

# 碳纤维微电极表面 负载含氧官能团及 PDDA-纳米金粒子 用于神经递质多巴胺的检测

李元<sup>1</sup>, 王婷婷<sup>1</sup>, 李梅<sup>1</sup>, 程寒<sup>1,2</sup>

(1. 中南民族大学药学院, 2. 民族药学国家级实验教学示范中心, 武汉 430074)

**摘要** 将碳纤维微电极(CFME)置于超纯水中进行恒电位电沉积,在其表面修饰含氧基团(RO);再采用恒电位法在电极表面负载以聚二烯二甲基氯化铵(PDDA)为保护剂制备的纳米金粒子(AuNPs),制得RO/AuNPs-PDDA/CFME修饰电极.利用扫描电子显微镜对修饰前后碳纤维电极的表面形貌进行了表征,探讨了修饰电极在多巴胺(DA)溶液中的电化学行为.结果表明,在20 mmol/L pH=7.0的Tris-HCl缓冲溶液中,复合修饰膜RO/AuNPs-PDDA对DA具有显著的电催化活性.在最优实验条件下,采用差示脉冲伏安技术(DPV)对DA进行定量分析,DA的氧化峰电流与其浓度在 $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$  mol/L范围内呈良好的线性关系,相关系数 $R^2=0.9912$ ,检出限达 $3.3 \times 10^{-8}$  mol/L(S/N=3).该修饰方法重现性好,电极稳定性佳,制备方便,可广泛应用于生物样品中DA的高灵敏分析.

**关键词** 聚二烯二甲基氯化铵(PDDA);功能化纳米金;碳纤维微电极;多巴胺

**中图分类号** O657.1 **文献标志码** A

多巴胺(DA)是下丘脑和脑垂体腺中的一种重要的神经递质,中枢神经系统中DA的浓度受精神因素的影响,神经末梢的促性腺激素释放激素(GnRH)与DA之间存在着轴突联系并相互作用,DA有抑制GnRH分泌的作用<sup>[1,2]</sup>.目前,测定DA的常用方法有分光光度法<sup>[3]</sup>、液相色谱法<sup>[4]</sup>、荧光法<sup>[5]</sup>、伏安法和毛细管电泳结合电化学检测法等.其中,电化学法可以准确、快速检测DA,且灵敏度高<sup>[6]</sup>.

碳纤维具有质量轻、尺寸小、比表面积大、吸附性好及电化学性能稳定等优点,是一种优良的电极材料<sup>[7,8]</sup>.碳纤维在生物分析领域已成为探测脑内甚至单个细胞内神经递质的一种有效工具,为临床医学的诊断和测试提供了更加高效、准确的技术方法和手段<sup>[9,10]</sup>.

纳米材料具有独特的表面效应和体积效应,大比表面积和高表面自由能使其吸附性能优异;纳米材料的表面效应使其表面存在许多悬空键,具有高的化学活性;因此,纳米材料修饰电极具有优异的电化学性能.通过对纳米材料的结构、尺寸进行调控或对纳米材料进一步修饰有机或生物配体,不仅可以显著提高修饰电极的灵敏度和选择性,还能更好地消除共存组分的干扰,提高检测选择性<sup>[11,12]</sup>.如,Kumar等<sup>[13]</sup>对活性炭(AC)与碳纳米点(CD)进行改性制备复合材料作为超级电容器电极材料;Chen等<sup>[14]</sup>用碳纳米角和聚(2-氨基吡啶)纳米复合材料对玻碳电极进行修饰改性,用于非酶法电化学检测过氧化氢;Sharma等<sup>[15]</sup>使用金纳米粒子/聚吡咯/还原氧化石墨烯(AuNPs/PPy/rGO)复合材料对玻碳电极进行改性,应用于非酶法电化学检测草酸.

迄今,结合官能团以及纳米材料的复合修饰法鲜见报道.本文将碳纤维微电极(CFME)在超纯水中进行电沉积处理,使其表面键合含氧官能团,再进一步修饰以聚二烯二甲基氯化铵(PDDA)为保护

收稿日期: 2018-01-09. 网络出版日期: 2018-06-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21205144)、中南民族大学学术团队资助项目(批准号: XITZ15013)、中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: CZY18036, CZZ16004)、中南民族大学大学生创新训练计划(批准号: 201710524029)和中南民族大学研究生创新基金计划(批准号: 2018SYCXJJ214)资助.

