

2007-05-28

Determination of Ddopamine and Ascorbate on Gold Nanoparticle and 4,4-bis (methanethiol) biphenyl (MTP) Self-assembled Monolayer Modified Gold Electrode

Hai-yan WANG

Peng LIU

Ye WANG

Bao-kang JIN

Recommended Citation

Hai-yan WANG, Peng LIU, Ye WANG, Bao-kang JIN. Determination of Ddopamine and Ascorbate on Gold Nanoparticle and 4,4-bis (methanethiol) biphenyl (MTP) Self-assembled Monolayer Modified Gold Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(2): 127-131.

DOI: 10.61558/2993-074X.1793

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss2/3>

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.

纳米金双巯基修饰金电极差分脉冲伏安法 测定多巴胺和抗坏血酸

汪海燕^{1,2}, 柳鹏¹, 王晔¹, 金葆康^{1*}

(1. 安徽大学化学化工学院, 安徽合肥 230039; 2. 巢湖学院化学系, 安徽巢湖 230038)

摘要: 在裸金电极上自组装4,4-二甲基联苯硫醇(MTP)膜(MTP/Au SAMs),再电还原氯金酸溶液修饰纳米金,得纳米金双巯基修饰金电极(NG/MTP/Au)。研究了多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA)在NG/MTP/Au上的电化学行为,发现该修饰电极对DA、AA的氧化具有良好的电催化作用,多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA)的氧化峰电位差达到155 mV,可以实现对此二组分混合溶液的选择性测定。差分脉冲法测得的峰电流与DA、AA浓度分别在 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系,检测限(3σ)分别为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,相关系数0.998。

关键词: 多巴胺; 抗坏血酸; 4,4-二甲基联苯硫醇; 纳米金; 差分脉冲法

中图分类号: O 646; O 643.36

文献标识码: A

多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA)等生物小分子的检测分析是目前生命科学前沿研究最热门的课题之一^[1-3]。但在固体电极上,DA和AA的过电位都相对较高,电极反应缓慢,且反应分子或反应产物易吸附在电极表面,导致电极钝化,灵敏度低。同时又因两者在人和体液中共存,氧化电位很接近,相关的含量测定产生相互干扰,因此建立一种选择性测定多巴胺和抗坏血酸的高灵敏度的分析方法十分重要。

纳米金具有较大的比表面积和良好的电化学性能已被广泛应用于电化学传感器和生物传感器的设计、制作^[4-9]。硫醇官能团则可借助其S原子与Au表面的强烈作用形成Au—S键(约170 kJ/mol),并构建致密、高度有序、并且很稳定的单层膜^[6],从而使电化学背景电流大大减小。作者前文^[10]利用双组分巯基化合物自组装制备纳米金密度可控的修饰电极。实验表明,该纳米金颗粒能够有效的传递电子,且可通过控制纳米金在电极上的表面密度来调控界面电子转移。本文研究了在金电极表面自组装刚性双巯基化合物(MTP),然后

再于(MTP/Au表面)修饰纳米金,制成NG/MTP/Au修饰电极。使用刚性双巯基分子的优点是该分子的两个巯基不会同时吸附在裸金电极表面,避免了一般的长链烷基双硫醇可能由于分子内的两个巯基同时吸附在金电极上而形成环状结构。制得的NG/MTP/Au修饰电极对DA和AA有显著的电催化氧化作用,差分脉冲法(DPV)显示两者的峰电位差大于155mV,从而可以实现这两种组分混合溶液的选择性测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

M283 电化学系统(PARC, EG&G, USA), AJ-IIIa 原子力显微镜(AFM, 上海爱建纳米科技公司); HAuCl₄ (上海试剂厂); 4,4-二甲基联苯硫醇(MTP, 实验室合成); 盐酸多巴胺(DA·HCl, Sigma); 抗坏血酸(AA, 上海试剂厂); DA和AA溶液均用先经氮气除氧20 min的磷酸缓冲溶液配制。其余试剂为分析纯,实验用水为二次石英重蒸水。电化学测试采用三电极体系:工作电极为金电极

($\varnothing = 2 \text{ mm}$, 上海辰华) 或纳米金修饰电极, 铂丝为对电极, Ag/AgCl ($3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$) 为参比电极, 文内所给电位均相对于参比电极. 室温下实验.

