

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2024.05.007

P(DM-co-HEMA) 水凝胶电化学传感器的构建及其性能研究

许利剑, 邬俊晖, 雷清, 周日阳, 周佳慧, 唐曾民, 杨平平

(湖南工业大学 生命科学与化学学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以二甲基二烯丙基氯化铵 (DM) 为主要成分用以提供阳离子基团、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 和 N, N- 亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为辅助结构单体, 制备出聚电解质 P(DM-co-HEMA) 水凝胶薄膜。在水系环境中, DM 为水凝胶提供了良好的抗溶胀性、水解稳定性以及导电性。利用该水凝胶薄膜修饰玻碳电极 (GCE), 构建了多巴胺 (DA) 电化学传感器 (P(DM-co-HEMA)/GCE)。性能检测结果表明, 制备的 P(DM-co-HEMA)/GCE 对 DA 有较好的电化学响应。在 0.1~0.4 mmol/L 和 0.4~2.9 mmol/L 的 DA 浓度范围内, 氧化峰电流与还原峰电流相应值随 DA 浓度的增大呈线性增加, 相应的检出限为 7.41 $\mu\text{mol/L}$ (信噪比为 3); 与裸 GCE 相比, P(DM-co-HEMA)/GCE 具有更好的稳定性和抗干扰性。

关键词: 聚电解质水凝胶; 抗溶胀性; 多巴胺; 电化学传感器

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2024)05-0047-08

引文格式: 许利剑, 邬俊晖, 雷清, 等. P(DM-co-HEMA) 水凝胶电化学传感器的构建及其性能研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2024, 38(5): 47-54.

Study on Construction and Properties of P(DM-co-HEMA) Hydrogel Electrochemical Sensors

XU Lijian, WU Junhui, LEI Qing, ZHOU Riyang, ZHOU Jiahui, TANG Zengmin, YANG Pingping

(College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With dimethyldiallylammonium chloride (DM) as the main component to provide the cationic groups, and with hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and N,N-methylenebisacrylamide (MBA) as the auxiliary structural monomers, polyelectrolyte hydrogel film P(DM-co-HEMA) can be successfully prepared. DM provides the hydrogel with good anti-swelling properties, hydrolysis stability and conductivity in an aquatic environment. A dopamine (DA) electrochemical sensor (P(DM-co-HEMA)/GCE) can be constructed by using the hydrogel film modified glassy carbon electrode (GCE). The performance test results show that the prepared P(DM-co-HEMA)/GCE exhibits a good electrochemical response to DA. Within the concentration range of 0.1~0.4 mmol/L and 0.4~2.9 mmol/L of DA, the corresponding values of oxidation peak current and reduction peak current increase linearly with the concentration of DA, with a detection limit of 7.41 $\mu\text{mol/L}$ (signal-to-noise ratio of 3), which indicates that compared with bare GCE, P(DM-co-HEMA)/GCE is characterized with a better stability and anti-interference property.

Keywords: polyelectrolyte hydrogel; anti-swelling property; dopamine; electrochemical sensor

收稿日期: 2024-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52374387)

作者简介: 许利剑, 男, 湖南工业大学教授, 博士 (后), 主要研究方向为生物电化学, E-mail: xlj235@163.com

1 研究背景

多巴胺 (DA) 是人脑分泌的一种儿茶酚胺类神经递质, 是合成肾上腺激素和去甲肾上腺激素的前体物, 在人类中枢神经系统和心血管系统中具有重要的作用^[1]。DA 代谢失衡或含量异常, 会导致精神分裂、帕金森等严重的神经系统疾病^[2-3]。因此, DA 的简易快速检测是必不可少的。目前已经开发了多种方法用于检测 DA, 包括色谱法^[4]、荧光光谱法^[5]、比色法^[6]和电化学法^[7]等。其中, 电化学法由于其操作简单、响应速度快、成本低廉、重复性好和环境友好等优点而受到越来越多的关注。但用于检测含有多组分、低浓度的污染物时, 电化学方法可能存在灵敏度低、线性范围窄、选择性较差等问题^[8-9], 所以需要使用具有催化活性的纳米材料对玻碳电极 (GCE) 进行修饰, 以提高其电化学检测性能。

目前, 已开发了多种材料用于修饰 GCE, 包括金属纳米材料^[10]、碳材料^[11-12]、金属有机框架^[13]、生物酶^[14]、有机聚合物^[15-16]等。上述纳米材料具有小尺寸、量子效应及表面效应等特点, 呈现出许多独特的物理及化学性质^[17]。然而, 由于纳米材料的粒径较小, 拥有较高比表面积的同时其稳定性性能较差, 在分析检测过程中容易出现不可控的团聚或脱落现象, 进而降低检测效果^[18]。针对这些问题, 通常会添加稳定剂 (如 Nafion 溶液) 将材料固定在电极表面, 然而导电性较差的稳定剂会对最终的检测效果构成影响。另一方面, 生物酶价格昂贵, 存在提取困难且在电极表面存在难保存以及易失活等问题^[19-20]。

聚合物水凝胶作为一种由交联合成或天然的聚合物组成的三维网络湿软材料, 具备可调控的多孔结构, 能够分散和负载纳米材料等特性, 且存在限域作用, 能够有效消解纳米材料易团聚和脱落等弊端^[21]。此外, 水凝胶的微水环境和三维结构是固定生物活性分子并维持其活性的良好载体, 这使得聚合物凝胶修饰的电化学传感器具有进行特定识别的潜力^[22]。然而, 在潮湿或水下环境中, 水凝胶膜同电极之间的界面稳定性较差, 尤其是在长期的电刺激过程中, 水凝胶会发生持续的体积膨胀, 导致水凝胶产生内部和界面裂纹、膜脱落等结构性破坏^[23]。水凝胶的溶胀变形会使其电化学性能急剧下降, 影响传感器检测性能和使用寿命; 另外, 长时间与水接触的水凝胶容易发生水解, 极大地限制了水凝胶电化学传感器的实用性和可靠性。

