

“项链状”聚合物/碳纳米管杂化组装体构建多巴胺传感器

许升, 徐振宇, 王乾坤, 王满, 张雨珩, 陈彦儒, 刘晓亚

(江南大学化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要: 以7-(4-乙烯基苄氧基)-4-甲基香豆素、丙烯酸异辛酯及丙烯酸为功能单体合成了一种双亲性无规共聚物(PAVE)。

随后将PAVE与碳纳米管(CNTs)在选择性溶剂DMF/H₂O共组装, 得到聚合物/碳纳米管杂化组装体PAVE/CNTs, 利用透射电子显微镜对PAVE/CNTs的形貌进行表征。接着将PAVE/CNTs修饰在玻碳电极表面, 紫外光交联固化后制备得到复合传感涂层, 并用于检测多巴胺, 利用扫描电子显微镜与电化学工作站分别对涂层形貌与传感性能进行表征与测试。结果表明: PAVE与CNTs共组装形成了以PAVE纳米粒子为“珠”、CNTs为“线”的“项链状”杂化组装体, 传感涂层为交错互穿的“网络状”复合结构, 所构建的传感器对多巴胺具有较宽的检测范围(4~90 μmol/L)与低检测下限(0.24 μmol/L), 并具有优异的选择性与稳定性。

关键词: 共组装; 无规聚合物; 碳纳米管; 杂化组装体; 多巴胺传感器

中图分类号: O63

文献标志码: A

Fabrication of Dopamine Sensor Based on Necklace-like Polymer/Carbon Nanotubes Nanohybrids

XU Sheng, XU Zhenyu, WANG Qiankun, WANG Man, ZHANG Yuheng, CHEN Yanru, LIU Xiaoya

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: A novel kind of nanohybrids with a “necklace-like” morphology was prepared via one-step co-assembly of amphiphilic random copolymer with multi-walled carbon nanotubes (CNTs) and successfully employed as effective electrode material to construct an electrochemical sensor for highly sensitive dopamine (DA) determination. A photo-crosslinkable amphiphilic copolymer poly(acrylic acid-co-(7-(4-vinylbenzyloxy)-4-methyl coumarin)-co-ethylhexyl acrylate) (PAVE) was synthesized firstly via one-step free radical polymerization. The chemical structure of resultant PAVE copolymer was verified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H-NMR). Then PAVE copolymer was co-assembled with CNTs in aqueous solution, generating hybrid assembly PAVE-CNTs. As characterized by transmission electron microscopy (TEM), the PAVE-CNTs showed

收稿日期: 2018-07-12

基金项目: 江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX17_1428)

作者简介: 许升(1990-), 男, 江苏徐州人, 博士生, 主要研究方向为大分子自组装与复合组装, 功能复合涂层, 生物传感器与微电子器件。E-mail: vivid1224@163.com

通信联系人: 刘晓亚, E-mail: lxy@jiangnan.edu.cn

“necklace-like” morphology with PAVE nanoparticles as the beads and CNTs as the long axis. Thanks to the enhanced binding interaction between PAVE copolymers and CNTs sidewalls by photo-crosslinking as well as the steric exclusion among PAVE-CNTs nanohybrids, the obtained nanohybrids showed good dispersion stability in aqueous solution with preserving the intrinsic structural properties of CNTs. For sensing application, PAVE-CNTs were used as electrode material to modify glassy carbon electrode (GCE) surface. A robust composite film with cross-conjugated network was formed on the electrode surface and an electrochemical sensor was developed. Owing to the large surface area of PAVE-CNTs nanohybrids based sensor film and superior electrical conductivity of this long conducting nanohybrids, the as-prepared DA sensor showed a significantly wide linear detection range ($4 \sim 90 \mu\text{mol/L}$) and low detection limit ($0.24 \mu\text{mol/L}$) for DA detection. The sensor also showed excellent anti-interference ability, which was successfully applied in determining DA in real urine samples, demonstrating a promising feature for practical application in biomedical diagnosis. This rationally integrated hierarchical nano-micro architecture, which may serve as a versatile platform for immobilizing functional factors, possesses significant advantages including increase in mechanical stability, higher specific surface area, larger loading capacity of functional factors and better electrical conductivity comparing with traditional cloddy polymer/CNTs nanocomposites, demonstrating great application potential in a wide range of fields like biosensors and other microelectronic devices.

Key words:co-assembly; random copolymer; carbon nanotubes; hybrid assembly; dopamine sensor

在人体神经系统中,神经递质是神经元之间信息转换的媒介。多巴胺(DA)是人体内最重要的神经递质之一,它在中枢神经系统、肾脏系统、激素系统和心血管系统的功能中具有重要作用^[1]。DA的缺陷或过量会引起神经传递的紊乱,与帕金森病、精神分裂症、自闭症和注意力缺陷多动障碍等神经系统疾病有着密切关系^[2]。因此,对生物液体中DA含量的准确检测以使维持正常水平具有重要的研究意义。

目前,检测DA的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、荧光光度法、分光光度法、化学发光毛细管电泳法和电化学方法^[3-6]。其中,电化学方法具有诸多独特的优点如操作简单、高灵敏度、可重复性、成本效益和非破坏性定量检测,从而引起科学家们巨大的研究兴趣^[7-8]。电化学方法对DA的检测主要基于DA具有高电活性且易于被氧化,然而在复杂的生物组织中存在高浓度的尿酸(UA)和抗坏血酸(AA),这些分子会对DA的检测造成干扰从而影响检测结果的准确性^[9]。为了解决这个问题,传感器电极表面需要用具有优良电催化活性的材料进行改性,以使其能够选择性氧化检测DA。

碳纳米材料是一类具有优异的导电性能和力学性能的电催化材料,已被广泛用于电化学和生物传感器的构建^[10-11]。其中,碳纳米管(CNTs)作为一维碳纳米材料,具有高比表面积、高机械强度、良好的生物相容性、优异的导电性以及高的化学稳定性等特性,被认为是一种理想的电极修饰材料^[12-13]。然而,CNTs之间强烈的范德华力相互作用导致其无法稳定分散于水溶液或有机溶剂,极大地限制了CNTs在电化学传感领域的应用^[14]。因此,通常需要对CNTs进行表面改性,使其稳定分散后用于电极修饰。常用的改性方法有共价键改性和非共价键改性两种。与共价键改性相比,非共价键改性的方法属于物理改性,不会破坏CNTs

