

2020-12-28

Electrochemical Determination of Dopamine Based on Metal-Substituted Polyoxometalates Composites

Yi-fei XING

Na LI

Xiao-fang WEN

Hong-yan HAN

Min CUI

Cong ZHANG

Ju-jie REN

1. Department of Chemistry, School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; jujeren@163.com

See next page for additional authors

Recommended Citation

Yi-fei XING, Na LI, Xiao-fang WEN, Hong-yan HAN, Min CUI, Cong ZHANG, Ju-jie REN, Xue-ping JI.

Electrochemical Determination of Dopamine Based on Metal-Substituted Polyoxometalates Composites[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020, 26(6): 890-899.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190716

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss6/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Electrochemical Determination of Dopamine Based on Metal-Substituted Polyoxometalates Composites

Authors

Yi-fei XING, Na LI, Xiao-fang WEN, Hong-yan HAN, Min CUI, Cong ZHANG, Ju-jie REN, and Xue-ping JI

Corresponding Author(s)

Ju-jie REN(jujieren@163.com);

Xue-ping JI(xuepingji@126.com)

DOI: 10.13208/j.electrochem.190716

Article ID:1006-3471(2020)06-0890-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(6): 890-899

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于取代型多酸复合材料的多巴胺电化学检测

邢逸飞¹, 李娜¹, 温晓芳¹, 韩宏彦², 崔敏¹, 张聪¹, 任聚杰^{1*}, 籍雪平^{3*}

(1. 河北科技大学理学院化学系, 河北石家庄 050018; 2. 河北工业职业技术学院, 河北石家庄 050091;
3. 河北医科大学药学院, 河北石家庄 050017)

摘要: 本文构建了基于取代型多酸与还原氧化石墨烯(RGO)复合材料的多巴胺电化学传感器. 首先, 通过水热法合成了十一钨镍杂多钨硅酸盐 $K_2H_2SiW_{11}NiO_{39} \cdot xH_2O$ ($SiW_{11}Ni$), 利用 Hummers 法与化学还原法合成了还原氧化石墨烯. 并使用 SEM、XRD 与 FTIR 等测试方法对材料进行了表征. 将 $SiW_{11}Ni$ 与 RGO 按照一定的比例滴涂在玻碳电极表面, 以便成功构建出传感界面 ($SiW_{11}Ni$ -RGO/GCE). 然后, 采用电化学阻抗法与循环伏安法等方法研究了传感界面的电化学性质. 优化实验条件后, 利用该传感器通过循环伏安法对多巴胺进行定量检测, 并且氧化过程展现出较为良好的性能. 其检出限为 $3.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$), 灵敏度为 $9.71 \mu\text{A} \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$, 线性范围为 $10 \sim 80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 同时, 所制备的传感器表现出良好的稳定性与抗干扰能力. 该传感器修饰过程简单、成本低、电化学性能良好, 为多酸在化学传感领域的应用提供新思路.

关键词: 多巴胺; 电化学传感器; 多金属氧酸盐; 还原氧化石墨烯; 循环伏安法

中图分类号: O657; O646

文献标识码: A

多巴胺(Dopamine, DA)是一种重要的神经递质, 在脑内信息传递过程中发挥着至关重要的作用, 如控制动机、情绪、内分泌调节和运动. DA 也是一种激素, 在心血管和中枢神经系统中起着重要作用^[1]. 医学证明, DA 在体内的水平与帕金森病^[2]、阿尔兹海默症^[3]和亨廷顿氏舞蹈病^[4]等疾病有关. 除此之外, DA 还可用作静脉注射药物以刺激交感神经系统, 产生提升血压和加快心率等效果, 常被用于急救过程中^[5]. 因此, 定量检测 DA 浓度是具有一定实际意义的.

目前, 已有多项分析技术可用于测定 DA, 包括高效液相色谱^[6]、液相色谱/串联质谱^[7]、化学发光法^[8]和荧光测定法^[9]. 尽管这些方法具有较高的灵敏度, 但样品制备复杂、设备费用昂贵等. 而电化学技术不仅是一种性能良好的分析手段, 且易于操作, 费用低廉. 同时, 电化学方法具有良好的选择性和灵敏度, 并且便于快速、实时地进行检测^[10-11].

多金属氧酸盐(简称多酸, POMs)是一类由前过渡金属离子(V(IV, V)、Mo(VI)、W(VI)、Nb(V)、Ta(V)、Ti(IV))的含氧酸盐在一定 pH 值下酸化脱

水缩合, 通过氧连接而形成的多金属氧簇化合物, 分为杂多酸和同多酸^[12-13]. 杂多酸是一种很强的布鲁斯酸, 并且具有强的氧化还原性, 在相对温和的条件下杂多酸分子即可进行多电子的氧化还原过程, 可以通过改变杂原子、配原子、和抗衡阳离子等方法来调控其分子组成来改变其催化活性, 来满足催化过程的要求. 其中, Keggin 型多酸阴离子具有可逆的氧化还原性、结构稳定和可接受电子等优越的性能, 在电化学方面的应用引起了广泛关注^[14-16]. Xing 等人^[17]报道的基于 P_2W_{18} 簇、介孔 SnO_2 纳米球和金纳米粒子的三元纳米复合膜自组装的 ITO 电极用于杨梅素的快速检测不仅拓宽了杨梅素的检测范围, 而且缩短了对杨梅素的响应时间. Jiao 等人^[11]报道, 利用 Pd@Pt 合金纳米颗粒和碳纳米管修饰的聚多金属氧酸盐传感器成功地用于 DA 的检测, 该方法显著提高了 DA 的电流响应, 且降低了 DA 的氧化电位. Zhang 等人^[14]制备的基于 Keggin 型多酸与 RGO 层层自组装复合膜的修饰电极可用于对亚硝酸盐的高效灵敏的定量检测, 并可用于矿泉水、牛奶和自来水等复杂环境

下的实际检测。

然而,多数杂多酸的导电性较差,从而影响了电信号的表达,这在一定程度上限制了杂多酸在传感领域的应用。因此,如何保留多酸的催化性质的同时,增强电信号的响应是多酸传感器研究的一个重点。将多酸与其他能使多酸更稳定或者具有更好导电性的功能材料相结合而制备成复合材料可以增强多酸的催化性能。还原氧化石墨烯(RGO)具有二维蜂窝晶格和单原子厚的二维纳米片结构^[18]。鉴于其强导电性^[19]、较大的表面积^[20]、高的热稳定性和化学稳定性^[21],RGO越来越多地被应用于电化学传感领域^[22-23]。