为了提高水凝胶基电化学传感器的抗溶胀性和稳定性, 本研究通过利用阳离子单体二甲基二烯丙基

氯化铵 (DM) 与具有生物相容性、低毒性的医用材料甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 之间的共聚作用, 制备了一种抗溶胀的导电水凝胶薄膜, 并将其用于构建 DA 电化学传感器 (P(DM-co-HEMA)/GCE), 从而提高检测的选择性、灵敏度和线性范围。

2 实验部分

2.1 试剂

甲基丙烯酸羟乙酯 ($C_6H_{10}O_3$, HEMA, 96%), N, N- 亚甲基双丙烯酰胺 ($C_7H_{10}N_2O_2$, MBA, 99%), 过硫酸铵 ($(NH_4)_2S_2O_8$, APS, 98%), 磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4 , 99%), 磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4 , 99%), 过氧化氢 (H_2O_2 , 质量分数为 30% 的水溶液), L- 抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$, AA, 99%), 尿酸 ($C_5H_4N_4O_3$, UA, 99%), D-(+)- 葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$, Glu, 99.5%), 氯化钾 (KCl, 99.5%), 铁氰化钾 ($K_3[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, 99.5%), 均购自北京伊诺凯科技有限公司; 二甲基二烯丙基氯化铵 ($C_8H_{16}ClN$, DM, 质量分数为 60% 的水溶液), 购自萨恩化学技术 (上海) 有限公司; 盐酸多巴胺 ($C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$, 98%), 购自安徽泽升科技有限公司; 亚铁氰化钾 ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, 99.5%), 购自天津市光复精细化工研究所。检测使用的浓度为 0.1 mol/L KCl 的 5 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 溶液, 由 0.1 mol/L KCl、5 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 及 5 mmol/L $K_4[Fe(CN)_6]$ 组成。所有溶液均用超纯水 (电阻率为 $18.25 M\Omega \cdot cm$) 配制。

2.2 表征方法

通过扫描电子显微镜 (SEM, SU8010, 日立) 观察水凝胶形貌; 采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Nicolet 380, 津工仪器科技有限公司) 分析水凝胶的化学组成; 利用电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华仪器有限公司) 检测修饰电极的性能; 采用流变仪 (DHR, Discovery H10, 瑟奇科技 (北京) 有限公司) 测定水凝胶的流变性能。

2.3 实验方法

2.3.1 P(DM-co-HEMA) 的制备

首先, 以 DM (0.16 mmol) 和 HEMA (0.85 mmol) 为原料, 加至 0.3 mL 的纯水中, 搅拌得到均匀溶液; 然后依次加入交联剂 MBA (1 mmol) 和引发剂 APS (8 mg), 搅拌 5 min, 得透明溶液; 接下来滴入 10 μL 的四甲基乙二胺 (TMEDA), 室温搅拌 2 min 后快速聚合, 即得到 P(DM-co-HEMA) 水凝胶。

2.3.2 流变性能测试

使用直径为 20 mm、厚度为 1.5 mm 的圆形塑料

模具制备 P(DM-co-HEMA) 水凝胶样品, 然后在流变仪中进行性能检测, 以下实验皆在 25 °C 下进行。

1) 应变扫描试验。在 1 rad/s 的固定频率下, 检测应变范围为 0.01%~100% 的线性黏弹性区域。

2) 小振幅频率扫描试验。在应变为 1% (在线性黏弹性区内) 的条件下, 扫描并记录 0.1~100 rad/s 频率范围内的储能模量、耗散模量随时间的变化。

3) 蠕变-恢复试验。评估水凝胶在 30 Pa 恒定应力下的黏性和弹性响应。

2.3.3 溶胀测试

在室温条件下, 将切割成正方形 (10 mm × 10 mm, 厚度为 2 mm) 的水凝胶样品浸泡在设定的液态环境中 (包括了水溶剂、不同 pH 值的磷酸缓冲溶液和有机溶剂), 直至溶胀平衡。每天测量一次水凝胶的质量, 并计算其溶胀比 (SR), 该计算式为

$$SR = [(m_s - m_0) / m_0] \times 100\%$$

式中: m_0 为原水凝胶质量; m_s 为膨胀水凝胶质量。

2.3.4 P(DM-co-HEMA)/GCE 的制备

首先, 需要对裸 GCE 实施预处理。利用粒径为 0.05 μm 的 α -Al₂O₃ 对 GCE 予以抛光, 接着依次于去离子水与乙醇中进行超声清洗, 旨在去除滞留在 GCE 表面的 α -Al₂O₃ 或其他残余物。随后, 将 3 μL 的 P(DM-co-HEMA) 前驱体溶液滴涂到经过预处理的 GCE 表面, 并且于室温下进行干燥。待其干燥完毕, 于去离子水中浸泡纯化 5 min, 即可以得到修饰电极 P(DM-co-HEMA)/GCE。