的原始结构，可以在获得良好CNTs分散效果的同时保持CNTs固有的结构性能^[15]。

大分子自组装是一种制备多功能纳米组装体的有效方法，一直是大分子领域的研究热点^[16]。双亲性大分子通过自组装可以得到形貌丰富、功能多样的纳米聚集体，这些纳米聚集体通常具有表面活性且结构可控，在生物传感、药物释放、细胞显影等众多领域具有潜在的应用价值^[17-18]。前期，我们课题组将双亲性无规共聚物胶体粒子作为大分子颗粒乳化剂稳定Pickering乳液，系统研究了自组装胶体的油/水界面组装行为，成功制备出一系列高稳定性的功能性复合乳液^[19-23]。

本文以7-(4-乙基苄氧基)-4-甲基香豆素 (VMc)、丙烯酸异辛酯 (EHA) 及丙烯酸 (AA) 为功能单体合成了一种双亲性无规共聚物 (PAVE)，将其与碳纳米管 (CNTs) 在选择性溶剂DMF/H₂O共组装，成功制备出“项链状”的聚合物/碳纳米管杂化组装体PAVE/CNTs，该杂化组装体在水溶液中具有优异的长期稳定性。将PAVE/CNTs用作电极材料修饰玻碳电极得到“网络状”复合传感器涂层，成功构建出多巴胺 (DA) 电化学传感器。碳纳米管的存在加速了涂层的电子传递，聚合物的存在增强了涂层的结构稳定性，基于“串珠状”PAVE/CNTs构建的传感涂层具有较大的比表面积，从而使得所制备的传感器对DA表现出优异的电化学性能。

1. 实验部分

1.1 原料和试剂

7-羟基-4-甲基香豆素，偶氮二异丁腈 (AIBN)，盐酸多巴胺 (DA)，抗坏血酸 (AA)，尿酸 (UA)：分析纯，上海阿拉丁试剂有限公司；4-氯甲基苯乙烯，丙烯酸 (AA)：分析纯，百灵威科技有限公司；多壁碳纳米管 (CNTs)：纯度 98%，中国科学院成都有机化学有限公司；无水碳酸钾，*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)，1,4-二氧六环，甲苯，四氢呋喃 (THF)，磷酸二氢钠，磷酸二氢钾，铁氰化钾，亚铁氰化钾，氢氧化钠：国药集团化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

采用德国 Bruker 公司的 AVANCE III HD 型核磁共振谱仪 (NMR) 表征聚合物的核磁氢谱 (¹H-NMR)，以氘代二甲亚砜 (*d*₆-DMSO) 为溶剂，四甲基硅烷 (TMS) 为内标；采用德国 HOSIC LIMITED 公司的 ALV/DLS/SLS-5022F 激光光散射系统测试胶体粒子的粒径与分布；采用美国 Waters 公司的 1515 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定聚合物分子量，以 THF 为流动相，PS 为标准样；采用中国赛默飞世尔科技公司 Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 测定聚合物的红外光谱图；采用北京普析通用仪器有限责任公司的 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 进行紫外吸收测试；采用英国 Renishaw 公司的 inVia 型显微共聚焦拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试，激发波长为 785 nm；采用日本电子株式会社 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 表征组装体形貌；采用日本日立株式会社 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层形貌进

行观察；采用中国上海辰华仪器有限公司 CHI660E 型电化学工作站进行电化学测试表征。

1.3 双亲性聚合物 PAVE 的合成

如图 1 所示，通过一步自由基聚合制备双亲性无规聚合物 PAVE，所用单体为丙烯酸（AA）、7-(4-乙氧基苄氧基)-4-甲基香豆素（VMc）与丙烯酸异辛酯（EHA），其中 VMc 单体参考文献[23]合成。PAVE 合成步骤具体为：准确称取 6mmol VMc，以及 4mmol EHA 和 10mmol AA 溶于 40 mL 二氧六环中，超声 10 分钟使功能单体充分混合，再加入自由基引发剂偶氮二异丁腈(AIBN) (单体总物质的量的 1.5 %)并超声，使整个体系形成稳定复合物，充 N₂ 除氧，密封瓶口，于 65 °C 条件下反应 24 h，然后用石油醚为沉淀剂，用四氢呋喃为溶剂，反复沉淀溶解 3 次，最后得到的固体放入培养皿中干燥得到白色 PAVE 固体粉末。

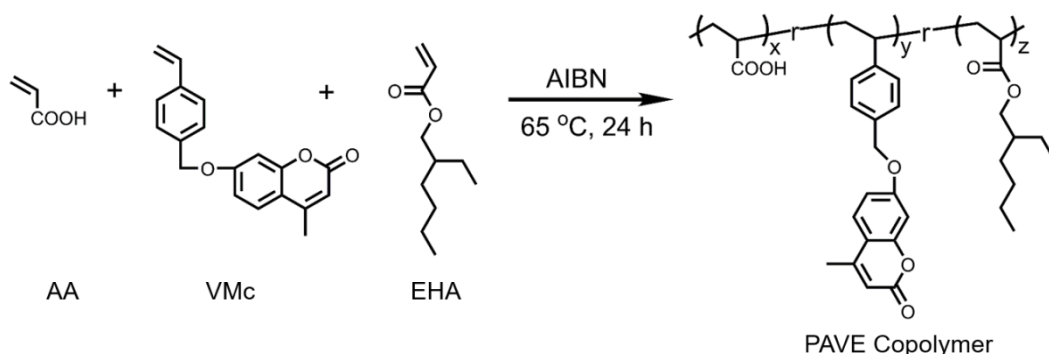


图 1 双亲性无规聚合物 PAVE 的合成示意图

Fig. 1 Synthetic route of amphiphilic PAVE random copolymer.