本文采用多酸 SiW_{11}Ni 与还原氧化石墨烯复合材料,Nafion 分散液作为材料的固着剂修饰玻碳电极以探究 DA 在电极界面的氧化还原机理,并定量检测 DA 浓度。

1 实验

1.1 试剂与仪器

DA 购自天津市大茂化学试剂公司;硅酸钠、钨酸钠、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、天然石墨粉均为中国国药试剂有限公司生产;Nafion D-521 分散液购买自阿法埃莎(中国);硝酸钠、氯化钾(KCl)、铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、亚铁氰化钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)均来自天津永大化学试剂公司。所有试剂均为分析纯级别,实验用水均为二次蒸馏水。

CHI730C 电化学工作站(上海辰华仪器公司);BT125D 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);KH200B 超声波清洗器(昆山合丽超声仪器有限公司);PHS-2F pH 计(雷磁-上海仪电科学仪器股份有限公司);D/Max-2500 X 射线衍射仪、IR Prestige-21 型红外光谱仪(日本岛津公司);S-4800 扫描电子显微镜(日本株式会社日立制作所)。

1.2 多酸的合成

取 2.75 g 硅酸钠溶解于 50 mL 蒸馏水中配置成硅酸钠溶液。在 75 mL 沸水中搅拌溶解 50 g 钨酸钠,随后向钨酸钠溶液中滴加 42 mL 的 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸。然后,迅速将上述两种溶液混合。之后,用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸调节 pH 为 5 ~ 6。将混合液加热沸腾 1 h。冷却至室温后过滤。滤液加入 12.5 g 氯化钾,搅拌 20 min。然后过滤得到白色粉末。取 6.4 g 上述产物溶于 30 mL 蒸馏水。在 40°C 条件下持续搅

拌,并滴加 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镍。充分反应 10 min 后过滤。向滤液中加入 2 g 氯化钾。在 5°C 水浴条件下析出晶体^[24],该晶体即为 $\text{K}_2\text{H}_2\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$,并记作 SiW_{11}Ni 。

1.3 还原氧化石墨烯的制备

参考经典 Hummers 法制备氧化石墨烯^[25]。量取 23 mL 浓硫酸于锥形瓶内。取 1 g 天然石墨粉与 0.5 g 硝酸钠混匀后倒入锥形瓶中,磁力搅拌 3 min,使其与浓硫酸充分混合。取 3 g 高锰酸钾平均分为 3 份,逐次加入锥形瓶,随后溶液呈墨绿色。保持冰浴条件磁力搅拌 120 min。水浴升温至 35°C ,再反应 30 min。然后向反应体系中加入 50 mL 蒸馏水,并升温至 98°C 反应 20 min,此时溶液呈棕褐色伴紫红烟雾。最后加入 5 mL 双氧水以终止氧化反应。继续搅拌 30 min 后停止反应,此时溶液呈亮黄色。蒸馏水离心洗涤数次直至 pH 呈中性,且滤液无硫酸根离子。 80°C 烘干即得黑褐色的氧化石墨烯(GO)。

将 20 mg GO 超声分散至 20 mL 蒸馏水中,制成 GO 分散液。取 0.4 g NaBH_4 加入 10 mL 乙醇,将硼氢化钠乙醇溶液缓慢滴加到 GO 溶液中,并剧烈搅拌。将体系置于 100°C 油浴中回流反应 4 h。蒸馏水洗涤数次,真空冷冻干燥,即得到还原氧化石墨烯(RGO)^[26]。

1.4 表征与电化学测试

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试时,采用 16 次扫描,波长范围设置为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。X 射线衍射(XRD)的测试范围是 $2\theta = 1.5^\circ \sim 100^\circ$,扫描速率为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。扫描电子显微镜(SEM)的电子加速电压设为 5 kV,电流为 10 mA。所有电化学测试均采用三电极体系,其中直径为 3 mm 的玻碳电极(GCE)或修饰后的 GCE 为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。电化学阻抗测试(EIS)在含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中进行,频率设定为 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz,振幅为 5 mV,初始电位取为开路电位。循环伏安法(CV)在适宜的电位区间进行扫描,扫描速率一般设置为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。检测 DA 浓度时,在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液(PBS)中进行。

1.5 工作电极的制备

将 GCE 置于乙醇中超声清洗。取出后依次用 1.0、0.3 与 $0.05 \mu\text{m}$ 的 α -氧化铝抛光粉在绒布上进行打磨。将打磨过的 GCE 在含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$K_3[Fe(CN)_6]$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中进行 CV 测试, 氧化还原电位差小于 90 mV 视为电化学性质良好. 裸玻碳电极记作 bare GCE.

将一定量的 RGO、 $SiW_{11}Ni$ 与 $10 \mu\text{L}$ Nafion 分散液加入 1 mL 蒸馏水中配制成 $SiW_{11}Ni$ -RGO 滴涂液, 利用超声波使其分散均匀备用. 取一定量滴涂液均匀且完整地覆盖在 GCE 表面, 在室温下自然晾干备用, 此修饰电极记作 $SiW_{11}Ni$ -RGO/GCE. 作为对照试验, 将只修饰有 RGO 的 GCE 记作 RGO/GCE, 只修饰有 $SiW_{11}Ni$ 的 GCE 记作 $SiW_{11}Ni$ /GCE.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的表征

首先, 对所制备的 GO 与 RGO 进行 FTIR 测试. 图 1A 中的曲线 a 与 b 分别属于 GO 与 RGO. 其中, 曲线 a 上, 3420 、 1738 、 1406 、 1227 与 1053 cm^{-1} 处分别是羟基 (O-H)、羰基 (C=O)、碳羟基 (C-OH)、碳氧碳键 (C-O-C) 与碳氧键 (C-O) 基团的伸缩振动峰, 这些皆是 GO 的典型特征. 经过 $NaBH_4$ 还原后 (曲线 b), 上述含氧基团的伸缩振动峰明显减小, 而 1626 cm^{-1} 处的碳碳双键 (C=C) 的峰并未有明显变化. 以上实验结果说明 RGO 的制备是成功的. 图 1A 曲线 c 所示为 $SiW_{11}Ni$ 的 FTIR 图. 图 1 中, 3435.5 cm^{-1} 处为羟基的吸收峰, 1622.5 cm^{-1} 处为烯醇的吸收峰. 在波长为 $400 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现 4 个典型的 Keggin 型多酸的特征峰 (分别为 1000 、 959 、 903 和 791 cm^{-1}), 这表明材料具有 Keggin 型多酸的基本结构. 图 1B 为 $SiW_{11}Ni$ 的 XRD 谱图, 位于 2θ 为 8.0° 、 19.7° 、 23.6° 、 24.3° 、 28.8° 、 35.1° 、 44.9° 和 48.5° 等处的衍射峰分别对应

于 Keggin 型多酸 $SiW_{11}Ni$ 的特征峰, 进一步说明 $SiW_{11}Ni$ 制备成功^[27]. 将 $SiW_{11}Ni$ -RGO 复合材料的 FTIR 谱图 (曲线 d) 分别满足两种材料的基本特征. 说明两种材料已成功复合在一起, 但并未出现新的伸缩振动峰, 两种材料之间并未发生其他化学反应.