联系人简介: 程寒,女,博士,副教授,主要从事药物分析方面的研究. E-mail: chenghan@mail.scuec.edu.cn

剂制备的 AuNPs, 制得 RO/AuNPs-PDDA/CFME 电极. 该修饰电极对 DA 的检测灵敏度显著提高, 可用于生物微环境中 DA 的测定.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

碳纤维(直径 6  $\mu\text{m}$ , 吉林市神舟碳纤维有限责任公司); 氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )和硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )购自国药集团化学试剂有限公司; 聚二烯二甲基氯化铵(PDDA, 上海阿拉丁公司); 无水乙醇(分析纯, 天津医药公司); 多巴胺(DA, 美国 Sigma 公司)用无水乙醇配制成  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 的母液; 碳粉导电胶(自制); AB 胶(广东爱必达胶黏剂有限公司); 小鼠血清(平睿生物科技有限公司); 实验用水为二次去离子水.

PHS-3C 型 pH 计(上海仪器科学仪器股份有限公司); CHI660D 化学工作站(上海辰华仪器公司); AR224CN 型分析天平(奥豪斯上海责任有限公司); Ag/AgCl 参比电极.

### 1.2 实验过程

1.2.1 碳纤维微电极的制备 首先, 在酒精灯焰上拉制玻璃毛细管(内径 1 mm), 使其尖端内径约为 20  $\mu\text{m}$ ; 将碳纤维(直径 6  $\mu\text{m}$ , 长约 15 mm)和铜丝(直径 0.2 mm, 长约 10 cm)用碳粉导电胶黏连, 将碳纤维从玻璃毛细管另一端穿入至露出玻璃毛细管尖端外约 2 mm, 用黏胶将玻璃毛细管末端封住, 黏胶固化后固定铜丝; 然后, 将玻璃毛细管尖端置于酒精灯外焰, 使玻璃熔封, 露出的碳纤维在酒精灯外焰上小心烧蚀, 在倒置显微镜下测量电极长度, 至露出的碳纤维长度为 100~200  $\mu\text{m}$ , 即得碳纤维微电极<sup>[16]</sup>.

1.2.2 纳米金溶胶的制备 将 1 g 氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶于 50 mL 超纯水中待用. 配制浓度为 0.1 mol/L 的  $\text{NaBH}_4$  作为还原剂, 以 5% (体积分数) 聚二烯二甲基氯化铵(PDDA) 为保护剂. 取 100 mL 超纯水置于 250 mL 圆底烧瓶中, 分别加入 0.7 mL 氯金酸溶液及 0.5 mL 5% 的 PDDA 溶液, 在 50  $^\circ\text{C}$  下缓慢搅拌均匀, 再快速加入 4 mL 新制  $\text{NaBH}_4$  溶液, 反应 1 h, 即得 PDDA-AuNPs. 制得的纳米金分散液呈紫红色, 稳定性良好<sup>[17,18]</sup>.

1.2.3 RO/CFME 的制备 将一根洁净的碳纤维电极置于超纯水中, 采用  $i-t$  曲线法进行恒电位电沉积, 设定初始恒定电压为 +1.5 V, 即可在碳纤维电极表面修饰含氧基团<sup>[19]</sup>. 将电极取出晾干, 备用.

1.2.4 RO/AuNPs-PDDA/CFME 的制备 将 RO/CFME 置于制备的纳米金溶胶中, 设定 +1.5 V 恒电压进行电沉积, 通过静电吸附作用使纳米金粒子富集在电极表面, 取出电极用超纯水冲洗, 晾干, 即得 RO/AuNPs-PDDA/CFME 电极.