2.3.5 P(DM-co-HEMA)/GCE 性能测试

本研究中使用电化学工作站 (CHI660E) 测试 P(DM-co-HEMA)/GCE 的电化学性能。单体 (APS、MBA 和电解质单体 DM) 优化实验中的循环伏安法测试, 在 0.1 mol/L KCl 的 5 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 溶液中进行, 电压为 -0.6~0.6 V (vs. SEC); 在 P(DM-co-HEMA)/GCE 工作电极检测 DA 实验中, 循环伏安法 (CV) 和差分脉冲伏安法 (DPV) 测试在浓度为 0.2 mol/L、pH 值为 7.0 的 PBS 溶液中进行, 电压为 -0.6~0.6 V (vs. SEC); 计时电流测试、抗干扰性能测试和稳定性测试也在上述 PBS 溶液中进行, 且外加电压为 0.15 V。测试过程中使用三电极体系, 包括 P(DM-co-HEMA)/GCE 工作电极, 铂片 (对电极) 和饱和甘汞电极 (参比电极)。

3 结果与讨论

3.1 P(DM-co-HEMA) 的合成与表征

P(DM-co-HEMA) 水凝胶的简单合成路线及其传

感平台的构建见图 1。在室温条件下, 将水溶性的单体 DM、HEMA、MBA 溶解于水中, 在引发剂 APS 和催化剂 TMEDA 的作用下, DM 与 HEMA 能快速通过自由基聚合得到 P(DM-co-HEMA) 水凝胶。为构建 P(DM-co-HEMA)/GCE, 将含有 APS 和 TMEDA 的 P(DM-co-HEMA) 水凝胶前驱体溶液滴涂至预处理过的 GCE 表面, 依次经过烘干和浸泡除杂的后处理, 得到 P(DM-co-HEMA)/GCE。

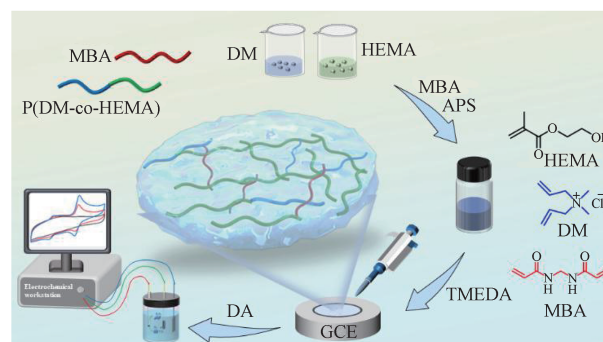
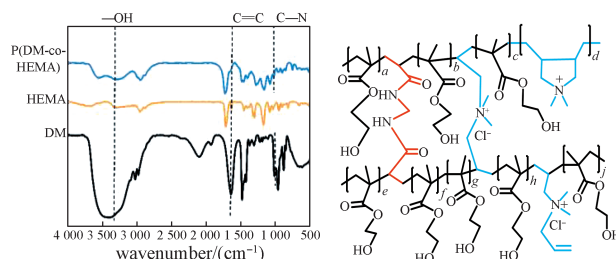


图 1 P(DM-co-HEMA) 水凝胶电化学传感器的制备流程图
Fig. 1 Preparation flow chart of P(DM-co-HEMA) hydrogel electrochemical sensors

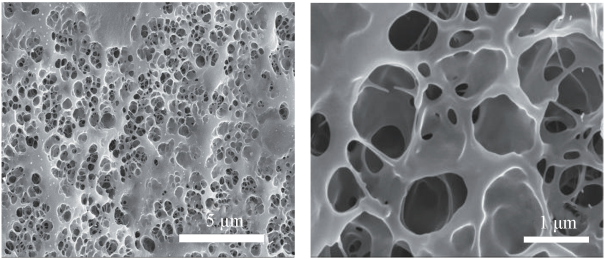
通过 FTIR 光谱确定薄膜的化学组成, 如图 2a 所示, 可以得知 DM、HEMA 以及两者的聚合物 P(DM-co-HEMA) 在 3 000~3 700 cm⁻¹ 处都有一个宽峰吸收峰, 其对应于羟基 (—OH) 的伸缩振动。其中, DM 单体由于不含有 —OH 基团, 该吸收峰可能归因于水中 —OH 官能团的伸缩振动。与 HEMA 和 DM 单体相比, P(DM-co-HEMA) 在 1 625 cm⁻¹ 处的 C=C 拉伸峰明显降低, 表明聚合成功, 其化学结构式如图 2b 所示。在合成的聚合物膜中, DM 基段形成季胺, 并呈现在主链上。此外, 由于 DM 中存在二乙烯基, 在聚合过程中可充当交联剂或在膜中保持未反应的乙烯基末端。图 2c 和 2d 为水凝胶的微观表征图。从 P(DM-co-HEMA) 水凝胶的 SEM 图像可看出, 水凝胶截面呈现致密的三维结构, 且孔径较小, 能在一定程度下保障制备的水凝胶在水下环境中具备一定的抗变形和抗溶胀能力。



a) P(DM-co-HEMA)、

HEMA、DM 的红外光谱图

b) P(DM-co-HEMA) 的内部化学结构式



c) 水凝胶 5 μm 扫描电镜图 d) 水凝胶 1 μm 扫描电镜图
图 2 水凝胶原料的红外光谱图、化学结构式以及扫描电镜图

Fig. 2 FTIR spectra, chemical structure and SEM images of the hydrogel raw materials