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察了材料的微观形貌与结构, 如图 2 所示. RGO 呈褶皱状片层结构. $SiW_{11}Ni$ 为三角形晶体, 粒径约为 100 nm . 将两者混合后, RGO 与 $SiW_{11}Ni$ 均匀地掺杂在一起形成复合材料, 表明材料制备成功.

2.2 不同电极的电化学表征

首先, 实验利用 CV 法探究了不同修饰电极在含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中的电化学特性, 扫描速率设为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. 如图 3 所示, bare GCE 得到一对对称的氧化还原峰, 符合 $[Fe(CN)_6]^{3/4-}$ 离子对的电化学反应过程. 电极表面修饰 RGO 后, 氧化还原峰电流明显变大, 约为 bare GCE 的 1.2 倍, 且具有较大的充放电电流, 这是由于 RGO 良好的导电性与较大的比表面积, 促进了电子在修饰界面的传递, 并且有效地增大了电极界面的双电层电容. 当仅修饰 $SiW_{11}Ni$ 时, $[Fe(CN)_6]^{3/4-}$ 的氧化还原峰电流明显减小, 这是由于大多数取代型杂多酸的导电性都较差. 将其修饰在电极表面会影响电荷在修饰界面的传递, 从而导致电信号在一定程度上有所衰减. 因此可以利用具有优良导电性的 RGO 与 $SiW_{11}Ni$ 进行复合, 以增强电极界面对电子的传递能力. 在 $SiW_{11}Ni$ 中添加了 RGO 后, 氧化还原峰电流明显

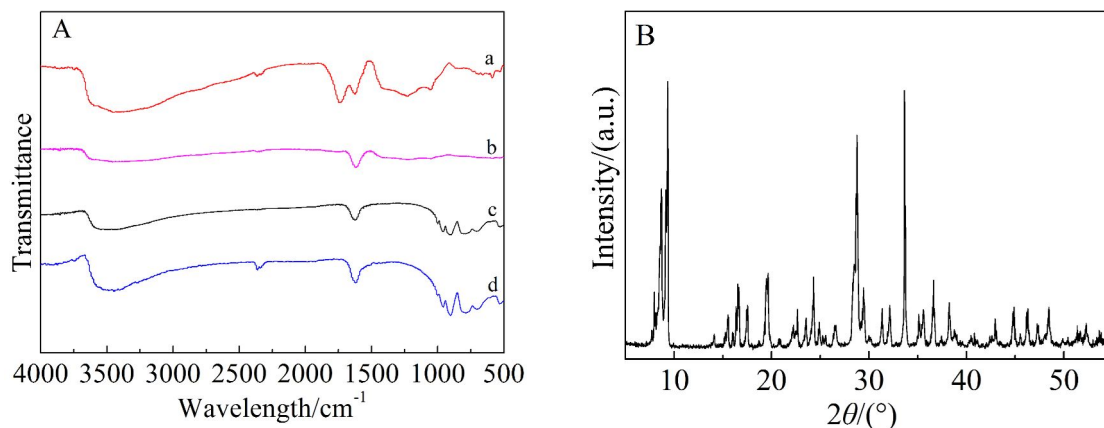


图 1 GO(a)、RGO(b)、 $SiW_{11}Ni$ (c) 与 $SiW_{11}Ni$ -RGO(d) 的 FTIR 图(A) 与 $SiW_{11}Ni$ 的 XRD 图(B)

Fig. 1 (A) FTIR spectra of GO (a), RGO (b), $SiW_{11}Ni$ (c) and $SiW_{11}Ni$ -RGO (d); (B) XRD pattern of $SiW_{11}Ni$

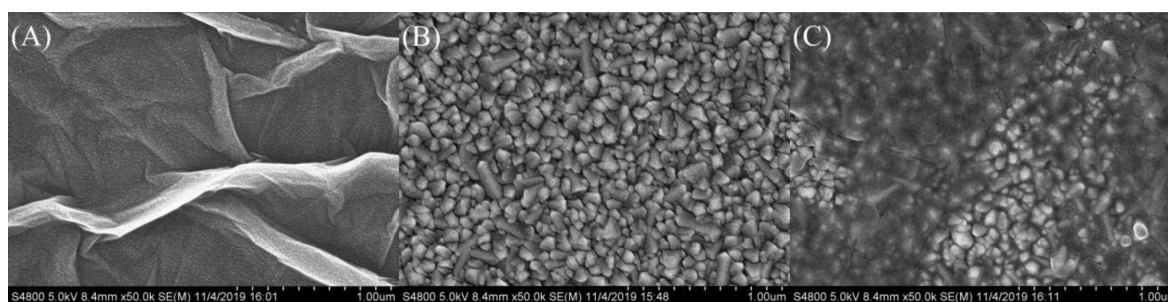
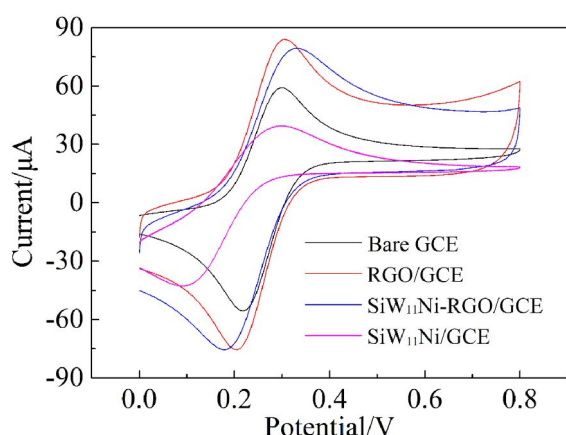
图 2 RGO(A)、SiW₁₁Ni(B)与 SiW₁₁Ni-RGO(C)的 SEM 图像Fig. 2 SEM images of RGO (A), SiW₁₁Ni (B) and SiW₁₁Ni-RGO (C)