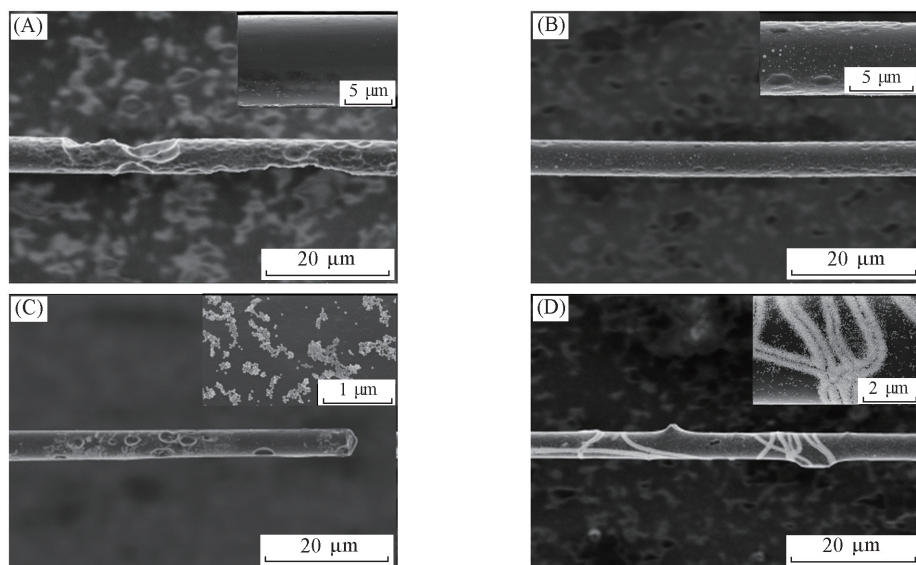
## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纤维微电极的 SEM 表征

采用扫描电子显微镜(SEM)对火焰灼烧前后的 CFME, OR/CFME, PDDA-AuNPs/CFME 及 RO/AuNPs-PDDA/CFME 电极的表面形貌进行了表征. 实验结果显示, 未经火焰灼烧的碳纤维表面光滑[图 1(A)插图]; 经火焰灼烧封口的碳纤维电极表面出现许多凹陷[图 1(A)], 表明火焰灼烧对碳纤维表面进行了刻蚀, 碳纤维电极的比表面积发生变化, 可能导致碳纤维的力学性能及电化学性能发生改变. 从图 1(B)可看出, 经纯水电化学活化后的碳纤维电极表面凹陷程度减轻, 其凹陷缺口处变平滑. PDDA-AuNPs 修饰碳纤维电极的 SEM 照片如图 1(C)所示, 碳纤维表面的 PDDA-AuNPs 附着分散不均一, 并伴有团聚现象. 经 RO/AuNPs-PDDA 复合修饰的碳纤维电极表面的纳米金则呈现 2 个分布趋势, 如图 1(D)所示, 密集均一的分散和较规律的团聚, 纳米金的修饰量较未经纯水电化学处理的碳纤维电极表面显著增加.

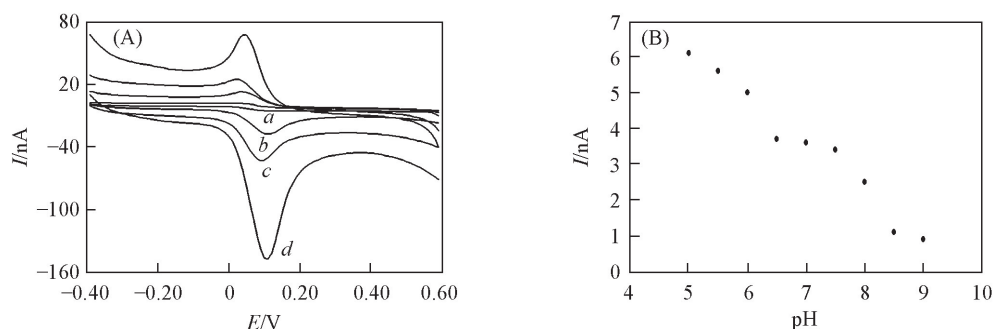
### 2.2 DA 在修饰电极上的电化学反应

图 2(A)所示为在电位窗口 -0.4~0.6 V 范围内, 以 100 mV/s 的扫描速度测得的  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L DA 溶液在 CFME(曲线 a), RO/CFME(曲线 b), PDDA-AuNPs/CFME(曲线 c) 及 RO/AuNPs-PDDA/



**Fig.1** SEM images of CFME before (inset) and after flame-burned (A), RO/CFME (B), PDDA-AuNPs/CFME (C) and RO/AuNPs-PDDA/CFME (D)

Insets of (B)—(D): locally amplified electrode surface.



**Fig.2** CV curves of  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L DA on different electrodes in 20 mmol/L pH=7.0 Tris-HCl buffer (A) and CV curves of potassium ferricyanide solutions with different pH values on PDDA-AuNPs/CFME (B)

(A) a. CFME; b. RO/CFME; c. PDDA-AuNPs/CFME; d. RO/AuNPs-PDDA/CFME. Scan rate is 100 mV/s.

