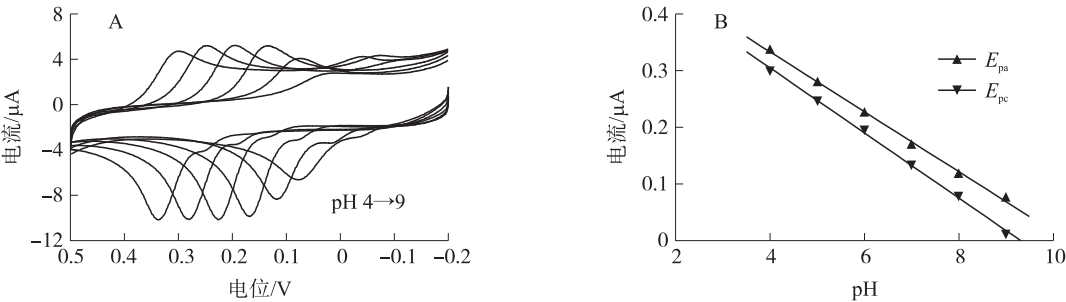


图 5 不同 pH 条件下,20 $\mu\text{mol/L}$ DA 在修饰电极上的循环伏安曲线(A)以及 DA 的氧化还原峰电位 E_{pa} 、 E_{pc} 与 pH 值之间的关系曲线(B),电解质为 0.1 mol/L 的 PBS,扫描速率为 100 mV/s

Fig.5 CVs of 20 $\mu\text{mol/L}$ DA at the Nafion/DNA/PtNPs/GCE with different pH with a scan rate of 100 mV/s

2.5 扫描速度对 DA 的伏安行为的影响

不同扫描速度下 20 $\mu\text{mol/L}$ DA 在修饰电极上的循环伏安曲线如图 6A 所示. 可以看出,DA 在修饰电极上的氧化还原峰电流随扫描速度的增加而增大,且在 50~500 mV/s 的范围内,氧化还原峰电流的对数与扫速的对数成良好的线性关系(图 6B),线性回归方程分别为:

$$\log I_{pa}=-0.362+0.566\log v,(R=0.999\ 9),$$
$$\log I_{pc}=-0.603+0.647\log v,(R=0.999\ 6).$$

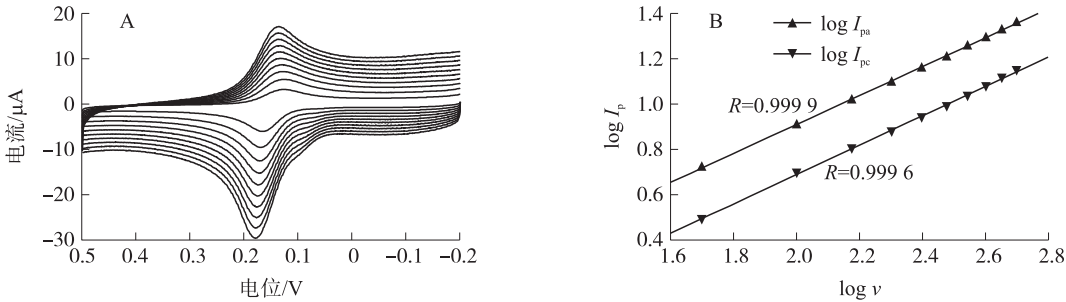


图 6 不同扫速下 20 $\mu\text{mol/L}$ DA 在 Nafion/DNA/PtNPs/GCE 上的循环伏安曲线(A) 和 $\log I_p$ vs. $\log v$ 曲线(B),支持电解质为 0.1 mol/L pH 7.0 PBS

Fig.6 CVs of 20 $\mu\text{mol/L}$ DA at the Nafion/DNA/PtNPs/GCE with different scan rates in 0.1 mol/L pH 7.0 PBS(A)and the plot of $\log I_p$ vs $\log v$ (B)

由斜率 0.566、0.647 可知:DA 的电化学氧化过程主要受扩散控制;DA 的氧化产物会发生随后化学反应,因此,氧化产物的还原电流随扫描速率的增加而增加较快。

2.6 干扰实验

AA 和 UA 是电化学测定 DA 的主要干扰物,利用 DPV 考察了 AA 和 UA 对 Nafion/DNA/PtNPs 复合膜修饰电极测定 DA 的干扰情况,结果如图 7 所示.可以看出,当 AA 和 UA 的浓度为 DA 的 40 倍时,DA 在该复合膜修饰电极上的电化学响应信号与不含 AA 和 UA 时的响应信号相比变化不明显,说明该复合膜修饰电极能够对 DA 产生选择性响应,可以经受较高浓度 AA 和 UA 的干扰,这可能是由于 DNA 中的胞嘧啶与 DA 相互作用造成的;此外,在 pH 7.0 PBS 中,AA ($pK_a=4.17$)、UA ($pK_a=3.70$) 主要以阴离子形式存在,DA ($pK_a=8.87$) 主要以质子化的阳离子形式存在,Nafion 作为一种高分子阳离子交换剂,排斥带负电的物质(AA,UA)向电极表面扩散,进而有利于对带正电的物质(DA)的测定。