图 3 不同修饰电极在铁氰化钾溶液中的 CV 图

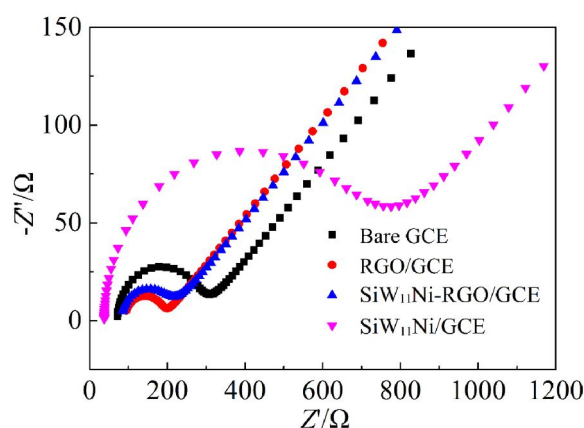
Fig. 3 Cyclic voltammetric (CV) curves (Scan rate, 0.1 V·s⁻¹) of bare GCE, RGO/GCE, SiW₁₁Ni/GCE and SiW₁₁Ni-RGO/GCE in 0.1 mol·L⁻¹ KCl solution containing 5 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆]

图 4 不同修饰电极的交流阻抗图

Fig. 4 Nyquist plots (Amplitude, ±5 mV; Frequency, from 0.1 Hz to 10 kHz) of different modified electrodes in 0.1 mol·L⁻¹ KCl solution containing 5 mmol·L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4-}

增大,说明 SiW₁₁Ni 与 RGO 同时修饰到了玻碳电极表面^[28],且 RGO 的添加达到了预期的目的。

作者又采用了 EIS 研究了工作电极界面的电子转移动力学过程。对于电子转移动力学研究来说,电荷转移电阻 R_{ct} 就等于高频区半圆的直径^[29]。由图 4 可知, bare GCE、RGO/GCE、SiW₁₁Ni/GCE 与 SiW₁₁Ni-RGO/GCE 的阻抗值 R_{ct} 分别为 208 Ω、86 Ω、732 Ω 与 102 Ω。玻碳电极表面仅修饰 RGO 时,电极界面的阻抗值明显减小;仅修饰 SiW₁₁Ni 时,电极界面的阻抗值最大。将 RGO 添加到 SiW₁₁Ni 中后,电极界面的阻抗值明显减小。这一现象与先前的 CV 法表现出同样的规律。证明 RGO 的添加增强了修饰界面的导电性,增大了修饰界面的电化学活性面积,表明 SiW₁₁Ni-RGO 复合材料成功地修饰到了 GCE 表面。

2.3 不同电极对多巴胺的电化学响应

利用 CV 法研究了不同修饰电极对 DA 的电化学行为。在含有 40 μmol·L⁻¹ DA 的 PBS (pH = 7.5) 中以不同修饰电极为工作电极进行 CV 测试,扫描速率设为 0.1 V·s⁻¹,结果如图 5 所示。bare GCE 对 DA 有微弱的响应。SiW₁₁Ni 的修饰使得 DA 的电化学响应有所增强,出现了一对较弱的 DA 的氧化还原峰。在修饰 RGO 后,在 0.15 V 附近出现了一对明显的氧化还原峰,这表明 RGO 有效地增强了电信号的传递与表达。修饰了 SiW₁₁Ni-RGO 复合材料后,此处的氧化还原峰电流进一步增大,说明复合材料对 DA 有更强的催化活性或是增多了 DA 在电极上的反应活性位点。

在 PBS (pH = 7.5) 中添加不同浓度的 DA (0、20、35、80 μmol·L⁻¹) 进行 CV 测试,发现氧化还原

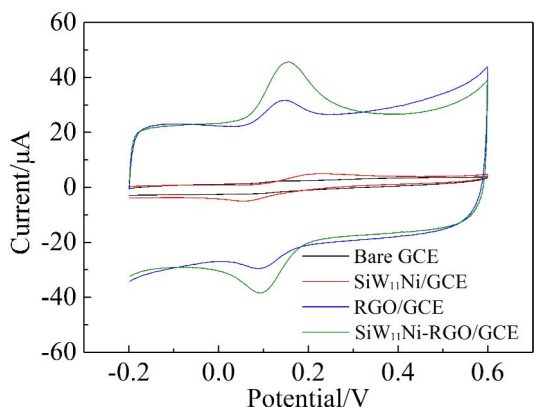


图 5 不同修饰电极在 DA 溶液中的循环伏安图
Fig. 5 CV curves of different modified electrodes for 40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DA at $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH = 7.5)

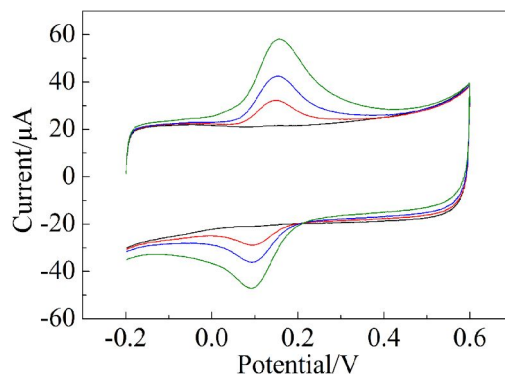


图 6 SiW₁₁Ni-RGO/GCE 在不同浓度 DA 溶液中测得的 CV 图
Fig. 6 CV curves of SiW₁₁Ni-RGO/GCE for different concentrations of DA (0, 20, 35, 80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH = 7.5)

峰电流随着 DA 浓度的增加而增大(如图 6 所示), 这为 SiW₁₁Ni-RGO/GCE 利用 CV 法检测 DA 浓度提供了可能.

2.4 实验参数的优化与反应机理的探究

不同的实验条件会影响 SiW₁₁Ni-RGO/GCE 检测 DA 浓度的性能. 因此, 实验探究了复合材料比例、修饰材料滴涂量、体系 pH 值与 CV 扫描速率等关键参数对实验结果的影响, 以获得最佳的反应条件或者探究 DA 在修饰电极上的氧化还原反应机理.

复合材料中 RGO 与 SiW₁₁Ni 的混合比例对 DA 的电化学响应是有较大影响的. 考察了复合材料中 RGO 与 SiW₁₁Ni 不同比例与 DA 氧化还原峰

电流的关系, 如图 7A 所示. 首先实验确定 RGO 的含量为 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 然后通过调节 SiW₁₁Ni 的量来控制两种材料的复合比例. 随着多酸含量的减少, DA 的电流响应变大, 这可能是因为过量的导电性差的多酸修饰在电极表面阻碍了电子的传递, 影响了氧化还原过程的电信号的表达. 但是随着多酸含量进一步的减少, DA 的电流响应反而变小, 这可能是因为随着多酸的减少, 用于催化反应的活性位点减少, 反而不利于 DA 在电极表面上进行氧化还原反应. 所以最终确定最佳的 RGO 与 SiW₁₁Ni 的质量比是 1:1.