CFME 上的循环伏安曲线(曲线 d). 可见, 所有电极在  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L DA 溶液中均有 1 对准可逆的氧化还原峰. DA 在裸 CFME 电极上的氧化峰电流较小, 将电极分别在纯水及纳米金溶胶中进行恒电位电化学沉积后, 电极表面分别修饰了含氧基团及 PDDA-AuNPs, 修饰电极 RO/CFME 和 PDDA-AuNPs/CFME 对 DA 的电化学响应明显增加, 氧化峰电流分别达到  $1.385 \times 10^{-8}$  和  $2.465 \times 10^{-8}$  A, 为裸 CFME 氧化峰电流的 3.30 倍和 5.87 倍, 表明 RO/CFME 和 PDDA-AuNPs/CFME 均对 DA 具有良好的电催化效果. RO/CFME 对 DA 具有良好的电催化活性可能是由于 DA 是一种亲水性化合物, 经纯水电化学处理后的碳纤维电极表面键合了含氧基团, 使其亲水性增加, 导致 DA 在电极表面发生氧化还原反应的几率增加, 促进了 DA 在电极表面的电子转移速率. 在 RO/CFME 基础上再修饰以 PDDA 为保护剂制备的 AuNPs, 制得复合修饰电极 RO/AuNPs-PDDA/CFME, 其对 DA 的响应电流达  $6.885 \times 10^{-8}$  A, 较 RO/CFME 和 DPDA-AuNPs/CFME 电极分别增加了 4.97 倍和 2.79 倍, 表明 RO/AuNPs-PDDA 复合修饰电极具有优良的导电性与电催化活性, 能显著催化 DA 的氧化还原反应, 明显提升电极的检测灵敏度. 探讨了修饰电极的电催化原理, 进行了不同 pH 值的铁氰化钾溶液中的 CV 表征实验, 结果如图 2(B) 所示. 可见, 当铁氰化钾溶液的 pH=6.5~7.5 时, 随着溶液 pH 值的增加, RO/AuNPs-PDDA 修饰电极上铁氰化钾的峰电流减小趋于平缓, 说明修饰电极表面在 pH 为 6.5~7.5 的铁氰化钾溶液中接近电中性, 可确定修饰电极的等电点在 6.5~7.5 之间. 据文献[20]报道, DA 在 pH>4 的情况下带负电. 实验所用 Tris-HCl 缓冲溶液 pH 为 7.0, 在此条件下, DA 带负电, PDDA-AuNPs/CFME 表面近电中性, DA

分子在电极表面没有明显的静电吸附现象. 因此, PDDA-AuNPs/CFME 对 DA 的电催化作用主要是由于纳米金粒子特有的纳米效应增加了电极表面的电活性面积, 从而增加了电子传递效率.

### 2.3 电极修饰条件的优化

采用差分脉冲伏安法, 考察了修饰电极电沉积时间对 DA 电化学响应的影响. 如图 3(A) 所示, 设定初始恒定电压为 +1.5 V, CFME 上修饰含氧基团时, 随着电沉积时间的增加 DA 的氧化峰电流逐渐增大, 当沉积时间达 10 min 时, DA 的氧化峰电流达最大值, 故选择含氧基团修饰时间为 10 min. 进一步在 RO/CFME 电极表面电沉积修饰金纳米粒子, 如图 3(B) 所示, 初始阶段, 在 RO/AuNPs-PDDA/CFME 上, DA 的氧化峰电流随着电沉积时间的增加而不断增大, 当电沉积时间达 10 min 时, DA 的氧化峰电流达最大值, 之后 DA 的氧化峰电流趋于平缓. 因此, 为了制备电化学性能优良的 RO/AuNPs-PDDA/CFME 电极, 在纯水及纳米金溶胶中的电沉积时间均选择 10 min.