1.4 聚合物碳纳米管杂化组装体 PAVE-CNTs 的制备

在 DMF 中分别配制 10 mg/mL PAVE 溶液，5 mg/mL CNTs 分散液，避光条件下超声处理使其充分溶解或分散。取等体积的 PAVE 溶液与 CNTs 分散液混合后超声处理 2 h，使 PAVE 聚合物与 CNTs 充分相互作用，得到分散均匀的 PAVE/CNTs 混合分散液。在磁力搅拌的作用下向其中逐滴滴加超纯水至水含量约为 10%（体积分数），搅拌过夜使聚合物完全组装，将所得混合分散液在超纯水中透析三天以除去 DMF。随后用玻璃棉过滤除去沉降的 CNTs，将过滤后的分散液定容得到均一的 PAVE-CNTs 分散液，所得分散液中聚合物最终浓度为 0.25 mg/mL。将所得 PAVE-CNTs 用紫外点光源（60 W）照射 60 min 使 PAVE 发生交联以增强聚合物与 CNTs 之间的结合强度，得到长期稳定的 PAVE-CNTs 分散液。

1.5 多巴胺（DA）电化学传感器的制备

“项链状”杂化组装体 PAVE-CNTs 构建 DA 传感器的构建示意图如图 2 所示。首先将裸玻碳电极（GCE，直径为 3 mm）依次用 0.1 μm、0.05 μm 的 Al₂O₃ 粉末在麂皮上抛光至镜面，随后依次在去离子水、乙醇、丙酮、超纯水中各超声 3 min，最后用 N₂ 吹干备用。将 10 μL 上述 PAVE/CNTs 分散液竖直滴涂在预处理好的 GCE 表

面，室温干燥，制备PAVE-CNTs复合传感涂层修饰的电极PAVE-CNTs/GCE。

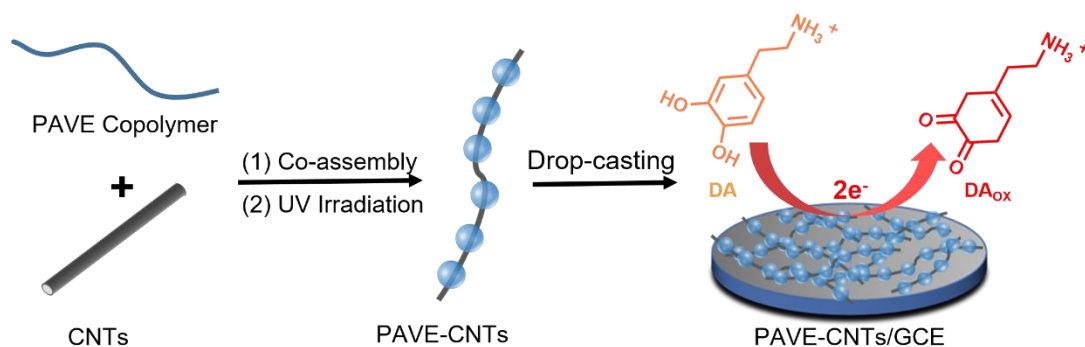


图 2 基于“项链状”PAVE-CNTs 杂化组装体构建多巴胺传感器示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the DA sensor preparation based on “necklace-like” PAVE-CNTs

2. 结果与讨论

2.1 PAVE 聚合物的结构表征

通过自由基聚合制备双亲性无规聚合物 PAVE 所选用的功能单体分别为丙烯酸 (AA)、7-(4-乙烯基卞氧基)-4-甲基香豆素 (VMc) 与丙烯酸异辛酯 (EHA)。其中 AA 为亲水组分，VMc 与 EHA 为疏水组分，此外 VMc 单体单元的存在使得所合成的 PAVE 具有可光交联性质。利用红外吸收光谱与核磁氢谱对 PAVE 的结构进行表征。图 3 (a) 为 PAVE 的红外吸收谱图，2 900 cm^{-1} 左右为 sp^2 及 sp^3 的 C-H 键的伸缩振动峰，1 715 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动峰，1 510 cm^{-1} 和 1 615 cm^{-1} 处为双键的特征峰，可以初步证明聚合物的成功合成。通过核磁进一步表征 PAVE 的结构，如图 3 (b) 所示，DMSO-d₆ 的溶剂峰出现在化学位移 2.50 附近，溶剂中水的特征峰出现在化学位移 3.31 附近；化学位移 2.2 附近的质子峰归属于主链上的 H1、H3、H5 与香豆素杂环上连接的—CH₃ 基团上的 H14；化学位移 0.8~1.6 处的质子信号归属于 H2、H4、H6、H17 与 H23；化学位移 12.0 处的质子信号归属于羧基上的 H7，证明 AA 参与了反应；光敏单体 VMc 上 H15 的特征峰出现在化学位移 6.07 处，H10 的特征峰出现在化学位移 4.97 附近，证明 VMc 参加了反应；EHA 上的 H16 特征峰出现在化学位移 3.73 附近，证明 EHA 参加了反应。通过对核磁峰面积进行积分，计算得到 PAVE 聚合物中单体实际物质的量之比为 $n(\text{AA}) : n(\text{VMc}) : n(\text{EHA}) = 1:0.71:0.46$ 。综上所述，成功制备出双亲无规共聚物 PAVE。

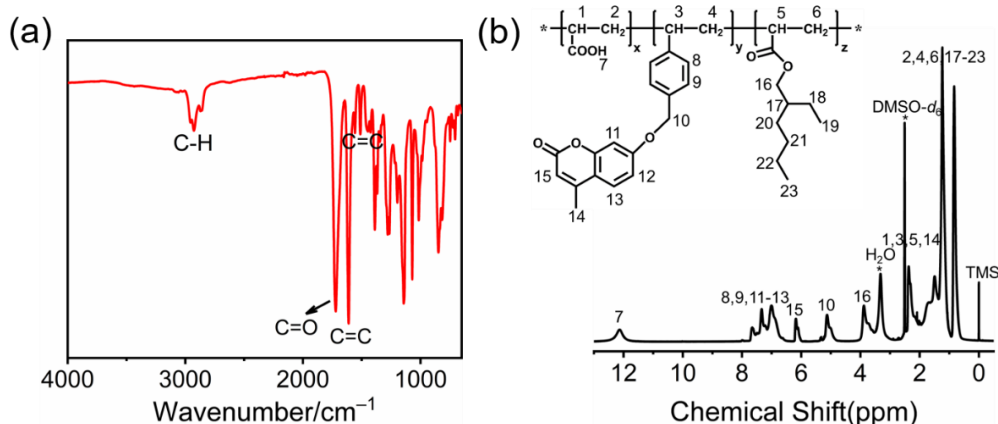


图 3 PAVE 共聚物的红外吸收光谱 (a) 和核磁共振氢谱 (b)