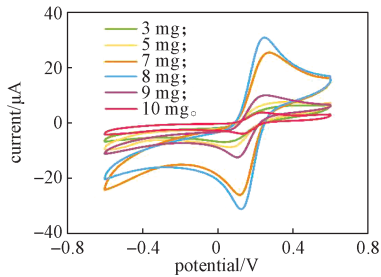
3.2 P(DM-co-HEMA) 的电化学性能优化

由于 APS、MBA 以及单体 DM 会对水凝胶的聚合速率、交联程度及导电性能产生影响，因此分别对 APS、MBA 及单体 DM 的用量进行了优化（具体的组分优化配比见表 1），以期得出最大电流响应的 P(DM-co-HEMA)/GCE，并用于后续 DA 的检测。实验得到的 APS、MBA、DM 组分优化的 CV 曲线和

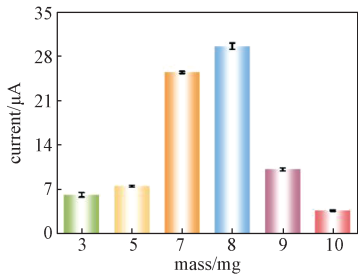
最佳电流响应柱状图详见图 3。

表 1 组分优化配比用量表

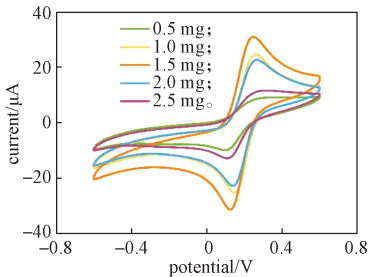
Table 1 Component optimization ratio dosage table					
优化物	DM/mg	HEMA/mg	MBA/mg	APS/mg	水 /mL
APS 优化	32	110	1.5	3	0.3
	32	110	1.5	5	0.3
	32	110	1.5	7	0.3
	32	110	1.5	8	0.3
	32	110	1.5	9	0.3
	32	110	1.5	10	0.3
MBA 优化	32	110	0.5	8	0.3
	32	110	1.0	8	0.3
	32	110	1.5	8	0.3
	32	110	2.0	8	0.3
	32	110	2.5	8	0.3
	21	110	1.5	8	0.3
DM 优化	32	110	1.5	8	0.3
	43	110	1.5	8	0.3
	54	110	1.5	8	0.3
	65	110	1.5	8	0.3



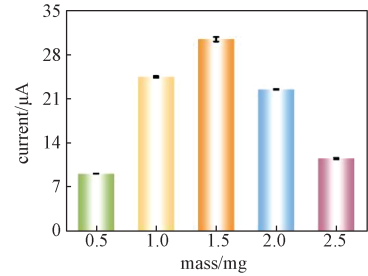
a) 不同 APS 含量的 CV 曲线



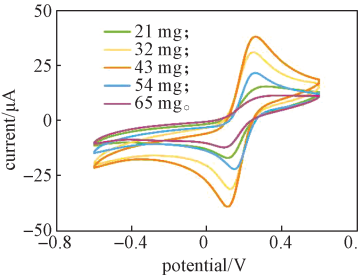
b) 不同 APS 含量的电流响应柱状图



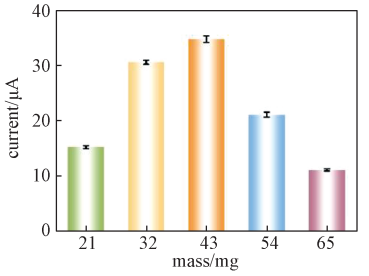
c) 不同 MBA 含量的 CV 曲线



d) 不同 MBA 含量的电流响应柱状图



e) 不同 DM 含量的 CV 曲线



f) 不同 DM 含量的电流响应柱状图

图 3 水凝胶中 APS、MBA、DM 组分优化的 CV 曲线和最佳电流响应柱状图

Fig. 3 CV curves and optimal current response histogram for optimization of APS, MBA and DM components in hydrogels

引发剂 APS 能产生自由基，引发单体发生聚合反应，因此 APS 的使用量能影响聚合反应速率，最终影响 P(DM-co-HEMA) 的性能。由图 3a 和 3b 可以看出，电流随着引发剂的添加量增加而增加，当 APS 的添加量达 8 mg 时，P(DM-co-HEMA)/GCE 有最大的电流响应值。随着 APS 添加量的持续增加，P(DM-co-HEMA)/GCE 电流响应逐渐下降。这是由于引发剂比例过高致使水凝胶聚合过度，水溶剂蒸发后薄膜表面出现褶皱现象，影响其电流响应。

交联剂 MBA 的作用是将线型分子相互连接在一起，形成三维网络结构，以提高材料的强度和弹性。适当的交联剂含量可以增强水凝胶的水下工作机械稳定性，交联过度则会导致水凝胶变得脆弱易碎，因此需要探究交联剂的最优含量。从图 3c 和 3d 可以看出，MBA 的添加量为 1.5 mg 时，该电极可以得到更大的电流响应。加入 MBA 的量过少，会导致水凝胶机械性能较差，在溶液中检测时不稳定，且会使电子传输通道过长而使得电流减弱；加入 MBA 过多

时, P(DM-co-HEMA) 交联过度, 水凝胶变脆而容易碎裂, 且阻碍了电子传输使电流减弱。

阳离子电解质的加入有利于水凝胶的导电性增强, 因此本实验进一步优化了电解质单体 DM 的加入量。由图 3e 和 3f 可看出, P(DM-co-HEMA)/GCE 的电流响应随着 DM 浓度的增加而增加, 当 DM 添加量为 43 mg 时, 水凝胶修饰电极有最大电流。随着 DM 添加量持续增加, 电流响应逐渐降低。这是由于 DM 单体中存在二乙烯基, 导致水凝胶交联过度, 影响电子传输。