1.2 纳米金修饰电极的制备

按文献 [7] 处理好 Au 盘电极, 置于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ MTP 的乙醇溶液中, 自组装 24 h 取出. 依次用无水乙醇、二次水冲净. 然后悬于以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 为支持电解质的 2 mg/mL 氯金酸 (HAuCl_4) 溶液中, 于 -200 mV 下电还原^[11] 2 min, 经二次水反复冲洗后, 即得纳米金修饰电极 (NG/MTP/Au). 计时安培法测定表明, 上述 NG/MTP/Au 电极的界面电容随电还原时间的延长呈先增大而后减小趋势, 其中以电还原 120 s 界面电容最大, 且在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液中伏安电流也最大, 故本实验将该电极修饰时间定为 2 min.

2 结果与讨论

2.1 纳米金修饰电极的表征

图 1 分别示出裸 Au, MTP/Au 和 NG/MTP/Au 电极在 PBS 溶液中的循环伏安曲线. 如图, MTP/Au 电极不显示任何氧化还原峰, 而 NG/MTP/Au 电极的氧化还原峰电流则比裸金电极的大许多. 这是因为 MTP 在金电极表面形成了致密的单分子层, 阻碍了金的氧化还原^[12], 而经纳米金修饰后的 NG/MTP/Au 电极, 其氧化还原电流显著之增大乃因电极表面有纳米金吸附. 从图 2 (A) MTP/Au 和 (B) NG/MTP/Au 膜的原子力显微形貌照片即可看出, MTP/Au 经电化学方法修饰后, 已将纳米金沉积在它的表面, 这是循环伏安测试结果之最直

接佐证.

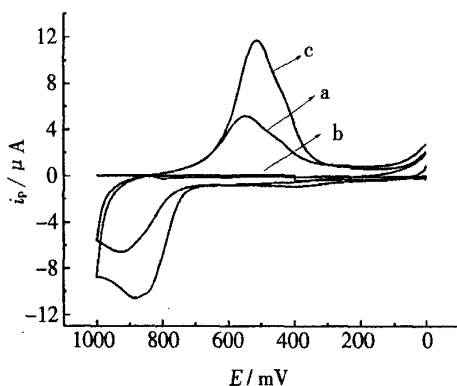


图 1 裸 Au(a), MTP/Au(b), NG/MTP/Au (c) 电极在 PBS (pH7.0) 中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic Voltammograms of the bare Au (a), MTP/Au (b), and NG/MTP/Au (c) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH7.0)

2.2 DA、AA 在 NG/MTP/Au 电极上的电化学反应

图 3 分别给出 DA (A) 或 AA (B) 在磷酸缓冲液 (pH 7.0) 中于裸 Au 电极 (a) 和 NG/MTP/Au 电极 (b) 上的循环伏安曲线, 扫速 50 mV/s . 实验表明, 对 MTP/Au 电极, DA、AA 均无电化学响应 (图略). 但使用 NG/MTP/Au 电极, DA 氧化峰电位 (192 mV) 已比裸 Au 电极的负移了 42 mV , ΔE_p 减小 55 mV , 同时峰电流显著增加, 可逆性变好. 而 AA 的氧化峰电位则由 422 mV 负移至 37 mV , 与 DA 的氧化峰电位比较, 两者相差已达 155 mV , 据此即可实现该两种组分的同时测定.

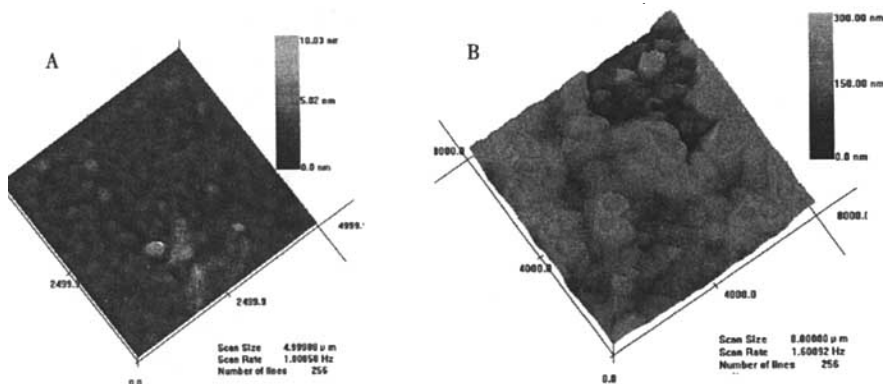


图 2 MTP/Au(A) 和 NG/MTP/Au(B) 的原子力显微镜形貌照片

Fig. 2 AFM images of the MTP/Au (A) and NG/MTP/Au (B)