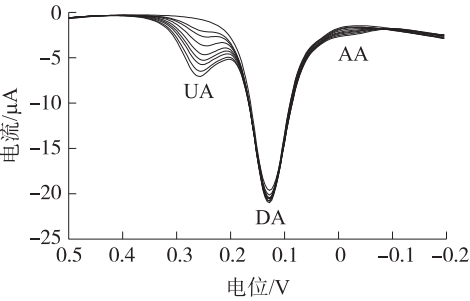


图 7 20 $\mu\text{mol/L}$ DA 与 10 ~ 800 $\mu\text{mol/L}$ 的 UA,AA 共存下的示差脉冲伏安曲线. 振幅:50 mV;脉冲宽度:50 ms;脉冲周期:0.2 s;缓冲溶液:0.1 mol/L pH 7.0 PBS
Fig. 7 DPV voltammograms with the subtraction of background current for 20 $\mu\text{mol/L}$ DA in the presence of 10–800 $\mu\text{mol/L}$ UA,AA in 0.1 mol/L pH 7.0 PBS. Amplitude:50 mV;pulse width:50 ms;pulse period:0.2 s

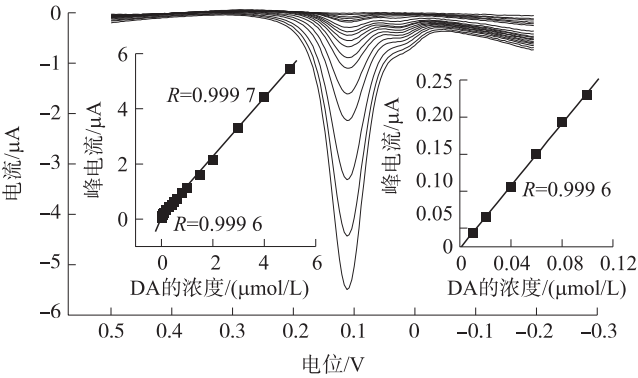


图 8 不同浓度(0.01 ~ 6.0 $\mu\text{mol/L}$)DA 的示差脉冲伏安曲线(扣除背景电流).插图:峰电流与 DA 浓度的线性关系曲线.其他条件同图 7
Fig. 8 Differential pulse voltammograms current with subtraction of background for 0.01–6.0 $\mu\text{mol/L}$ DA in pH 7.0 PBS at Nafion/DNA/PtNPs/GCE. Other conditions are the same as in Fig. 7

2.7 工作曲线

在 0.1 mol/L pH 7.0 PBS 溶液中,利用 DPV 定量测定 DA 的结果如图 8 所示.可以看到,DA 示差脉冲氧化峰电流与 DA 的浓度在 0.01 ~ 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.1 ~ 6.0 $\mu\text{mol/L}$ 两个范围呈良好的线性关系(插图),线性回归方程分别为:

$$I_{pa1}(\mu A)=0.023+2.100\ c(\mu\text{mol/L}),\ (R=0.999\ 6),\ (0.01\sim0.1\ \mu\text{mol/L}),$$
$$I_{pa2}(\mu A)=0.079+1.072\ c(\mu\text{mol/L}),\ (R=0.999\ 7),\ (0.1\sim6.0\ \mu\text{mol/L}).$$

上述两个线性方程的斜率(灵敏度)分别为 2.100 和 1.072 $\mu\text{A}/(\mu\text{mol/L})$,DA 的检出限可达 3.3 nmol/L($S/N=3$).比以往测定 DA 的修饰电极^[24]的灵敏度(0.295 2 和 0.1 20 3 $\mu\text{A}/(\mu\text{mol/L})$)要高、检出限(50 nmol/L)要低。

2.8 修饰电极的重现性和稳定性

为考察 Nafion/DNA/PtNPs/GCE 的重现性,每间隔 5 min 记录一次 20 $\mu\text{mol/L}$ DA 标准溶液的示差脉冲伏安曲线,平行测定 6 次得到的氧化峰电流基本保持不变,其相对标准偏差(R. S. D.)为 3.6%,表明该修饰电极具有良好的重现性.测定完后将该修饰电极置于 0.1 mol/L PBS($\text{pH}=10.0$)中循环伏安扫描多圈($-0.2\sim+0.5\text{ V}$)以消除扩散到电极表面的 DA 及其氧化产物,修饰电极不用时保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 的 0.1 mol/L pH 7.0 PBS.两天后,该修饰电极的电活性可保持 94%,5 天后,电活性可保持 85%,表明该修饰电极具有良好的稳定性。