3.3 水凝胶的流变性能

水凝胶的黏弹性能可以直接反映其分子间相互作用的强弱和内部网络的稳定性。因此, 为了考察 P(DM-co-HEMA) 水凝胶网络的稳定性, 对其进行流

变性能测试, 结果如图 4 所示。图 4a 所示结果表明, G' 和 G'' 曲线的交点为水凝胶网络的断裂点, 并确定了其线性黏弹区。随即在室温环境下以 1% 的应力(在线性黏弹区内)测量了该水凝胶在 0.1~100 rad/s 范围内的应变性能。如图 4b 所示, 随着振荡频率增加, P(DM-co-HEMA) 水凝胶的 G' 值始终高于其对应的 G'' 值, 且基本平行。表明水凝胶始终是黏弹性固体, 同时进一步说明 P(DM-co-HEMA) 水凝胶能在电极表面形成具有稳定网络结构的水凝胶薄膜。此外, 对水凝胶进行了蠕变-恢复测试以探究水凝胶在承受恒定应力(弹性)后突然释放应力(恢复)时的弹性和恢复行为, 所得结果见图 4c。对水凝胶施加 30 Pa 恒力, 60 s 后释放外力, 水凝胶松弛后有较好的恢复性, 表明水凝胶有较好的变形恢复性能。

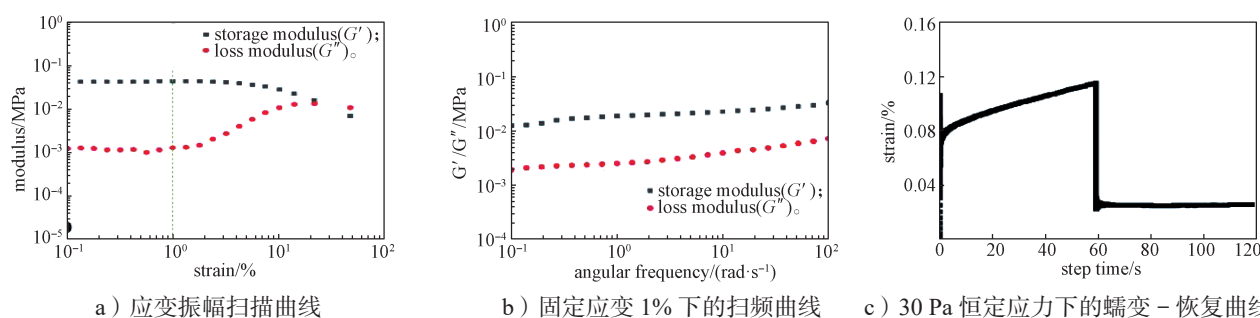


图 4 P(DM-co-HEMA) 水凝胶流变性能测试结果

Fig. 4 Rheological property test results of P(DM-co-HEMA) hydrogels

3.4 水凝胶的抗溶胀性能

抗溶胀性能是水凝胶在水下环境应用的关键因素, P(DM-co-HEMA) 表面存在着疏水基团和阳离子基团, 与渗透的自由水分子之间会产生排斥作用, 从而降低溶胀比, 最终实现抗溶胀的效果, 其抗溶胀示

意图如图 5a 所示。本实验首先将 P(DM-co-HEMA) 水凝胶连续浸泡 8 d, 并对其质量变化进行观察, 探究该水凝胶在去离子水、PBS 溶液以及其他溶剂中的溶胀行为差异, 结果见图 5b 和 5c。

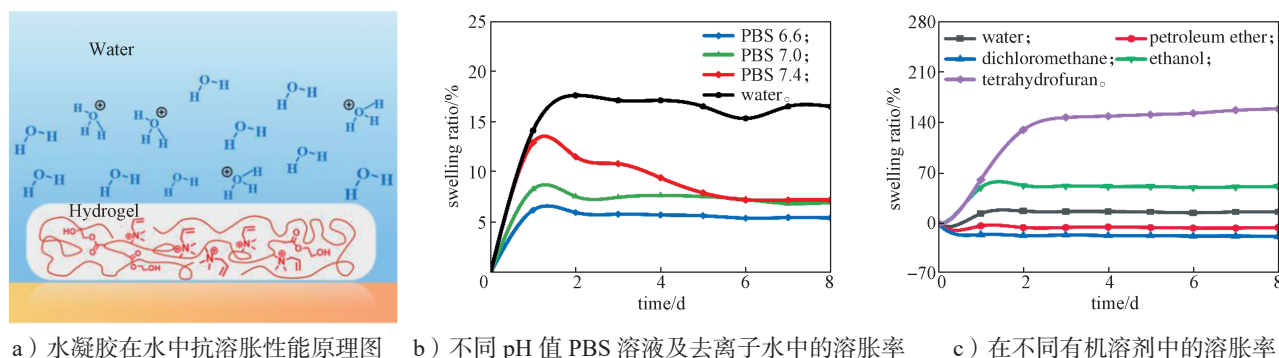


图 5 P(DM-co-HEMA) 水凝胶抗溶胀原理示意图及测试结果

Fig. 5 Schematic diagram and test results of anti-swelling properties of P(DM-co-HEMA) hydrogels

由图 5b 可知, P(DM-co-HEMA) 在水中的溶胀率比其在 PBS 溶液中的溶胀率要大, 其平均溶胀率为 16.3%, 在盐环境中, 水凝胶网络会产生相分离, 进而向强韧性转变, 增加水凝胶的韧性, 从而增强其抗溶胀作用。而在弱酸性环境下 (pH 值为 6.6),