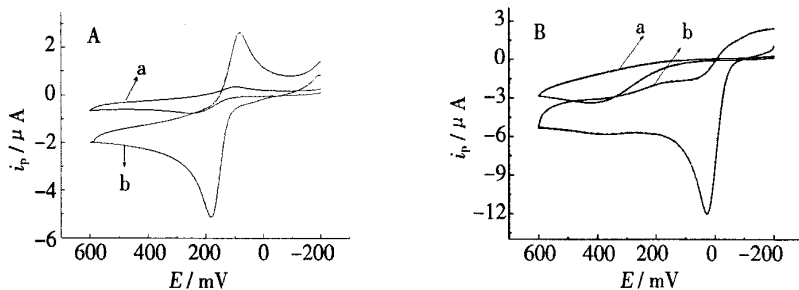


图3 含有 $100 \mu\text{mol/L}$ DA (A) 或 $100 \mu\text{mol/L}$ AA (B) 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液 (pH 7.0) 于 (a) 裸 Au 和 (b) NG/MTP/Au 电极上的循环伏安曲线
扫速: 50 mV/s

Fig. 3 Cyclic Voltammograms of the (A) $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DA and (B) $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AA solution in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH 7.0) at (a) bare Au and (b) NG/MTP/Au electrodes scan rate: 50 mV/s

又实验表明,对 NG/MTP/Au 电极,其 DA 的氧化峰电位随扫速的增加而正移,还原峰电位负移,峰电位差逐渐增大,中间电位也逐渐正移,据此可推断多巴胺在该修饰电极上的反应为准可逆反应.而且在扫速 $10 \sim 1000 \text{ mV/s}$ 范围内,DA 的氧化峰电流和还原峰电流均与扫速的平方根呈良好线性关系,对应的线性方程分别为: $i_{pa}/\mu\text{A} = -0.67 + 0.32 v^{1/2}$, $i_{pc}/\mu\text{A} = -0.06 + 0.23 v^{1/2}$, 相关系数 $R = 0.9998$, 此表明该电化学过程受扩散步骤控制.上述电极经长时间扫描后, CV 曲线无明显变化,足见性能稳定,可用于 DA 的测定.再者,如将 NG/MTP/Au 电极先在含有 DA 的 PBS 溶液中循环扫描,再把它置于不含 DA 的 PBS 溶液中循环扫描,则可观察到一对较弱的 DA 的氧化还原峰,但该峰经过几周的扫描后即行消失,此说明 DA 在该电极表面也有微弱的吸附,原因可能是 DA 的 $-\text{NH}_2$ 基团与纳米金有较弱的吸附作用.在扫速 $10 \sim 300 \text{ mV/s}$ 范围内,AA 的氧化峰电流与扫速的线性方程为: $i_{pa}/\mu\text{A} = -0.06 + 0.23 v^{1/2}$, 相关系数 $R = 0.9997$, 可见 AA 在 NG/MTP/Au 上的电化学过程同样受扩散步骤控制,而且其氧化峰电位也随扫速的增加逐渐正移.但如将 NG/MTP/Au 电极先在含有 AA 的溶液,而后于不含 AA 的 PBS 溶液中循环扫描,则没有显示到 AA 的氧化峰,表明 AA 在该电极表面不吸附.

底液的 pH 在 $2 \sim 8$ 范围内,DA 于 NG/MTP/Au 电极上的还原峰电位 E_{pc} 和氧化峰电位 E_{pa} 均随溶液 pH 的增大逐渐负移,还原峰电位与 pH 对应

的线性方程为: $E_{pc}/\text{mV} = 585.3 - 54.6 \text{ pH}$, $R = 0.998$, 可以确定该电极过程乃是一个等电子等质子过程.为保持和人体内相同的环境,以下的实验介质均取 $\text{pH} = 7.0$.

2.3 纳米金修饰电极对 DA、AA 混合液的测定

差分脉冲伏安法分别测得在 pH 7.0 的 PBS 介质中,DA 和 AA 于 NG/MTP/Au 电极上的氧化峰电流随其浓度变化呈线性关系,其线性方程依次为 $i_p/\mu\text{A} = 0.23 + 0.82 \times 10^{-6} C_{DA}$, (浓度变化范围: $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $i_p/\mu\text{A} = 1.23 + 1.74 \times 10^{-6} C_{AA}$, (浓度变化范围: $3.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 检测限 (3σ) 依次为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DA 和 $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AA, 相关系数均 0.998. 另对 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DA 作平行测定 10 次,得 RSD 2.3%.