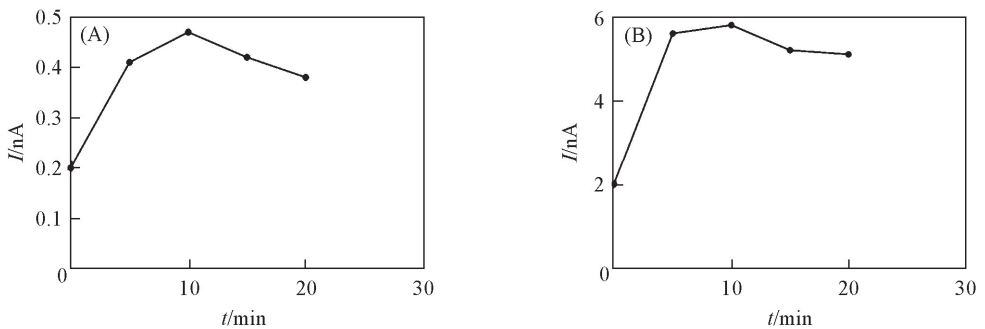


Fig.3 Effects of electrodeposition time on the oxidation peak currents of  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  DA using DPV measurements for RO/CFME(A) and RO/AuNPs-PDDA/CFME(B)

### 2.4 修饰方法的重现性及电极稳定性

通过火焰灼烧控制碳纤维电极的尺寸, 筛选 6 根电极, 使其在 DA 中的氧化峰电流相对误差不超过 1%, 采用优化的电沉积条件依次在纯水和纳米金溶胶中进行修饰, 制得 RO/AuNPs-PDDA/CFME 电极, 采用 DPV 法测定浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  和  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  的 DA 溶液, 计算得到氧化峰电流的 RSD 值为 3.6% 和 4.3%, 表明该法修饰的碳纤维电极具有良好的重现性. 再采用同一修饰电极在上述 2 种浓度的 DA 溶液中每隔 1 h 检测 1 次, 共测定 5 次, 测定结果的 RSD 值分别为 1.76% 和 2.37%, 表明修饰电极的稳定性良好.

### 2.5 DA 的线性范围和检出限

在优化的实验条件下, 采用 RO/AuNPs-PDDA/CFME 修饰电极对不同浓度的 DA 溶液进行测定, 结果如图 4(A) 所示. 在 Tris-HCl (pH = 7.0) 缓冲溶液中, 随着 DA 溶液浓度的不断增加 ( $1 \times 10^{-7}$ ,  $5 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$  和  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ), 峰电流值逐渐增大, 且在  $1 \times 10^{-7} \sim$

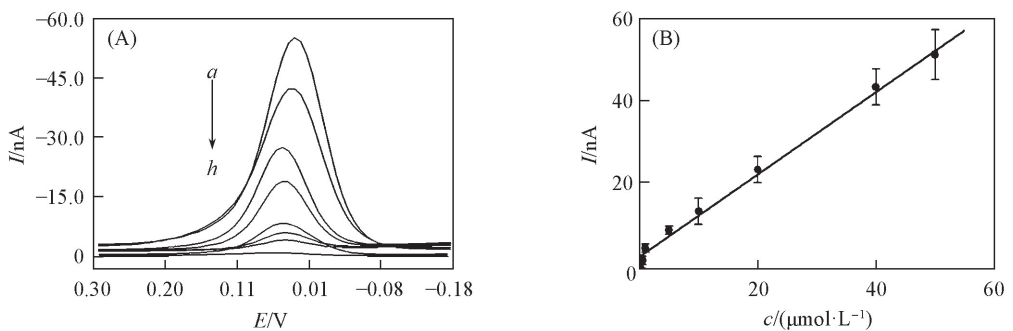


Fig.4 DPV curves of DA on the RO/AuNPs-PDDA/CFME in 20 mmol/L Tris-HCl (pH=7.0) containing different concentrations of DA (A) and plots of the peak current vs. concentration of DA (B)

(A)  $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : a-h:  $5 \times 10^{-5}$ ,  $4 \times 10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ . (B) Error bars represent standard deviation of the mean from 5 detections. Initial voltage: -0.18 V, final voltage: 0.3 V, pulse width: 0.1 s, potential increase: 0.004 V, amplitude: 0.05 V.

$5 \times 10^{-5}$  mol/L浓度范围内, DA的氧化峰电流与浓度呈良好的线性关系[图4(B)],其线性回归方程为  $I_p(\text{nA}) = 0.997c + 2.3633$  ( $\mu\text{mol/L}$ ), 线性相关系数  $R^2 = 0.9912$ . 根据背景电流信号的3倍标准偏差除以拟合曲线斜率获得该方法的检出限为  $3.3 \times 10^{-8}$  mol/L. 由表1可见,与文献[21~23]报道的结果相比,该修饰电极测定DA具有线性范围宽、灵敏度低等特点.