P(DM-co-HEMA) 的溶胀率最小, 其可能原因是由于渗透到水凝胶内部的自由水分子与 DM 之间的静电排斥而被排除, 从而使渗透压降低。另一方面, 该水凝胶内的 PHEMA 链可提供氢键, 以此对抗水凝胶的变形, 并且 PHEMA 链提供的疏水基团能够进一步地

降低该水凝胶的渗透压,产生抗溶胀效果。值得注意的是,与在 pH 值为 6.6 和 7.0 的 PBS 溶液环境相比, P(DM-co-HEMA) 水凝胶在弱碱性环境 (pH 值为 7.4) 中的溶胀程度更明显,这是由于水凝胶的部分正电荷基团被中和,致使其水凝胶的静电排斥作用减弱,从而增大其溶胀率;且 P(DM-co-HEMA) 在弱碱性环境下容易发生部分水解,导致其质量降低,因此该溶胀率曲线在后期呈现明显的下降态势。而在不同的有机溶剂中 (图 5c), P(DM-co-HEMA) 水凝胶呈现出膨胀和收缩两种情况,在四氢呋喃 (Tetrahydrofuran)

和乙醇 (Ethanol) 溶剂中,水凝胶呈现出较大幅度的溶胀,且在四氢呋喃中的溶胀率增加最为明显,其平均溶胀率为 138.4%;在石油醚 (Petroleum ether) 和二氯甲烷 (Dichloromethane) 溶剂中,水凝胶呈现出明显的收缩状态。

3.5 水凝胶的电化学性能检测

在 pH 值为 7.0 的 0.2 mol/L PBS 溶液中,对裸 GCE 和 P(DM-co-HEMA)/GCE 进行 CV 扫描,扫描速率为 100 mV/s,其结果如图 6 所示。

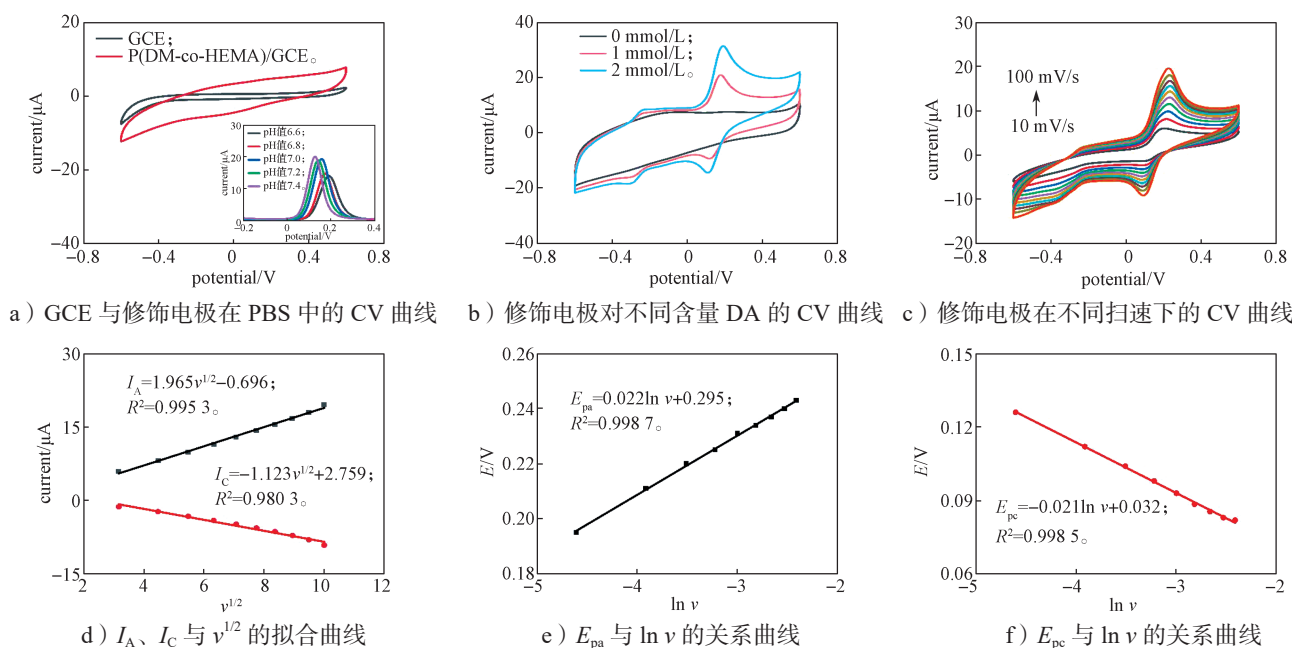


图 6 P(DM-co-HEMA)/GCE 对 DA 的电化学检测结果

Fig. 6 Electrochemical detection results of P(DM-co-HEMA)/GCE to DA

由图 6a 可知,裸 GCE 和 P(DM-co-HEMA)/GCE 在 $-0.6 \sim +0.6$ V 的电位范围内没有明显的峰电位。以 P(DM-co-HEMA)/GCE 检测 DA 时, PBS 的 pH 值是影响电化学检测的重要因素,因此首先利用 DPV 法对检测 DA 所需的 pH 值进行了优化,其结果如图 6a 中的插图所示。当 DA 的浓度为 1 mmol/L 时, P(DM-co-HEMA)/GCE 在 0.2 V 电位附近出现一个由多巴胺引起的氧化峰,由此可知该电极能够针对 DA 产生电化学响应。此外,在不同 pH 值 PBS 溶液中,由氧化峰的峰电流值变化可知电极表面的 DA 在 pH 值为 7.0~7.4 弱碱性环境中的氧化反应更强。但因水凝胶在碱性环境的溶胀现象更明显,因此选择在 pH 值为 7.0 的 PBS 溶液中检测 DA。如图 6b 所示,当 DA 浓度增加到 2 mmol/L 时, P(DM-co-HEMA)/GCE 的响应电流相应地增加了; DA 的还原峰电位出现在 0.1 V 处,电流响应也随着 DA 浓度的增加而增加。因此,所构建的 P(DM-co-HEMA)/GCE 对 DA 的存