修饰电极上 SiW₁₁Ni-RGO 复合材料的滴涂量对 DA 响应电流的影响较大. 考察了修饰电极上

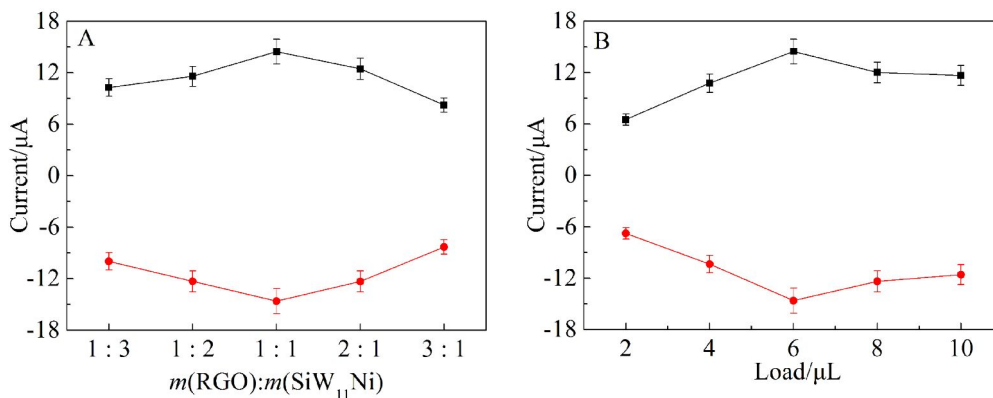


图 7 (A)修饰材料中 RGO 与 SiW₁₁Ni 的含量比例对 DA 氧化还原峰电流的影响;(B)复合材料修饰量对 DA 氧化还原峰电流的影响
Fig. 7 Effects of (A) molar ratio in RGO:SiW₁₁Ni and (B) the load of SiW₁₁Ni-RGO on peak currents for redox reaction of DA

SiW₁₁Ni-RGO 复合材料滴涂量与 DA 氧化还原峰电流的关系,结果如图 7B 所示.滴涂量过小时,由于电极表面催化剂含量过小,DA 的电化学信号较小;当滴涂量过大时,电极表面形成的 SiW₁₁Ni-RGO 复合材料薄膜过厚,反而阻碍了电子传递,降低了 DA 的峰电流.因此,最终确定 SiW₁₁Ni-RGO 复合材料最佳滴涂量为 6 μL.

在含有 30 μmol·L⁻¹ DA 的不同 pH 的 PBS 中进行 CV 测试.如图 8A 所示,随着 pH 值的降低,DA 的氧化还原峰逐渐由 0.1 V 左右正向移动至 0.25 V 左右,经计算,偏移量为 58.5 mV·pH⁻¹.这与理论值 59.2 mV·pH⁻¹ 较为接近,这是由于氢离子与参与反应的电子数量相等造成的^[30].由图 8B 可以看出,在 pH 值为 7.5 时,氧化峰与还原峰分别达到了最大值.所以实验选取 pH = 7.5 为最佳反应条

件.本文中其它实验均选用 pH = 7.5.

改变 CV 中的扫描速率可探究物质在电极界面的反应动力学机理.在含有 40 μmol·L⁻¹ DA 的 PBS 中进行 CV 测试,设置扫描速率从 0.05 ~ 1 V·s⁻¹ 得到图 9A.从图中可以发现,随着扫描速率的增大,DA 的氧化还原峰也逐渐变大.关于扫描速率与氧化还原峰电流值作图得图 9B,发现氧化还原峰电流正比于扫描速率的一次方.其中,扫描速率在 0.05 ~ 1 V·s⁻¹ 之间时,氧化峰电流符合: $i_{pa}/\mu A = 75.0 v/(V \cdot s^{-1}) + 15.9(R^2 = 0.989)$;还原峰电流符合: $i_{pc}/\mu A = -120 v/(V \cdot s^{-1}) - 10.2(R^2 = 0.976)$.由此可以证明,DA 在 SiW₁₁Ni-RGO/GCE 界面上的氧化还原反应符合吸附控制反应的特征^[31].并且,氧化过程与还原过程中两段方程的斜率差距较大,这是由于 DA 的氧化还原过程属于准可逆过程,并不属

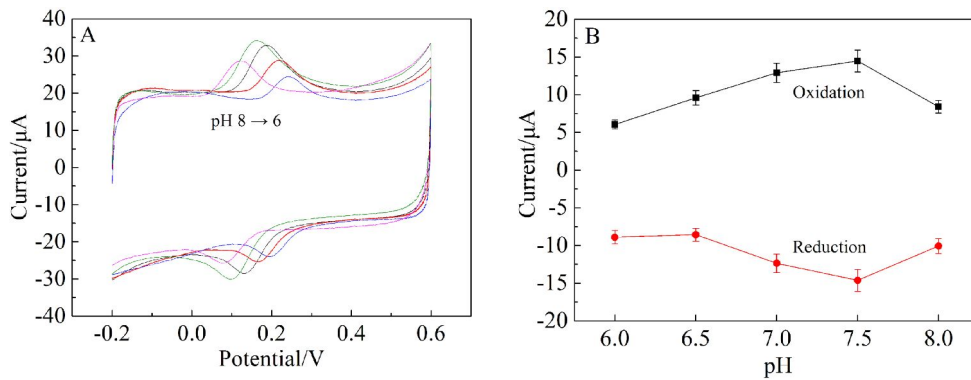


图 8 (A) SiW₁₁Ni-RGO/GCE 在不同 pH 的 DA 溶液中的循环伏安图;(B) 氧化还原峰电流与 pH 值关系图
Fig. 8 (A) CV curves of SiW₁₁Ni-RGO/GCE for 30 μmol·L⁻¹ DA at 0.1 V·s⁻¹ scan rate in pH of 8.0 to 6.0; (B) Effect of solution pH on peak currents for redox reaction of DA