Fig.3 (a) FT-IR spectrum and (b) ^1H NMR spectrum of PAVE copolymer

2.2 PAVE-CNTs杂化组装体的表征

PAVE为双亲性聚合物，可以通过亲疏水作用在选择性溶剂中通过自组装成为聚合物胶体粒子。如图4 (a) 所示，通过向PAVE的DMF溶液中滴加水诱导自组装，得到稳定、均一的聚合物胶体溶液，DLS表征PAVE胶体粒子在水溶液中的平均流体力学直径约为76.8 nm。通过TEM对PAVE胶体粒子的形貌进行观察，可以发现PAVE胶体粒子为球形结构，TEM图显示粒径约为40~50 nm。TEM显示的粒径小于DLS测试得到的粒径，这是因为PAVE胶体粒子在水溶液中处于溶胀状态，而TEM则表示的是干燥状态下粒子的粒径，因此，在干态下PAVE胶体粒子的粒径小于在水溶液中的粒径。

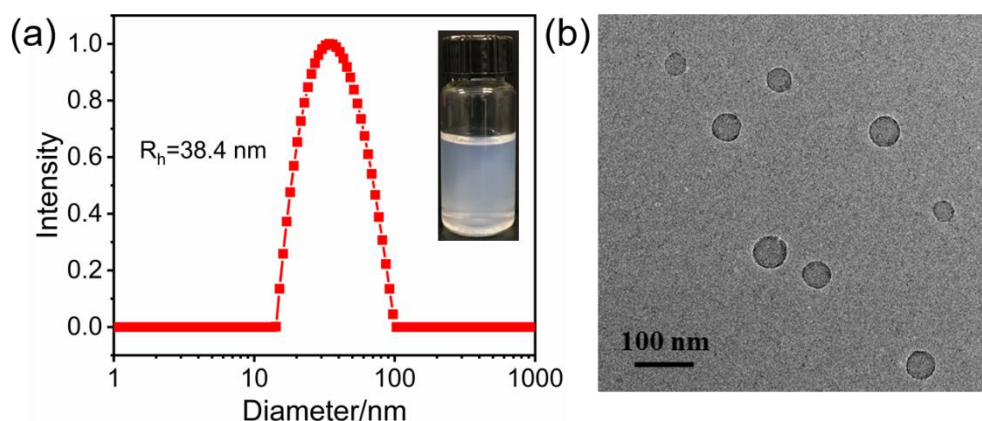


图 4 PAVE 聚合物纳米粒子的 DLS 曲线 (a) 与 TEM 图 (b)，图 a 插图：PAVE 纳米粒子溶液的数码照片

Fig. 4 DLS plot (a) and TEM image (b) of PAVE NPs. Inset of (a): digital photograph of PAVE NPs solution

双亲性聚合物PAVE在溶液中可以自组装形成聚合物胶体粒子，由于PAVE中VMc单体单元的存在，PAVE聚合物与CNTs存在非共价相互作用。因此，在PAVE自组装过程中引入CNTs进行共组装，预期可以得到一种聚合物-碳纳米管杂化组装体。通过TEM表征了所制备的PAVE-CNTs杂化组装体的形貌，如图5所示，

可以看出裸CNTs发生了相互缠绕聚集。当PAVE与CNTs共组装后,形成了以PAVE纳米粒子为“珠”、CNTs为“线”的“项链状”杂化组装体(如图5(b)所示)。这种特殊共组装体结构的形成原因如下:在DMF溶剂中,超声处理使得PAVE聚合物通过非共价作用吸附在CNTs管壁外侧;当向PAVE/CNTs混合DMF分散中滴加H₂O时,由于H₂O对与PAVE中的疏水基元是不良溶剂,PAVE聚合物分子链会发生收缩;当水含量达到临界值时,PAVE聚合物分子链在CNTs管壁表面转变成球形聚合物纳米粒子,形成“项链状”杂化组装体。值得注意的是,PAVE-CNTs分散液在静置30 d后没有出现明显沉降(图5插图),表明PAVE-CNTs分散液具有优异的长期稳定性。

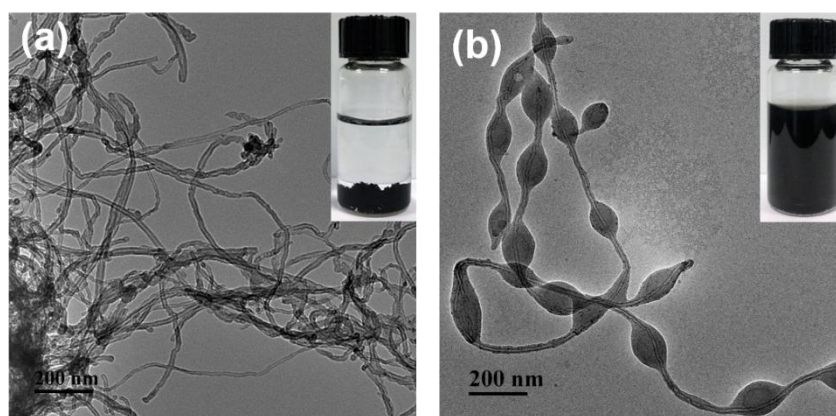


图5 裸CNTs(a)与PAVE-CNTs杂化组装体(b)的TEM图,插图分别为静置30 d后裸CNTs与PAVE-CNTs水分散液的数码照片

Fig. 5 TEM images of (a) pristine CNTs and (b) PAVE-CNTs, Insets: corresponding dispersions of pristine CNTs and PAVE-CNTs after 30 d of storage