在和浓度变化都有响应。随后,使用不同扫描速率对同一浓度的 DA 进行测试,其结果如图 6c 所示。当扫描速率从 10 mV/s 增加到 100 mV/s 时,其氧化峰的峰电流随着扫描速率的增加而增加。此外,随着扫描速率增加,DA 氧化峰电位向正偏移,还原峰电位向负偏移。由此可推测 DA 在修饰电极上的电化学反应是准可逆的。如图 6d 所示,氧化峰电流 (I_A) 和还原峰电流 (I_C) 与扫描速率 v 的平方根表现出良好线性关系,其线性方程分别为 $I_A = 1.965v^{1/2} - 0.696$ ($R^2 = 0.9953$), $I_C = -1.123v^{1/2} + 2.759$ ($R^2 = 0.9803$),表明 DA 在 P(DM-co-HEMA)/GCE 上的电化学氧化还原反应是受扩散控制的过程。如图 6e 和 6f 所示,氧化峰电位和还原峰电位与扫描速率的对数呈线性关系,其表达式分别为 $E_{pa} = 0.022 \ln v + 0.295$ ($R^2 = 0.9987$), $E_{pc} = -0.021 \ln v + 0.032$ ($R^2 = 0.9985$)。因此,电子转移数可由如下公式求得:

$$E = E^\circ + (RT/anF) \ln(RT k^0/anF) + (RT/anF) \ln v。$$

式中: T 为开尔文温度 (K); R 为理想气体常数 (其取值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$); k° 为非均相电子转移速率; E° 为形式电势 (V); F 为法拉第常数 (其取值为 $96485 \text{ C}/\text{mol}$)。

对于准可逆过程, α 一般为 0.5, 计算出 n 为 2.4,

由此可以得知, DA 的氧化是一个双电子转移的准可逆过程。

图 7 为 P(DM-co-HEMA)/GCE 对 DA 的氧化机制示意图、对不同浓度 DA 的响应, 以及工作电极的抗干扰性和稳定性测试结果。

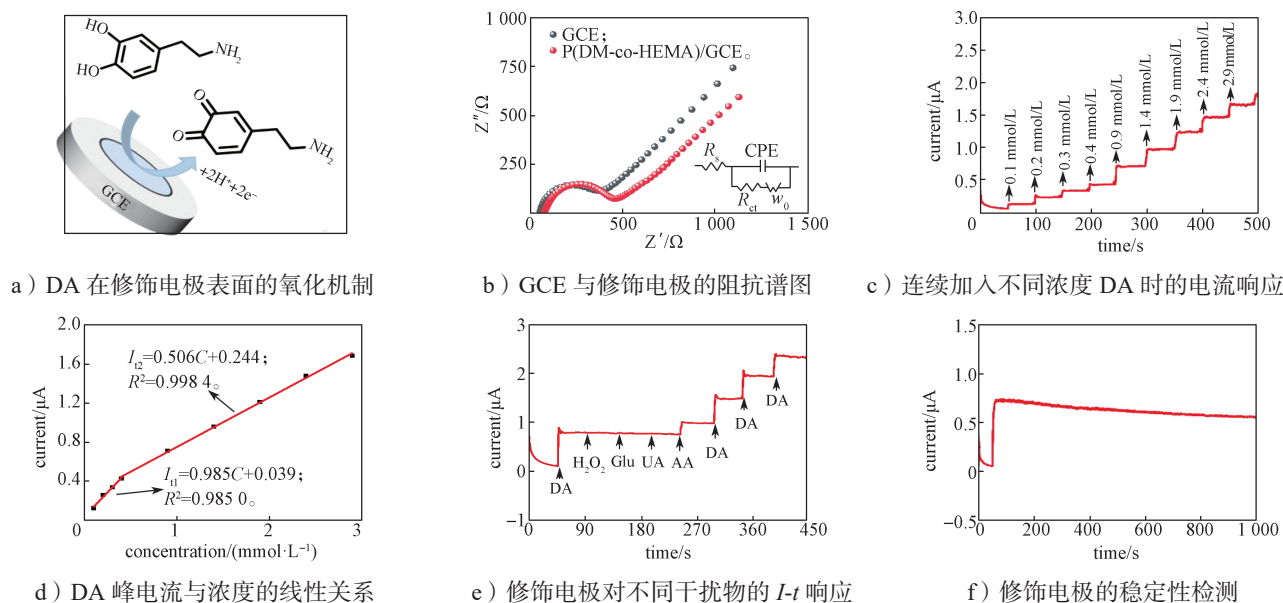


图 7 P(DM-co-HEMA)/GCE 对 DA 的氧化机制、对不同浓度的 DA 的响应以及该电极的抗干扰性和稳定性

Fig. 7 Oxidation mechanism of P(DM-co-HEMA)/GCE to DA with its response to different concentrations of DA, anti-interference performance, and stability of the electrode