实际应用中,大多是要求抗坏血酸共存时选择性地检测多巴胺.图 4(A) 示出 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AA 和 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DA 混合液于裸金电极和 NG/MTP/Au 电极上的循环伏安曲线.可以看出:在 (a) 裸金电极上,由于 DA 和 AA 的氧化峰靠得很近,所以看到的似乎是一个宽峰,难以满足实际检测的要求;而在 (b) NG/MTP/Au 上,二者的氧化峰明显地分开,峰电位差达到 155 mV , 有望实现多巴胺的选择性检测.图 4(B), (C) 分别是用微量注射器向 $5 \text{ mL } 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DA 溶液中加入不等量的 AA 和向 $5 \text{ mL } 150 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AA 溶液加入不等量的 DA 记录的差分脉冲伏安曲线,实验得到

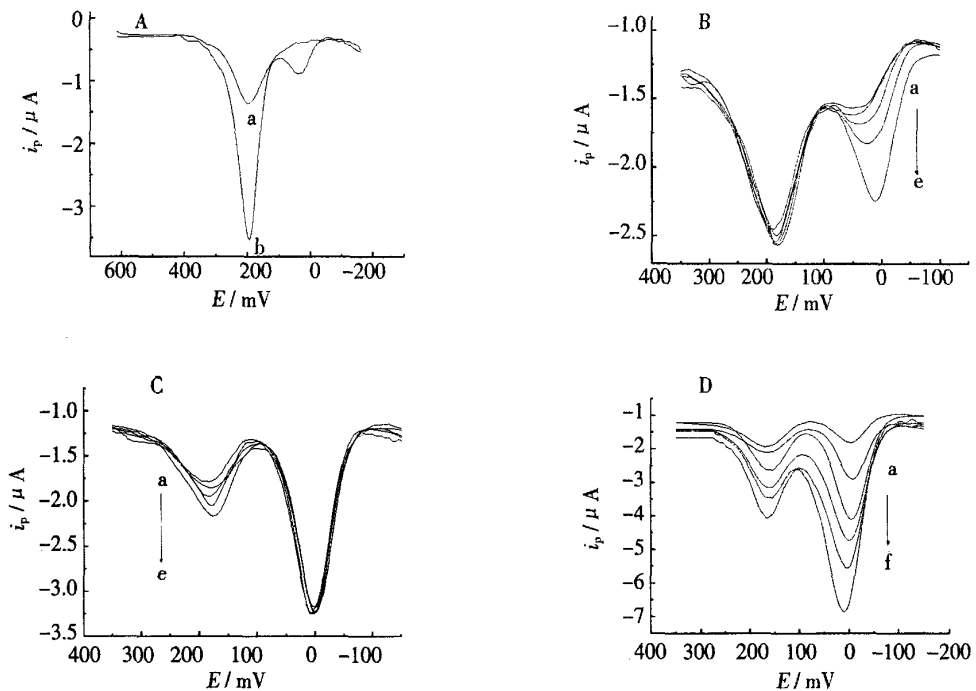


图 4 DA 和 AA 在不同组成的溶液中于裸金电极或 NG/MTP/Au 电极上的差分脉冲伏安曲线 扫速: 50 mV/s

Fig. 4 DPV voltammograms of the DA and AA at bare Au or NG/MTP/Au electrode in different component solution scan rate: 50 mV/s

A) Binary mixture containing $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AA and $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DA in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH 7.0): a) bare Au electrode, b) NG/MTP/Au electrodes

B) NG/MTP/Au electrode: $50 \mu\text{mol/L}$ DA in PBS solution (pH 7.0) with different concentration of AA/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a) 5, b) 10, c) 12, d) 14 and, e) 20

C) NG/MTP/Au electrode: $150 \mu\text{mol/L}$ AA in PBS solution (pH 7.0) with different concentration of DA/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a) 15, b) 16, c) 20, d) 22 and e) 25

D) NG/MTP/Au electrode: Binary mixture containing AA and DA in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH 7.0). The concentration of DA, AA/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a) 0.05, 0.08, b) 0.06, 0.10, c) 0.10, 0.23, d) 0.12, 0.32, e) 0.14, 0.41, f) 0.18, 0.60

在 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DA 和 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AA 范围内, DA 和 AA 氧化峰电流随其浓度变化均成较好的线性关系. 图 4 (D) 是向 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 溶液中分别加入不等量的 DA 和 AA, 得出 DA 和 AA 各在 $8 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 其 $i_p \sim C$ 变化也有良好的线性关系.

干扰实验表明: 差分脉冲伏安法在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 7.0 的 PBS 溶液中, 50 倍浓度的抗坏血酸或尿酸均不干扰 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 多巴胺的测定, 而 200 倍浓度的抗坏血酸或 150 倍的尿酸仅使它的氧化峰电流分别降低 5.3% 和 8.7%, 且氧化峰

电位不变. 可见纳米金修饰电极对多巴胺的测定有良好的选择性, 即使存在高浓度的抗坏血酸和尿酸仍然不太干扰结果.