**Table 1 Comparison of DPV detection limits for DA\***

Electrode	Detection limit/(mol · L <sup>-1</sup> )	Ref.	Electrode	Detection limit/(mol · L <sup>-1</sup> )	Ref.
a	$6.0 \times 10^{-8}$	[21]	c	$3.3 \times 10^{-8}$	This work
b	$7.7 \times 10^{-8}$	[22]	d	$2.3 \times 10^{-6}$	[23]

\* a. Graphene-modified CFME; b. gold electrode modified with gold nanoparticles; c. RO/AuNPs-PDDA/CFME; d. thiolactic acid self-assembled monolayer-modified gold electrode.

## 2.6 干扰实验

在优化的实验条件下,考察了一些常见物质对DA测定的影响.当DA浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L时,加入100  $\mu\text{L}$ 浓度为0.01 mol/L的尿酸(UA)、抗坏血酸(AA)、五羟色胺(5-HT)以及L-半胱氨酸,峰电流改变在 $\pm 10\%$ 以内,且峰电位偏移不超过 $\pm 0.05$  V.此外,血样中常见的无机离子(如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ 及  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ 等)均不干扰DA的检测,表明RO/AuNPs-PDDA/CFME修饰电极测定DA具有较好的抗干扰能力,可用于实际生物样品中DA的检测.

## 2.7 实际样品分析

采用该修饰电极对小鼠血样中的DA含量进行了分析.用20 mmol/L pH=7.0的Tris-HCl缓冲溶液将血清样品稀释10倍,采用标准加入法对DA进行检测.表2结果表明,该电极测定DA的回收率在95.3%~104.8%之间,可实现动物血样中DA的定量分析.

**Table 2 Determination results of DA in mouse serum samples ( $n=5$ )\***

Serum sample	$c(\text{Added})/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Found})/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Relative deviation (%)	Recovery (%)
1	10	9.53	2.5	95.3
2	20	20.82	1.2	104.1
3	30	29.56	0.9	98.5
4	40	41.90	2.3	104.8

\* Initial concentrations of DA in the four mouse serum samples were not detectable.

## 3 结论

通过恒电位法对碳纤维微电极在纯水中进行活化处理,使其表面键合含氧官能团,在此基础上修饰以PDDA为保护剂制备的AuNPs,制得高灵敏的RO/AuNPs-PDDA/CFME修饰电极.该修饰电极对神经递质DA具有明显的电催化作用,检出限达  $3.3 \times 10^{-8}$  mol/L ( $S/N=3$ ).该电极有望用于生物微环境中痕量DA的检测,如高时空分辨监测单细胞胞吐释放及细胞突触间隙信号分子传导.

## 参 考 文 献

- [1] Duval F., Mokrani M. C., Monreal-Ortiz J. A., Fattah S., Champeval C., Schulz P., *Psychoneuroendocrinology*, **2007**, 32(2), 876—888
- [2] Rogdaki M., Gudbrandsen M., Daly E., *Schizophrenia Bull.*, **2017**, 43(Suppl. 1), S75
- [3] Guo L., Zhang Y., Li Q., *Anal. Sci.*, **2009**, 25(12), 1451—1455
- [4] Liu Z., *Chem. Pharm. Bull.*, **1993**, 27(5), 1237—1244
- [5] Zhao J., Zhao L., Lan C., Zhao S., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2016**, 223, 246—251
- [6] Xun Y., Cao Z., Song T. M., Lü C. Z., Liu F., He J. L., Yang R. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(5), 835—843(寻艳, 曹忠, 宋天铭, 吕超志, 刘峰, 何婧琳, 杨荣华. 高等学校化学学报, **2016**, 37(5), 835—843)
- [7] Honarvarfarid E., Gamella M., Channaveerappa D., *Electroanal.*, **2017**, 29(6), 1543—1553
- [8] Iacoban S., Mareci D., Bolat G., Munteanu C., Souto R. M., *Metallurgical & Materials Transactions B*, **2015**, 46(2), 1011—1021
- [9] Luo Y., Jiang J., Zhou W., *J. Mater. Chem. A*, **2012**, 22(17), 8634—8640
- [10] Özel R. E., Wallace K. N., Andreescu S., *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 695(1/2), 89—95