利用紫外吸光度测试进一步研究PAVE-CNTs分散液的长期稳定性,根据Lambert-Beer定律,在相同条件下,一个大的吸光度通常意味着更好的CNTs水分散效果。通过检测PAVE-CNTs水分散液在500 nm处的吸光度随时间的变化评估其长期稳定性。如图6所示,未光照的PAVE-CNTs分散液在30 d后其吸光度值保持在约80%。光交联后的PAVE-CNTs分散液在500 nm处的吸光度值能保持在初始值的90%以上,表明光交联的PAVE-CNTs分散液具有优异的长期稳定性。光交联后PAVE-CNTs稳定性显著提高可以解释为:双亲性无规共聚物PAVE与碳纳米管的共组装为热力学不稳定系统,随着时间的延长,缠绕在CNTs表面的PAVE分子链发生运动从而使CNTs稳定性降低。由于VMc光敏基元的存在,光交联会使得PAVE分子链间发生交联,从而增强PAVE分子链与CNTs表面的结合强度。此外,由于PAVE-CNTs特殊的“项链状”组装体结构,PAVE分子链缠绕在CNTs外壁周围,光交联使得PAVE纳米粒子在CNTs周围形成交联聚合物网络,由于物理束缚作用PAVE分子链难以脱离CNTs表面。此外,PAVE中羧酸基团的存在,使得PAVE-CNTs具有静电排斥和空间位阻效应,从而防止CNTs的聚集。因此,光交联后所制备的PAVE-CNTs分散液具有优异的稳定性。

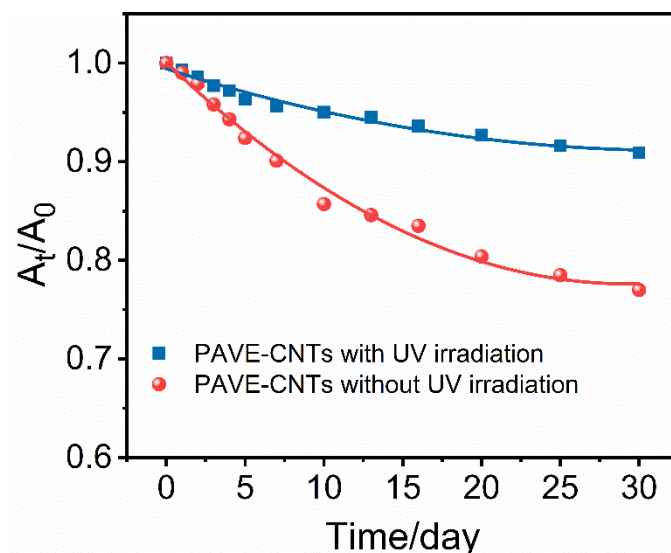


图 6 PAVE-CNTs 分散液光交联前后在 500 nm 处吸光度随时间的变化

Fig. 6 Absorption intensity changes of PAVE-CNTs dispersion before and after photo-crosslinking under UV irradiation (365 nm) for 60 min at 500 nm versus standing times

利用拉曼光谱与紫外吸收光谱研究 PAVE 聚合物与 CNTs 之间的相互作用。图 7 (a) 为 CNTs 与 PAVE-CNTs 的拉曼光谱, 可以发现碳纳米管在 1311 cm^{-1} 和 1607 cm^{-1} 处有两个特征吸收峰, 分别为代表 sp^3 杂化的 D 带和代表 sp^2 杂化的 G 带, 其峰强的比值 I_D/I_G 反映了碳纳米管的缺陷程度。与纯 CNTs 相比, PAVE-CNTs 的拉曼光谱显示 CNTs 的 D 带和 G 带没有发生明显偏移。通过计算得出 PAVE-CNTs 的 I_D/I_G 值为 1.40, 这与纯 CNTs 的 I_D/I_G 值 (1.44) 非常接近, 表面 PAVE 与 CNTs 之间的相互作用为非共价键作用, PAVE 聚合物的引入并没有破坏 CNTs 原有的结构。图 7 (b) 为 PAVE 聚合物浓度相同条件下 PAVE 胶体粒子溶液与 PAVE-CNTs 分散液的 UV-vis 光谱, 可以看出: PAVE 纳米粒子溶液在 323 nm 左右处出现香豆素基元的特征吸收带, 归因于香豆素中苯并吡喃酮环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。相应地, PAVE-CNTs 也出现了 VMc 的特征吸收峰, 但吸收峰强度大大降低。这是由于 PAVE 分子链 VMc 基元与 π 电子共轭的 CNTs 表面发生了 π - π 堆积相互作用, 从而使得 PAVE 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁带强度受到抑制。以上结果表明, PAVE 与 CNTs 之间存在着 “ π - π ” 非共价相互作用。

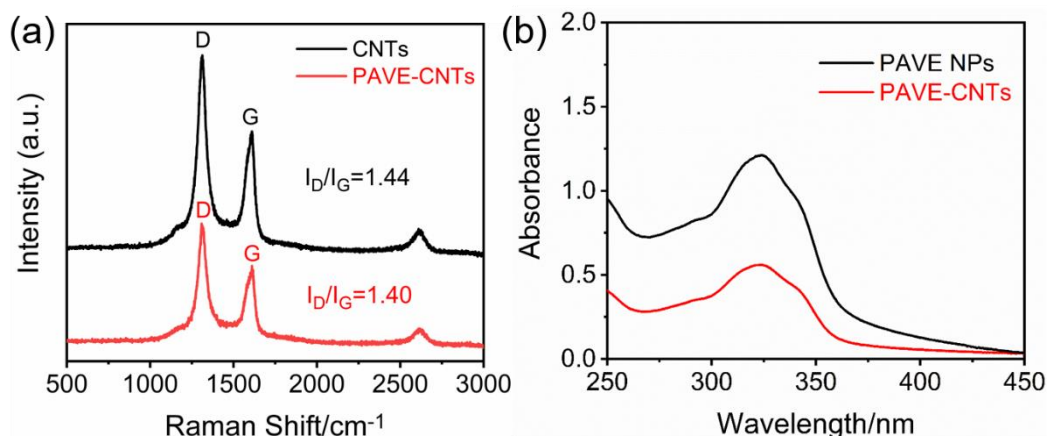


图 7 PAVE-CNTs 杂化组装体的相互作用力研究：（a）纯 CNTs 与 PAVE-CNTs 的拉曼谱图；（b）纯 PAVE 纳米粒子与 PAVE-CNTs 分散液的紫外-可见光吸收光谱图