2.9 实际样品的测定

取标示量为 10.0 mg/mL(53 mmol/L)的 DA 针剂,用二次水稀释 10 倍,再用 0.1 mol/L pH 7.0 的 PBS 稀释 20 倍得到 265 $\mu\text{mol/L}$ 的 DA 溶液,分别取 10 μL 和 50 μL 已稀释的 DA 溶液于 5 mL 0.1 mol/L pH 7.0 的 PBS 中即得到 0.53 $\mu\text{mol/L}$ 和 2.65 $\mu\text{mol/L}$ 的 DA 溶液,用 DPV 测定 6 次,然后再向 0.53 $\mu\text{mol/L}$ 和 2.65 $\mu\text{mol/L}$ 的 DA 溶液中分别加入 10 μL 和 20 μL 的 0.5 mmol/L DA 标准溶液,再次测定

6 次,工作曲线法计算其含量,结果如表 1 所示. 结果表明:采用 Nafion/DNA/PtNPs 复合膜修饰玻碳电极测定 DA 针剂结果与 DA 针剂标示量相符.

表 1 盐酸多巴胺注射液中 DA 含量测定及加标回收率结果

Table 1 The results for the determination of DA in dopamine hydrochloride injection							
样品编号	理论值/($\mu\text{mol/L}$)	测定值/($\mu\text{mol/L}$)	RSD/% ($n=6$)	加入量/($\mu\text{mol/L}$)	测得总量/($\mu\text{mol/L}$)	RSD/% ($n=6$)	回收率/%
1	0.53	0.49	4.2	1.0	1.50	2.5	101
2	0.53	0.56	2.8	1.0	1.49	3.2	93
3	0.53	0.51	3.8	1.0	1.57	3.0	106
4	2.65	2.71	2.6	2.0	4.69	3.0	99
5	2.65	2.59	2.4	2.0	4.54	2.6	98
6	2.65	2.74	3.1	2.0	4.76	3.6	101

3 结论

本文利用恒电位法将 DNA 生物分子电沉积在 PtNPs 修饰电极表面,得到一纳米结构的导电薄膜,该膜极大地增大了电极的比表面积,而且 DNA 的存在可以增加 DNA 的电化学响应,结合 Nafion 的高选择性,成功地制备了一种新型的 Nafion/DNA/PtNPs 复合膜修饰电极,该修饰电极可以高灵敏、高选择性地测定 DA,检出限可达 3.3 nmol/L,可以有效抑制较高浓度 AA 和 UA 的干扰. 该电极用于盐酸多巴胺注射液中 DA 含量的测定,结果满意.

[参考文献]

[1] Mo J W, Ogorevc B. Simultaneous measurement of dopamine and ascorbate at their physiological levels using voltammetric microprobe based on overoxidized poly(1,2-phenylenediamine)-coated carbon fiber[J]. Analytical Chemistry, 2001, 73: 1 196–1 202.

[2] Liu S, Yan J, He G W, et al. Layer-by-layer assembled multilayer films of reduced graphene oxide/gold nanoparticles for the electrochemical detection of dopamine[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 672: 40–44.

[3] Wang X X, Yang N J, Wan Q J, et al. Catalytic capability of poly(malachite green) films based electrochemical sensor for oxidation of dopamine[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 128(1): 83–90.

[4] Temoçin Z. Modification of glassy carbon electrode in basic medium by electrochemical treatment for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 176: 796–802.

[5] Zhang B Y, Huang D K, Xu X B, et al. Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid with helical carbon nanotubes[J]. Electrochimica Acta, 2013, 91: 261–266.

[6] Yu D J, Zeng Y B, Qi Y X, et al. A novel electrochemical sensor for determination of dopamine based on AuNPs@ SiO₂ core-shell imprinted composite[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2012, 38(1): 270–277.

[7] Jin L Y, Gao X, Wang L S, et al. Electrochemical activation of polyethyleneimine-wrapped carbon nanotubes/in situ formed gold nanoparticles functionalised nanocomposite sensor for high sensitive and selective determination of dopamine[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 692: 1–8.

[8] Kim Y R, Bong S, Kang Y J, et al. Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(10): 2 366–2 369.

[9] Alotthman Z A, Bukhari N, Wabaidur S M, et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 146(1): 314–320.

[10] Mao Y, Bao Y, Gan S Y, et al. Electrochemical sensor for dopamine based on a novel graphene-molecular imprinted polymers composite recognition element[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 28(1): 291–297.