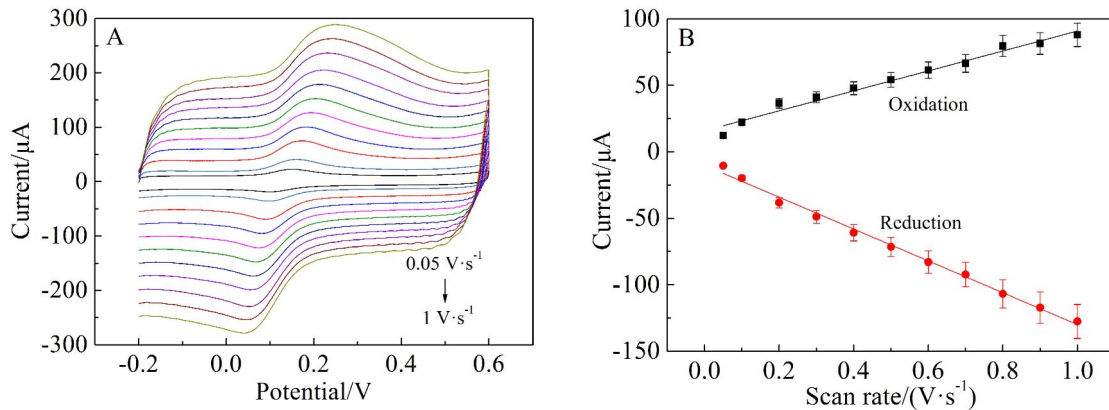


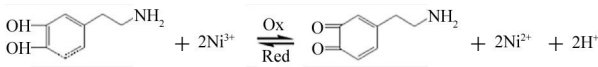
图 9 (A) SiW₁₁Ni-RGO/GCE 在 DA 溶液中以不同扫描速率测试的循环伏安图;(B) 氧化还原峰电流与扫描速率关系图
Fig. 9 (A) CV curves of SiW₁₁Ni-RGO/GCE for 40 μmol·L⁻¹ DA in 0.1 mol·L⁻¹ PBS (pH = 7.5) at different scan rates: from 0.05 to 1 V·s⁻¹; (B) the calibration plots of redox peak current versus scan rate

于完全可逆过程。

吸附控制反应的转移电子数可以通过拉维龙理论(Laviron's theory)经 CV 曲线计算得出^[32]:

$$i_p = \frac{nFQv}{4RT}(Q = nFA\Gamma^*)$$

式中, v 为扫描速率; Q 为相应扫速下的峰电流面积; F 为法拉第常数; Q 为响应扫速下的峰电流面积; v 为扫描速率; R 为理想气体常数; T 为室温; Γ^* 为饱和吸附量. 转移电子数(n)计算得 2. 通过前文对 pH 的优化可知, 参与反应的氢离子数与电子数相等. 所以该反应是一个两质子两电子的吸附控制反应. 其反应式推测为:



2.5 多巴胺的定量检测

基于以上探究, 可以尝试对 DA 的浓度进行定

量检测. 如图 10 所示, 向 PBS(pH = 7.5) 中添加不同浓度的 DA 进行 CV 测试发现, 随着 DA 浓度的增大, 氧化还原峰电流均增大, 且呈一定函数关系. DA 浓度在 10 ~ 48 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, 氧化峰电流符合: $i_{pa}/\mu\text{A} = 0.686c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) - 5.13(R^2 = 0.994)$; 还原峰电流符合: $i_{pc}/\mu\text{A} = -0.567c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) + 3.39(R^2 = 0.998)$. DA 浓度在 48 ~ 80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, 氧化峰电流符合: $i_{pa}/\mu\text{A} = 0.103c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) + 22.2(R^2 = 0.992)$; 还原峰电流符合: $i_{pc}/\mu\text{A} = -0.154c/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) - 15.6(R^2 = 0.997)$. 其中, 氧化反应与还原反应的灵敏度分别为 $9.71 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$ 与 $8.03 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$. 相较之下, 氧化反应的灵敏度较大, 所以选择氧化峰电流绘制工作曲线. 经计算, 检出限为 $3.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(S/N = 3)$. 与其他电化学法检测 DA 的方法相比(见表 1), 该传感器具有较宽的检测范围与较高的灵敏度.

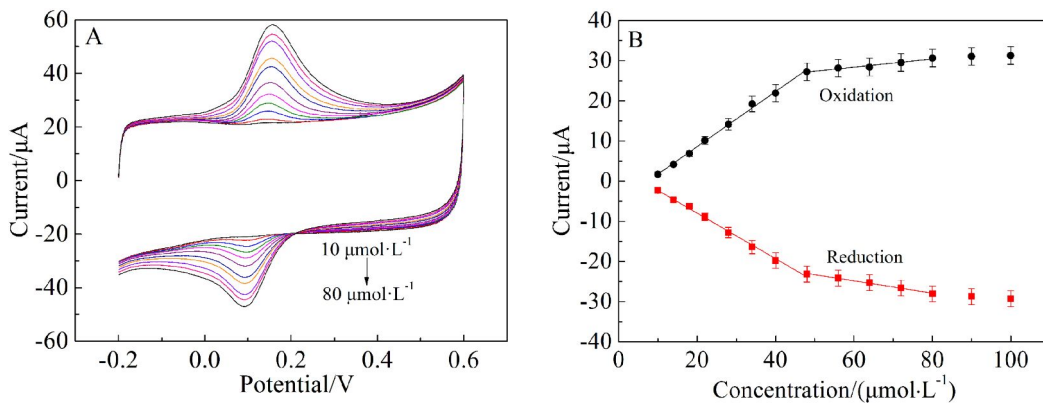


图 10 (A) SiW₁₁Ni-RGO/GCE 在含有不同浓度 DA 溶液中的循环伏安图; (B) 氧化还原峰电流与 DA 浓度关系图
Fig. 10 (A) CV curves of SiW₁₁Ni-RGO/GCE for different concentrations of DA (10 ~ 80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH = 7.5); (B) the calibration plots of redox peak current versus DA concentration

表 1 不同电化学传感器检测 DA 的对比
Tab. 1 Comparison of DA detection with different electrochemical sensors

Electrode	Detection range/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Sensitivity	Ref.
ERGO/GCE	0.5~60	0.5	$0.482 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$	[33]
pHQ/AuNPs/NF	0.1~10	0.0419	$6.663 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$	[34]
rGO-Co ₃ O ₄ /GCE	1~30	0.277	$0.389 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$	[35]
BDD-NEAs	0.1~20	0.1	$0.0597 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$	[36]
GO/GCE	1~15	0.27	$0.5545 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$	[37]
Co[PW ₁₂ O ₃₈] \cdot 5H ₂ O/CPE	8~30	5.4	$0.039 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$	[38]
SiW ₁₁ Ni-RGO/GCE	10~80	3.2	$9.71 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$	This work

2.6 抗干扰测试与稳定性研究

除了检测范围、灵敏度和检出限外,抗干扰能力也是衡量传感器性能的重要指标.实验选择了几种经常在环境中共存或是结构相似的有机物与无机盐,如抗坏血酸、尿素、葡萄糖与邻苯二酚,以及氯化铁、氯化钙等.以氧化过程为例,首先测得含有 $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DA 的 PBS ($\text{pH} = 7.5$) 的氧化峰电流(1号). 随后再测得含有 $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DA 与等浓度干扰物的 PBS ($\text{pH} = 7.5$) 的氧化峰电流(2号: DA 与抗坏血酸; 3号: DA 与尿素; 4号: DA 与葡萄糖; 5号: DA 与邻苯二酚; 6号: DA 与氯化铁; 7号: DA 与氯化钙). 结果如图 11 所示,添加干扰物与未添加干扰物的氧化峰电流响应相差不大,说明 $\text{SiW}_{11}\text{Ni-RGO/GCE}$ 在检测 DA 时具有良好的抗干扰能力.