Fig. 7 Molecular-level interactions between PAVE and CNTs: (a) Raman spectra of pristine CNTs and PAVE-CNTs; (b) UV-vis absorption spectra of PAVE NPs and PAVE-CNTs dispersion with the same PAVE concentration

2.3 复合传感涂层的表征

通过SEM表征PAVE-CNTs复合传感涂层的表面形貌，如图8所示。可以看出，裸GCE表面十分光滑。当修饰“项链状”的PAVE-CNTs杂化组装体后，形成了杂化组装体相互交错的多孔网状结构。这种复合涂层结构显著提高了电极的比表面积，有利于增加分析物与涂层之间的接触面积。聚合物的存在有利于增强涂层的结构稳定性，而碳纳米管在复合涂层中形成了长的导电网络，有利于加快电子的传递效率，从而有望提高传感涂层的传感性能。

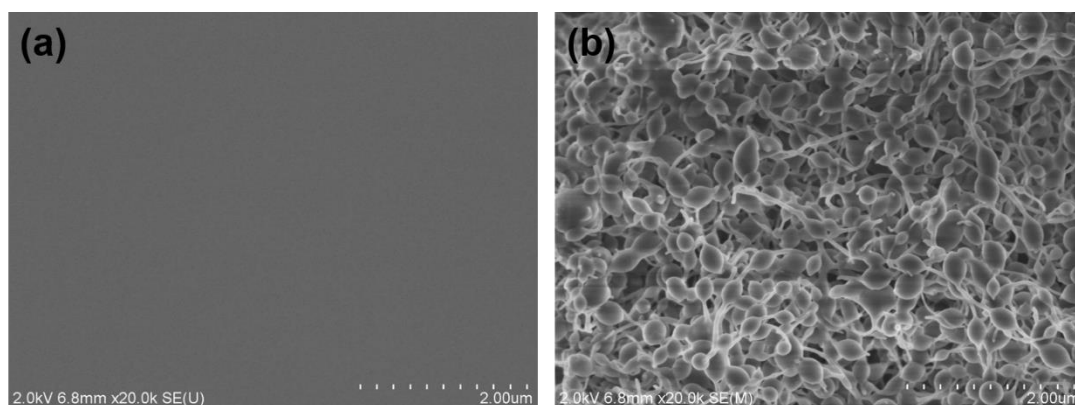


图 8 （a）裸玻碳电极与（b）PAVE-CNTs 修饰电极表面的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of (a) bare GCE and (b) PAVE-CNTs modified GCE

通过电化学阻抗谱（EIS）测试研究不同修饰电极的表面性质，典型的电化学阻抗谱通常由一个半圆部分与直线部分组成，半圆部分对应的是电子传递受限的过程，其直径对应于电荷转移阻抗(R_{ct})。如图9所示，裸GCE的阻抗谱为一条直线，其 R_{ct} 值约为100 Ω 。当电极修饰PAVE纳米粒子时，阻抗值增大至约6000 Ω ，

主要是由于PAVE聚合物纳米粒子的导电性较差。与PAVE NPs修饰的电极相比, PAVE-CNTs修饰的电极阻抗显著降低至约3000 Ω , 表明CNTs的引入明显降低了涂层的阻抗。这主要是由于CNTs贯穿于涂层内部, 加速了电子的传递速率, 从而提高了复合传感涂层的导电性。

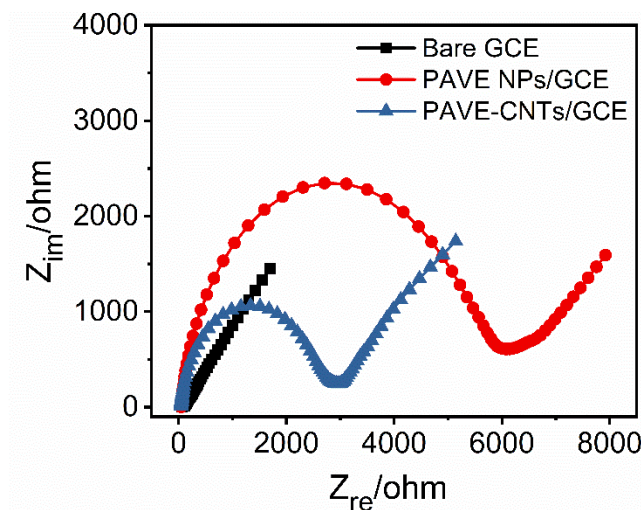


图9 不同修饰电极的电化学阻抗谱

Fig. 9 EIS plots of different modified GCEs

2.4 DA传感器的传感性能测试

2.4.1 扫描速率对DA检测的影响 不同扫描速率对电极阳极峰电流 (I_{pa}) 和阴极峰电流 (I_{pc}) 的影响通常可以通过循环伏安法 (CV) 来研究, 从而判断在电极与分析物之间的电子转移和电极反应机理。通过在25~400 mV/s的扫描速率范围内的CV测试研究DA在PAVE-CNTs/GCE表面的反应机理。图10(a)为PAVE-CNTs/GCE在50 $\mu\text{mol/L}$ DA的PBS溶液中不同扫描速率下的CV曲线, 可以看出随着扫描速率的增大, DA的氧化还原峰电流也随之增大。图10(b)为DA的氧化还原峰电流与扫描速率的线性关系曲线, 可以发现其峰值电流与扫描速率成正比, 表明DA在PAVE-CNTs/GCE表面的电极反应是受吸附控制的。而且随着扫描速率的增加, 氧化峰值电位向高电位方向偏移, 这主要是因为电极表面氧化还原活性位点与DA的反应受动力学控制。