[11] Zeng X D, Li X F, Xing L, et al. Electrodeposition of chitosan-ionic liquid-glucose oxidase biocomposite onto nano-gold electrode for amperometric glucose sensing[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24(9): 2 898–2 903.

[12] Wang L S, Gao X, Jin L Y, et al. Amperometric glucose biosensor based on silver nanowires and glucose oxidase[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 176: 9–14.

[13] Gao Q, Guo Y Y, Zhang W Y, et al. An amperometric glucose biosensor based on layer-by-layer GOx-SWCNT conjugate/redox

- polymer multilayer on a screen-printed carbon electrode[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*,2011,153(1):219–225.
- [14] Hrapovic S,Liu Y,Male K B,et al. Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes[J]. *Analytical Chemistry*,2004,76(4):1 083–1 088.
- [15] Zhu N N,Zhu C,He P G,et al. Electrochemical DNA biosensors based on platinum nanoparticles combined carbon nanotubes[J]. *Analytica Chimica Acta*,2005,545:21–26.
- [16] Hrapovic S,Liu Y,Luong J H T. Reusable platinum nanoparticle modified boron doped diamond microelectrodes for oxidative determination of arsenite[J]. *Analytical Chemistry*,2007,79(2):500–507.
- [17] O'Neill M A,Barton J K. DNA charge transport:conformationally gated hopping through stacked domains[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2004,126(37):11 471–11 483.
- [18] Lakhno V D,Sultanov V B,Pettitt B M. Combined hopping-superexchange model of a hole transfer in DNA[J]. *Chemical Physics Letters*,2004,400(1/3):47–53.
- [19] Matsumoto Y,Terui N,Tanaka S. Accumulated detection of ethidium bromide using a UV-irradiated DNA film modified electrode and its application for electrochemical detection of an environmental pollutant[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,2007,610(2):193–198.
- [20] Noorbakhsh A,Salimi A. Development of DNA electrochemical biosensor based on immobilization of ssDNA on the surface of nickel oxide nanoparticles modified glassy carbon electrode[J]. *Biosensors and Bioelectronics*,2011,30(1):188–196.
- [21] Dávila M M,Elizalde M P,Mattusch J,et al. Study of the composite electrodes carbon-polyvinyl chloride and carbon-polyvinyl chloride/Nafion by ex situ and in situ methods[J]. *Electrochimica Acta*,2001,46:3 189–3 197.
- [22] Yuan S,Hu S S. Characterization and electrochemical studies of Nafion/nano-TiO₂ film modified electrodes[J]. *Electrochimica Acta*,2004,49:4 287–4 293.
- [23] Wang H S,Li T H,Jia W L,et al. Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly(3-methylthiophene)modified electrode[J]. *Biosensors and Bioelectronics*,2006,22:664–669.
- [24] 王彦怀,潘壮英,王怀生,等. 聚(3-甲基噻吩)修饰电极的制备及其用于多巴胺的电化学行为及测定研究[J]. *化学传感器*,2009,29(2):73–79.
- [25] Aika K,Ban L L,Okura I,et al. Chemisorption and catalytic activity of a set of platinum catalysts[J]. *Journal of the Research Institute for Catalysis*,1976,24(1):54–64.
- [26] Furlong D N,Launikonis A,Wolfgang H F,et al. Colloidal platinum sols:preparation,characterization and stability towards salt[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*,1984,80:571–588.
- [27] Lu L P,Lin X Q. Glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles and DNA for the simultaneous determination of uric acid and norepinephrine under coexistence of ascorbic acid[J]. *Analytical Sciences*,2004,20(3):527–530.
- [28] Raj C R,Ohsaka T. Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,2001,496:44–49.
- [29] Felix C C,Sealy R C. Electron spin resonance characterization of radicals from 3,4-dihydroxyphenylalanine: semiquinone anions and their metal chelates[J]. *Journal of the American Chemical Society*,1981,103:2 831–2 836.
- [30] Dai J B,Bai L J,Zhang Y B,et al. Research on the oxidation of adrenaline-kinetics and mechanism of the oxidation reaction and the radical intermediate[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*,1991,7(3):260–269.
- [31] 杨杭生,彭图治,沈宝恩. 薄层光谱电化学研究多巴胺在碳纤维电极上的氧化过程[J]. *浙江大学学报:理学版*,2001,28(3):294–298.
- [32] Kalyanaraman B,Felix C C,Sealy R C. Peroxidatic oxidation of catecholamines. A kinetic electron spin resonance investigation using the spin stabilization approach[J]. *Journal of Biological Chemistry*,1984,259(12):7 584–7 589.

[责任编辑:顾晓天]