- [11] Chen R., Xiao H., Huang W., Tong H., Wang Z., Cheng J., *Anal. Chem.*, **2003**, 75(22), 6341—6345
- [12] Hu H. X., Hu S. R., Dong P. H., Tang Y. J., Hong K. J., Wang S. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(7), 1171—1177(胡海霞, 胡世荣, 董培辉, 唐元军, 洪可俊, 王松华. 高等学校化学学报, **2017**, 38(7), 1171—1177)
- [13] Kumar V. B., Borenstein A., Markovsky B., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(25), 13406—13413
- [14] Chen J., He P., Bai H., Lei H., Zhang G., Dong F., *Microchim. Acta*, **2016**, 183(12), 1—6
- [15] Sharma P., Radhakrishnan S., Jayaseelan S. S., *Electroanal.*, **2016**, 28(10), 2626—2632
- [16] Fan Y. J., Sha C. C., Tang W. Y., Li M., Wang Y., Cheng H., *J. Central China Normal Univ.(Nat. Sci.)*, **2015**, 49(6), 904—906 (范跃娟, 沙翠翠, 唐雯奕, 李梅, 王洋, 程寒. 华中师范大学学报(自然科学版), **2015**, 49(6), 904—906)
- [17] Chen D., Cao Z., Liu F., Wu L., Xun Y., He J. L., Xiao Z. L., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2016**, 44(10), 1593—1599(陈丹, 曹忠, 刘峰, 吴玲, 寻艳, 何婧琳, 肖忠良. 分析化学, **2016**, 44(10), 1593—1599)
- [18] Wang Q., Zhang Q., Chen B., Lu X., Zhang S., *Electrochem. Soc.*, **2015**, 162(8), D320—D324
- [19] Takmakov P., Zachek M. K., Keithley R. B., Walsh P. L., Donley C., McCarty G. S., Wightman R. M., *Anal. Chem.*, **2010**, 82(5), 2020—2028
- [20] Ho C. C., Ding S. J., *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2013**, 24(10), 2381—2390
- [21] Zhu M., Zeng C., Ye J., *Electroanal.*, **2011**, 23(4), 907—914
- [22] Łuczak T., Bełtowska-Brzezinska M., *Microchim. Acta*, **2011**, 174(1/2), 19—30
- [23] Wang Q., Jiang N., Li N., *Anal. Sci.*, **2001**, 68(1), 77—85

## Determination of Dopamine Based on RO/Gold Nanoparticles-poly(dienedimethylammonium chloride) Modified Carbon Fiber Microelectrode<sup>†</sup>

LI Yuan<sup>1</sup>, WANG Tingting<sup>1</sup>, LI Mei<sup>1</sup>, CHENG Han<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Pharmaceutical Sciences, 2. National Demonstration Center for Experimental Ethnopharmacology Education, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract** Carbon fiber microelectrode (CFME) was modified with oxygen-containing groups (RO) in pure water by potentiostatic method, then with poly(dially dimethyl ammonium chloride) (PDDA) functionalized gold nanoparticles (AuNPs) by electrochemical deposition method, as a result, the RO/AuNPs-PDDA/CFME was fabricated. The surface morphologies of different modified microelectrodes were characterized by means of scanning electron microscope (SEM), and the cyclic voltammetry behaviors of DA were investigated with modified electrodes. The research results showed that in pH 7.0, 20 mmol/L Tris-HCl buffer solution, the RO/AuNPs-PDDA/CFME exhibited excellent electrocatalytic effect toward dopamine (DA). Under the optimal experimental conditions, the oxidation peak current was proportional to the concentration of DA in the range of  $1 \times 10^{-7}$ — $5 \times 10^{-5}$  mol/L with a correlation coefficient of 0.9912. The detection limit was  $3.3 \times 10^{-8}$  mol/L (S/N=3). In brief, the RO/AuNPs-PDDA/CFME has the advantages of simple preparation, good reproducibility and high stability, thus, it is suitable for sensitive detection of DA.

**Keywords** Poly(dially dimethyl ammonium chloride) (PDDA); Functionalized AuNP; Carbon fiber microelectrode; Dopamine

(Ed.: N, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21205144), the Academic Team Funding Program of South-Central University for Nationalities, China(No.XTZ15013), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China(Nos.CZY18036, CZZ16004), the Student Innovation and Venture Training Program of South-Central University for Nationalities, China(No.201710524029) and the Graduate Student Innovation Fund Program of South-Central University for Nationalities, China(No.2018SYCXJJ214).