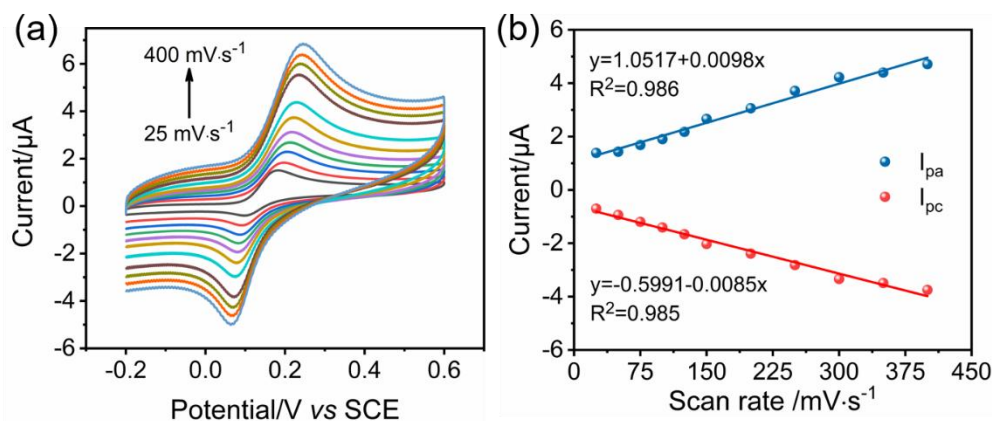


图 10 不同扫描速率下的 CV 曲线 (a) 和氧化还原电流峰值随扫描速率的变化 (b)

Fig. 10 CV curves at different scan rates (a) and Peak currents versus scan rates (b) in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) containing 50 $\mu\text{mol/L}$ DA

2.4.2 传感器对 DA 的线性检测 通过微分脉冲伏安法 (DPV) 研究所制备的传感器对不同浓度的 DA 的检测性能。图 11 (a) 为传感器在 DA 浓度为 0.1~100 $\mu\text{mol/L}$ 范围内的 DPV 曲线, 可以看出, 随着 DA 浓度的增加, DA 的氧化峰电流随之增大。图 11 (b) 为传感器检测 DA 的线性关系曲线, 可以看出 DA 的氧化峰电流值 DA 浓度存在线性关系, 线性响应范围为 4~90 $\mu\text{mol/L}$, 线性相关曲线为 $I=0.075+0.016C_{\text{DA}}$, $R^2=0.9987$, 检测下限为 0.24 $\mu\text{mol/L}$ 。与其他基于 CNTs 制备的 DA 传感器相比, 基于“项链状” PAVE-CNTs 所制备的 DA 传感器具有较宽的线性检测范围与较低的检测下限。

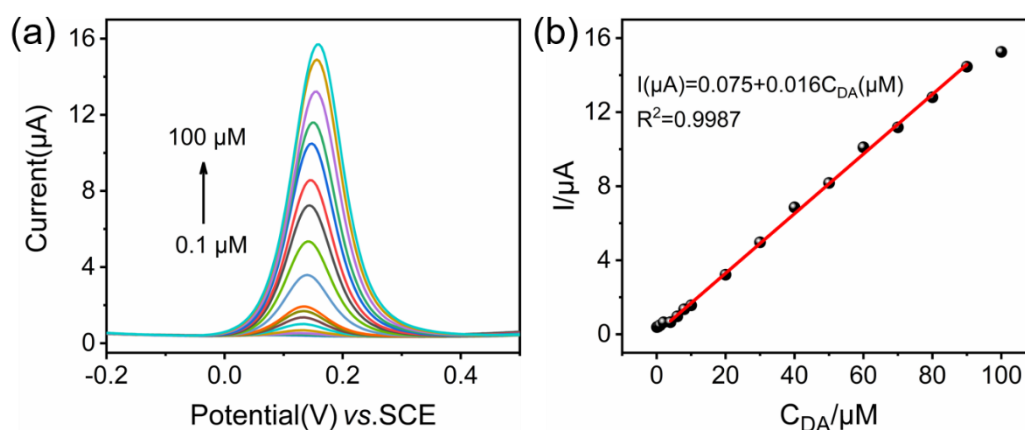


图 11 (a) 不同 DA 浓度下传感器的 DPV 曲线与 (b) 传感器对 DA 检测的线性相关曲线

Fig. 11 (a) DPV curves of different concentrations of DA (0.1, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 $\mu\text{mol/L}$) on PAVE-CNTs/GCE in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0); (b) the linear relationship between the peak current and DA concentration

2.4.3 传感器的抗干扰性 抗干扰性是评价传感器的一个重要参数。对于 DA 传感器而言, 抗坏血酸 (AA) 与尿酸 (UA) 通常与 DA 共存在生物体液中, 由于其氧化电位与 DA 的氧化电位相近, 因此 AA 与 UA 被认为是 DA 检测中最重要的干扰物。图 12 为 PAVE-CNTs/GCE 在含有相同浓度干扰物 AA 与 UA 的 DA 溶液中的 DPV 曲线, 可以发现 DA 的氧化峰峰形独立, 可以很好地与干扰物 (UA) 的氧化峰分隔开 (峰电位差大约 100 mV), 表明基于 PAVE-CNTs 制备的 DA 传感器具有优异的抗干扰性。传感器优异的抗干扰性主要是由于 PAVE-CNTs 中羧酸基团的存在使得其表面带负电荷, 因而更利于正电荷的 DA 分子在电极表面富集并进一步被催化氧化。对于干扰分子 AA 与 UA 而言, PAVE-CNTs 的表面性质不利于 AA 与 UA 的富集, 因此 AA 与 UA 难以对 DA 的检测造成干扰。

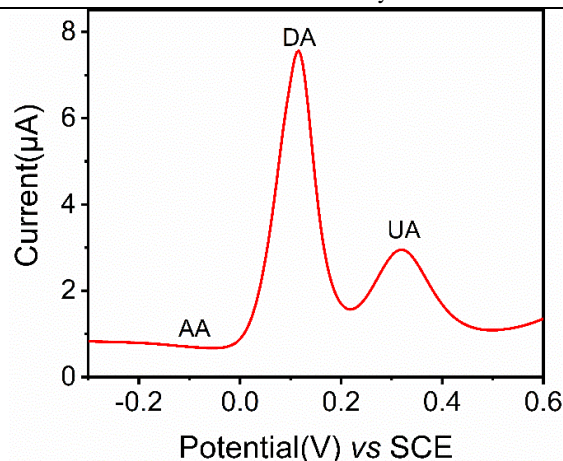


图 12 DA 传感器在含抗坏血酸 (AA) 与尿酸 (UA) 的 DA 溶液中的 DPV 曲线

Fig. 12 DPV curve recorded in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) solution containing DA and possible interferents of AA and UA, all the analytes are at the same concentration of 50 $\mu\text{mol/L}$