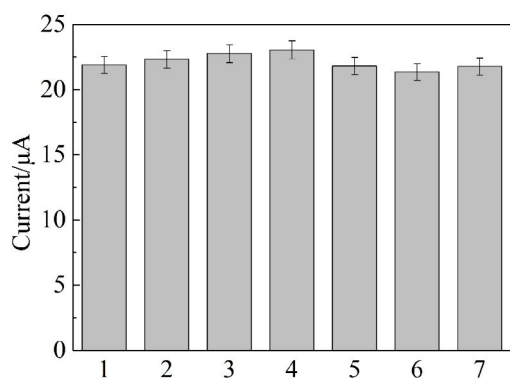


图 11 几种干扰物质对修饰电极检测 DA 浓度的影响

Fig. 11 Effect of substances that often coexist with equal amounts of DA on detection of DA by $\text{SiW}_{11}\text{Ni-RGO/GCE}$

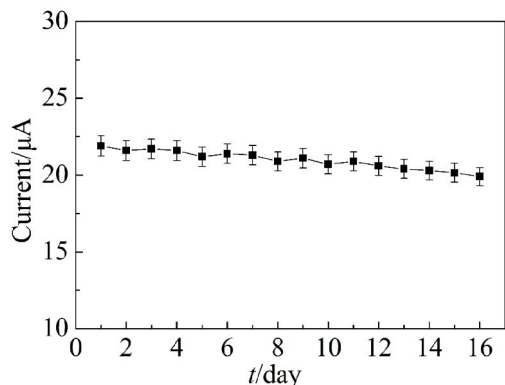


图 12 修饰电极在 15 日内的稳定性研究

Fig. 12 Stability performance of the modified electrode ($\text{SiW}_{11}\text{Ni-RGO/GCE}$) within 15 days

同时,修饰电极的稳定性也是其重要性能参数.将 3 支修饰电极保存在 4°C 的冰箱中.每日在含有 $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DA 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS ($\text{pH} = 7.5$) 中对其进行 CV 测试.以氧化过程为例,连续进行 15 日测试.如图 12 所示,15 日内的氧化峰电流响应均在第一日的 92% 以上,这表明修饰电极的稳定性良好.

3 结论

本研究成功地构建了基于取代型多酸与 RGO 复合材料的多巴胺电化学传感器,且传感器充分利用了具有强导电性与大比表面积的 RGO 和具有金属催化活性的取代型杂多酸之间的协同作用.通过电化学实验证明,该传感器检测 DA 的检测范围为 $10 \sim 80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,灵敏度为 $9.71 \mu\text{A}\cdot(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$ 与检出限为 $3.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$).同时,还具有较强的抗干扰能力.因此,该传感器在检测多巴胺领域有一定应用前景,为对实际样品进行检测奠定基础,为多酸在传感器领域的应用开拓应用空间.

参考文献(References):

- [1] Jennings K A. A comparison of the subsecond dynamics of neurotransmission of dopamine and serotonin[J]. ACS Chemical Neuroscience, 2013, 4(5): 704-714.
- [2] Biosa A, Arduini I, Soriano M E, et al. Dopamine oxidation products as mitochondrial endotoxins, a potential molecular mechanism for preferential neurodegeneration in Parkinson's disease[J]. ACS Chemical Neuroscience, 2018, 9(11): 2849-2858.
- [3] Nam E, Derrick J S, Lee S, et al. Regulatory activities of dopamine and its derivatives toward metal-free and metal-induced amyloid- β aggregation, oxidative stress, and inflammation in Alzheimer's disease[J]. ACS Chemical Neuroscience, 2018, 9(11): 2655-2666.
- [4] Clark L F, Kodadek T. The immune system and neuroinflammation as potential sources of blood-based biomarkers for Alzheimer's disease, Parkinson's disease, and Huntington's disease[J]. ACS Chemical Neuroscience, 2016, 7(5): 520-527.
- [5] Yorgason J T, Jones S R, España R A. Low and high affinity dopamine transporter inhibitors block dopamine uptake within 5 sec of intravenous injection[J]. Neuroscience, 2011, 182: 125-132.
- [6] Verlinden H. Dopamine signalling in locusts and other insects[J]. Insect Biochemistry and Molecular Biology, 2018, 97: 40-52.
- [7] Lakkappa N, Krishnamurthy P T, Yamjala K, et al. Evalu-