3 结 论

NG/MTP/Au 修饰电极的纳米金对 DA 和 AA 具有明显催化作用, 此两者在该电极上的电化学反应都由扩散步骤控制. 用之于它们的同时检测, 其选择性, 灵敏度和抗干扰能力等方面均具有可观的优越性.

参考文献 (References):

- [1] Stamford J A, Justice J B Jr. Probing brain chemistry with electroanalytical techniques- voltammetry comes of age[J]. *Anal Chem*, 1996, 68:359A-363A.
- [2] Boulton A, Baker G, Adams R N. Carbon electrode surface chemistry: optimization of bioanalytical performance[M]. In: *Voltammetric Methods in Brain Systems*, Edited by Boulton A A, Baker G B, Adams R N, Totowa: Humana Press, NJ, 1995. 1-26.
- [3] Zhang L, Jiang X. Electrochemical behavior of quercetin: Experimental and theoretical studies[J]. *Electroanalytical Chemistry*. 2005, 583:292-299.
- [4] Jahan-Bakhsh Raoof, Reza Ojani, Sahar Rashid-Nadimi. Voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine in the same sample at the surface of a carbon paste electrode modified with polypyrrole/ferrocyanide. [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50:4694-4698.
- [5] Zhao Y, Gao Y, Zhan D, et al. Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid by a carbon nanotubes-ionic[J]. *Talanta*, 2005, 66: 51-57.
- [6] Raj C R, Tokuda K, Ohsaka T. Electroanalytical applications of cationic self-assembled monolayers: square-wave voltammetric determination of dopamine and ascorbate[J]. *Bioelectrochemistry*. 2001, 53:183-191.
- [7] Zhou Y, Hu S, Cao Z, et al. Capacitive immunosensor for the determination of Schistosoma japonicum antigen [J]. *Analytical Letters*, 2002, 35:1919-1930.
- [8] Raj C R, Okajima T, Ohsaka T. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine[J]. *Electroanalytical Chemistry*. 2003, 543:127-133.
- [9] Zhang P, Wu F, Zhao G, et al. Selective response of dopamine in the presence of ascorbic acid at multi-walled carbon nanotube modified gold electrode [J]. *Bioelectrochemistry*. 2005, 67:109-114.
- [10] Jin B, Ding S, Kametani K, et al. The preparation and electrochemical behavior of density-controlled gold nano-particle self-assembled interface[J]. *Chemistry Letters*, 2005, 34:302-303
- [11] Liu S, Li X. The influence of gold nanoparticle modified electrode on the structure of mercaptopropionic acid self-assembly monolayer[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51:427-431.
- [12] Jia L(贾莉), Lei Q(雷秋芬), Zhang X(张修华), et al. Determination of dopamine on o-aminobenzenethiol self-assembled monolayers modified gold electrode [J]. *Application Chemistry(应用化学)*, 2005, 22: 172-175.
- [13] Raj C R, Okajima T, Ohsaka T. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine[J]. *Electroanalytical Chemistry*, 2003, 543:127-133.
- [14] Zhang H(张宏), Gui X Q(桂学琴), Jin B K(金葆康). Nanogold-modified glassy carbon electrode for selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid [J]. *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*, 2002, 18:194-198.

Determination of Dopamine and Ascorbate on Gold Nanoparticle and 4,4-bis (methanethiol) biphenyl (MTP) Self-assembled Monolayer Modified Gold Electrode

WANG Hai-yan^{1,2}, LIU Peng¹, WANG Ye¹, JIN Bao-kang^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, Anhui, China

2. Department of Chemistry, Chaohu College, Chaohu 230038, Anhui, China)

Abstract: A new approach to construct an amperometric biosensor was described. The 4,4-bis (methanethiol) biphenyl (MTP) is adsorbed on to a bare gold electrode to make self-assembled monolayers (MTP/Au SAMs). Then electrodeposited 2mg/mL HAuCl₄ at -200 mV, NG/MTP/Au electrode was prepared. When a differential pulse voltammetric (DPV) technique was used, the peak separation between DA and AA is 155 mV. Hence, the selective determination of dopamine (DA) and ascorbate (AA) in the binary mixture system can be performed. Under the chosen conditions, the peak currents are correspondent linearly to the concentrations of DA and AA in the range of $5.0 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $3.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The correlation coefficients were 0.998. The detection limit were $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for DA and AA.

Key words: dopamine; ascorbate; gold nanoparticle; MTP; DPV