2.4.4 实际样品的检测 为进一步研究DA传感器的实际应用性, 将本文所制备的传感器用于实际尿液样品的检测。将人体尿液用0.1 mol/L PBS(pH 7.0)缓冲液稀释10倍, 加入已知浓度的DA, 用PAVE-CNTs/GCE对其进行测定, 结果如表1所示。由表1可以看出, 检测回收率在97%~103%之间, 符合检测实际样品的要求, 证明所构建的DA传感器可用于检测实际样品中的DA的含量。

表 1 DA 传感器在实际尿液样品中对 DA 的检测

Table 1 Detection of DA in real human urine samples

Samples	$c(\text{Added})/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{Found})/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Recovery rate/%	RSD ($n=3$)
1	5.0	4.87	97.4	3.46%
2	20.0	20.56	102.8	2.13%
3	50.0	49.15	98.3	1.96%

3. 结论

(1) 成功合成双亲性无规共聚物PAVE, 并将其与CNTs共组装制备得到“项链状”的聚合物-碳纳米管杂化组装体PAVE-CNTs, 所制备的PAVE-CNTs水分散液具有优异的长期稳定性。

(2) 将PAVE-CNTs用做电极材料修饰电极, 所制备的复合传感涂层具有大的比表面积与优异的导电性。

(3) 基于PAVE-CNTs构建的电化学传感器对DA具有优异的电化学传感性能, 对DA的线性检测范围为4~90 $\mu\text{mol/L}$, 检测下限为0.24 $\mu\text{mol/L}$; 此外DA传感器对UA与AA表现出较强的抗干扰能力, 并成功用于对实际样品中DA的检测, 因此有望用于生物分析领域对DA的实际检测。

参考文献:

- [1] LEE T, CAI L X, LELYVELD V S, *et al.* Molecular-level functional magnetic resonance imaging of dopaminergic signaling[J]. *Science*, 2014, 344(6183):533-535.
- [2] ZHANG M N, YU P, MAO L Q. Rational design of surface/interface chemistry for quantitative in vivo monitoring of brain chemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(4):533-543.
- [3] ZHANG M, LIAO C Z, YAO Y L, *et al.* High - performance dopamine sensors based on whole - graphene solution - gated transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 24(7):978-985.
- [4] SHE G W, HUANG X, JIN L L, *et al.* SnO₂ Nanoparticle - coated ZnO nanotube arrays for high - performance electrochemical sensors[J]. *Small*, 2014, 10(22):4685-4692.
- [5] YANG W W, YU Y S, TANG Y, *et al.* Enhancing electrochemical detection of dopamine via dumbbell-like FePt-Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(3):1022-1027.
- [6] DU J, YUE R R, REN F F, *et al.* Novel graphene flowers modified carbon fibers for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 53:220-224.
- [7] SALAMON J, SATHISHKUMAR Y, RAMACHANDRAN K, *et al.* One-pot synthesis of magnetite nanorods/graphene composites and its catalytic activity toward electrochemical detection of dopamine[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 64:269-276.
- [8] WANG K, LIU P C, YE Y H, *et al.* Fabrication of a novel laccase biosensor based on silica nanoparticles modified with phytic acid for sensitive detection of dopamine[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 197:292-299.
- [9] JACKOWSKA K, KRYSINSKI P. New trends in the electrochemical sensing of dopamine[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(11):3753-3771.
- [10] BAPTISTA F R, BELHOUT S A, GIORDANI S, *et al.* Recent developments in carbon nanomaterial sensors[J]. *Chemical Society reviews*, 2015, 44(13):4433-4453.
- [11] WANG Z Y, DAI Z H. Carbon nanomaterial-based electrochemical biosensors: an overview[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(15):6420-6431.
- [12] MEYYAPPAN M. Carbon nanotube - based chemical sensors[J]. *Small*, 2016, 12(16):2118-2129.
- [13] KUMAR S D, RANI R, DILBAGHI N, *et al.* Carbon nanotubes: A novel material for multifaceted applications in human healthcare[J]. *Chemical Society reviews*, 2017, 46(1):158-196.
- [14] GAO C, GUO Z, LIU J H, *et al.* The new age of carbon nanotubes: an updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(6):1948-1963.
- [15] BILALIS P, KATSIGIANNOPOULOS D, AVGEROPOULOS A, *et al.* Non-covalent functionalization of carbon

- nanotubes with polymers[J]. RSC Advances, 2014, 4: 2911-2934.
- [16] NIEMEYER C M. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: Biotechnology meets materials science[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(22):4128-4158.
- [17] BOAL A K, ILHAN F, DEROUCHEY J E, *et al.* Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates[J]. Nature, 2000, 404(6779):746-748.
- [18] CHEN D Y, JIANG M. Strategies for constructing polymeric micelles and hollow spheres in solution via specific intermolecular interactions[J]. Accounts of Chemical Research, 2005, 38(6):494-502.
- [19] SUN J H, YI C L, WEI W, *et al.* Nanohybrids from direct chemical self-assembly of poly(styrene-alt-maleic anhydride) as pH-responsive particulate emulsifiers[J]. Langmuir, 2014, 30(49):14757-14764.
- [20] YI C L, SUN J H, ZHAO D H, *et al.* Influence of photo-cross-linking on emulsifying performance of the self-assemblies of poly(7-(4-vinylbenzyloxy)-4-methylcoumarin-co-acrylic acid)[J]. Langmuir, 2014, 30 (23):6669-6677.
- [21] 胡琼, 朱叶, 魏玮, 等. 核交联型双亲聚合物胶体粒子的制备及其乳化性能[J]. 功能高分子学报, 2016, 29(01):51-60.
- [22] 诸超, 朱叶, 魏玮, 等. 香豆素改性透明质酸颗粒乳化剂的制备及应用[J]. 功能高分子学报, 2016, 29(4): 388-396.
- [23] LIU X Y, YI C L, ZHUY, *et al.* Pickering emulsions stabilized by self-assembled colloidal particles of copolymers of P(St-alt-MAn)-co-P(VM-alt-MAn)[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 351(2):315-322.