- ation of antiparkinson activity of PTUPB by measuring dopamine and its metabolites in *Drosophila melanogaster*: LC-MS/MS method development[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, 149: 457-464.
- [8] Sun Y L, Lin Y N, Ding C F, et al. An ultrasensitive and ultrasensitive chemiluminescence aptasensor for dopamine detection based on aptamers modified magnetic mesoporous silica@graphite oxide polymers[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257: 312-323.
- [9] De Benedetto G E, Fico D, Pennetta A, et al. A rapid and simple method for the determination of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, norepinephrine, dopamine, and serotonin in mouse brain homogenate by HPLC with fluorimetric detection[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2014, 98: 266-270.
- [10] Diab N, Morales D M, Andronescu C, et al. A sensitive and selective graphene/cobalt tetrasulfonated phthalocyanine sensor for detection of dopamine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 285: 17-23.
- [11] Jiao J, Zuo J W, Pang H J, et al. A dopamine electrochemical sensor based on Pd-Pt alloy nanoparticles decorated polyoxometalate and multiwalled carbon nanotubes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 827: 103-111.
- [12] Müller A, Peters F, Pope M T, et al. Polyoxometalates: Very large clusters nanoscale magnets[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(1): 239-272.
- [13] Teng D(滕达), Wang Q(王庆), Li N(李娜), et al. Synthesis and electrochemical properties of supramolecular compounds based on POMs[J]. *Journal of Molecular Science(分子科学学报)*, 2019, 35(2): 148-154.
- [14] Zhang L, Li S B, Zhang Z F, et al. Facile fabrication of reduced graphene oxide and Keggin-type polyoxometalates nanocomposite film for high performance electrocatalytic oxidation of nitrite[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 807: 97-103.
- [15] Zhu D, Guo D X, Zhang L L, et al. Non-enzymatic xanthine sensor of heteropolyacids doped ferrocene and reduced graphene oxide via one-step electrodeposition combined with layer-by-layer self-assembly technology [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 281: 893-904.
- [16] Ensafi A A, Gorgabi-Khorzoughi M, Rezaei B, et al. Electrochemical behavior of polyoxometalates decorated on poly diallyl dimethyl ammonium chloride-MWCNTs: A highly selective electrochemical sensor for determination of guanine and adenine[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 56-64.
- [17] Xing R M, Tong L Y, Zhao X Y, et al. Rapid and sensitive electrochemical detection of myricetin based on polyoxometalates/SnO₂/gold nanoparticles ternary nanocomposite film electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 283: 35-41.
- [18] Pang Y H, Zhang Y, Sun X L, et al. Synergistical accumulation for electrochemical sensing of 1-hydroxypyrene on electroreduced graphene oxide electrode[J]. *Talanta*, 2019, 192: 387-394.
- [19] Zhang X, Wu L, Zhou J W, et al. A new ratiometric electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A based on poly-β-cyclodextrin/electroreduced graphene modified glassy carbon electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 742: 97-103.
- [20] Gao W, Tjiu W W, Wei J, et al. Highly sensitive nonenzymatic glucose and H₂O₂ sensor based on Ni(OH)₂/electroreduced graphene oxide-Multiwalled carbon nanotube film modified glass carbon electrode[J]. *Talanta*, 2014, 120: 484-490.
- [21] Liu Y, Huang Z, Xie Q J, et al. Electrodeposition of electroreduced graphene oxide-Au nanoparticles composite film at glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(III)[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 894-901.
- [22] Prashanth S N, Teradal N L, Seetharamappa J, et al. Fabrication of electroreduced graphene oxide - bentonite sodium composite modified electrode and its sensing application for linezolid[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 49-56.
- [23] Li Z, Huang Y, Chen L, et al. Amperometric biosensor for NADH and ethanol based on electroreduced graphene oxide-polythionine nanocomposite film[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 181: 280-287.
- [24] Ma R H(马荣华), Liu C T(刘春涛), Qu L Y(瞿伦玉). Synthesis, characterization and electrochemical behavior of iron substituted tungstosilicates positional isomer[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2001, 17(1): 143-148.
- [25] Albers R F, Bini R A, Souza J B, et al. A general one-pot synthetic strategy to reduced graphene oxide (rGO) and rGO-nanoparticle hybrid materials[J]. *Carbon*, 2019, 143: 73-84.
- [26] Sun J H, Bai S L, Tian Y, et al. Hybridization of ZnSnO₃ and rGO for improvement of formaldehyde sensing properties[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257: 29-36.
- [27] Ma R H(马荣华), Han Z Q(韩泽群). Preparation and adsorption properties of β₃-SiW₁₁Ni/GO composites for methylene blue[J]. *Chemical Reagents(化学试剂)*, 2018, 40(3): 203-206.

- [28] Zhao H Y, Ji X P, Wang B B, et al. An ultra-sensitive acetylcholinesterase biosensor based on reduced graphene oxide-Au nanoparticles- β -cyclodextrin/Prussian blue-chitosan nanocomposites for organophosphorus pesticides detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 65: 23-30.
- [29] Zhang Z X, Wang X L, Yang X R. A sensitive choline biosensor using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as peroxidase mimics[J]. *Analyst*, 2011, 136(23): 4960-4965.
- [30] Yan X Y, Gu Y, Li C, et al. Synergetic catalysis based on the proline tailed metalloporphyrin with graphene sheet as efficient mimetic enzyme for ultrasensitive electrochemical detection of dopamine[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 77: 1032-1038.
- [31] Jin H, Zhao C Q, Gui R J, et al. Reduced graphene oxide/nile blue/gold nanoparticles complex-modified glassy carbon electrode used as a sensitive and label-free aptasensor for ratiometric electrochemical sensing of dopamine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1025: 154-162.
- [32] Wang J, Li Y M, Wu S F, et al. Study on the electrochemical properties of Salvianic acid a sodium and its analytical application[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2012, 59(8): 947-952.
- [33] Yang L, Liu D, Huang J S, et al. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193: 166-172.
- [34] Li X Y, Lu X J, Kan X W. 3D electrochemical sensor based on poly(hydroquinone)/gold nanoparticles/nickel foam for dopamine sensitive detection[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 799: 451-458.
- [35] Numan A, Shahid M M, Omar F S, et al. Facile fabrication of cobalt oxide nanograin-decorated reduced graphene oxide composite as ultrasensitive platform for dopamine detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 238: 1043-1051.
- [36] Dincer C, Ktaich R, Laubender E, et al. Nanocrystalline boron-doped diamond nanoelectrode arrays for ultrasensitive dopamine detection[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 185: 101-106.
- [37] Gao F, Cai X L, Wang X, et al. Highly sensitive and selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at graphene oxide modified electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 186: 380-387.
- [38] Dong P F(董鹏飞), Li N(李娜), Zhao H Y(赵海燕). Synthesis of Keggin polyoxometalates modified carbon paste electrode as a sensor for dopamine detection[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2018, 24(5): 555-562.

Electrochemical Determination of Dopamine Based on Metal-Substituted Polyoxometalates Composites

XING Yi-fei¹, LI Na¹, WEN Xiao-fang¹, HAN Hong-yan², CUI Min¹,
ZHANG Cong¹, REN Ju-jie^{1*}, JI Xue-ping^{3*}

(1. Department of Chemistry, School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 2. Department of Construction Engineering, Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, Hebei, China; 3. School of Pharmacy, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, Hebei, China)

Abstract: In this report, a dopamine electrochemical sensor based on metal-substituted polyoxometalates and reduced graphene oxide (RGO) composite was successfully constructed. The $\text{K}_2\text{H}_2\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (SiW_{11}Ni) was synthesized by hydrothermal method, while the RGO was prepared by Hummers' method and chemical reduction method. The above-mentioned materials were characterized by SEM, FTIR and XRD. The as-synthesized SiW_{11}Ni and RGO composites were modified on the surface of glassy carbon electrode (GCE) by drop coating method, and the sensing interface (SiW_{11}Ni -RGO/GCE) was successfully constructed. The electrochemical properties of the sensing interface were studied by electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. After optimizing the experimental conditions, dopamine could be quantitatively detected by cyclic voltammetry with good performance. The limit of detection was $3.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$), the sensitivity was $9.71 \mu\text{A} \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$, and the linear range was 10 to $80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: dopamine; electrochemical sensor; polyoxometalates; reduced graphene oxide; cyclic voltammetry