经计算可得, DA 在 P(DM-co-HEMA)/GCE 电极上的电化学氧化机制可与图 7a 表示, 经过 2 电子 2 质子的转移, DA 被氧化成多巴醌。图 7b 为裸 GCE 和 P(DM-co-HEMA)/GCE 的电化学阻抗谱 (EIS)。图中半圆的直径等于电子转移电阻 R_{ct} , 实验测得 GCE 的 R_s 为 52.93, R_{ct} 为 293.9; P(DM-co-HEMA)/GCE 的 R_s 为 77.15, R_{ct} 为 349.4, 这一结果表明, 该工作电极的电阻率比裸 GCE 的电阻率略高。为了系统地分析 P(DM-co-HEMA)/GCE 对多巴胺的响应行为, 本研究在电位为 +0.15 V 的条件下, 通过计时电流法来评价该电极对 DA 浓度变化的响应情况, 所得结果如图 7c 和 7d 所示。由图可发现其电流值随着 DA 浓度的增加而不断增加, 形成两段不同斜率的线性区域 (0.1~0.4 mmol/L 和 0.4~2.9 mmol/L), 其最低检测限为 $7.41 \mu\text{mol/L}$ 。为了评价 P(DM-co-HEMA)/GCE 在检测 DA 过程中的抗干扰性, 使用计时电流法在 +0.15 V 的电压下测定常见干扰物质 (如 AA、UA、Glu 和 H_2O_2) 对信号的影响。图 7e 显示了该电极对 DA (1 mmol/L) 和干扰物 (2 mmol/L) 的电流响应。其结果证明了 DA 产生的电流响应远大于上述的干扰物的电流响应, 初步验证 P(DM-co-HEMA)/GCE 传感器对 DA 的检测表现出良好的抗干扰性。此外, 通

过使用计时电流法对 P(DM-co-HEMA)/GCE 检测多巴胺 (1 mmol/L) 的稳定性进行了评价, 观察其 1 000 s 内的电流响应, 结果如图 7f 所示。由图可知, 该电流值在 DA 滴加之后能够迅速达到其峰值并且在一定时间内保持相对稳定, 可说明该工作电极具有良好的稳定性。

4 结论

本研究以 DM 为主要成分, HEMA 和 MBA 为辅助结构单体, 制备了聚电解质 P(DM-co-HEMA) 水凝胶薄膜, 并对其性能和应用进行了研究, 可得出如下结论:

1) 通过在不同溶液中连续浸泡 8 d 的实验结果, 证明了 P(DM-co-HEMA) 具有良好的抗溶胀性和水解稳定性;

2) 在最佳条件下, P(DM-co-HEMA)/GCE 对 DA 浓度检测的线性检测范围为 0.1~0.4 mmol/L 以及 0.4~2.9 mmol/L, 其最低检出限为 $7.41 \mu\text{mol/L}$ (信噪比为 3), 并且表现出良好的抗干扰性和稳定性;

3) 提供了一种可适用于水下环境中使用的抗溶胀水凝胶基电化学传感器的简易制备策略, 为水凝胶电化学传感器的研究提供了新思路。

参考文献:

- [1] BOSTICK D T, HERCULES D M. Quantitative Determination of Blood Glucose Using Enzyme Induced Chemiluminescence of Luminol[J]. *Analytical Chemistry*, 1975, 47(3): 447–452.
- [2] KARIKALAN N, VELMURUGAN M, CHEN S M, et al. A Copper Hexacyanocobaltate Nanocubes Based Dopamine Sensor in the Presence of Ascorbic Acid[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(54): 48523–48529.
- [3] GHANBARI K, HAJHEIDARI N. ZnO–Cu_xO/Polypyrrole Nanocomposite Modified Electrode for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid[J]. *Analytical Biochemistry*, 2015, 473: 53–62.
- [4] ZHAO X J, WANG N, ZHANG M J, et al. Simultaneous Determination of Five Amino Acid Neurotransmitters in Rat and Porcine Blood and Brain by Two-Dimensional Liquid Chromatography[J]. *Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2021, 1163: 122507.
- [5] CHIBAC A L, MELINTE V, BURUIANA T, et al. Fluorescent Polymeric Sensors Containing Boronic Acid Derivatives for Sugars and Dopamine Detection. Sensing Characteristics Enhancement by Au NPs[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 253: 987–998.
- [6] JACKOWSKA K, KRYSINSKI P. New Trends in the Electrochemical Sensing of Dopamine[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(11): 3753–3771.
- [7] SUN X J, ZHANG L, ZHANG X H, et al. Electrochemical Dopamine Sensor Based on Superionic Conducting Potassium Ferrite[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2020, 153: 112045.
- [8] ZHANG Y H, LEI Y N, LU H, et al. Electrochemical Detection of Bisphenols in Food: A Review[J]. *Food Chemistry*, 2021, 346: 128895.
- [9] WANG X, WU M, LI H, et al. Simultaneous Electrochemical Determination of Hydroquinone and Catechol Based on Three-Dimensional Graphene/MWCNTS/BMIMPF₆ Nanocomposite Modified Electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 192: 452–458.
- [10] BIAŁAS K, MOSCHOU D, MARKEN F, et al. Electrochemical Sensors Based on Metal Nanoparticles with Biocatalytic Activity[J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(4): 172.
- [11] ROSENBERGER A G, DRAGUNSKI D C, MUNIZ E C, et al. Electrospinning in the Preparation of an Electrochemical Sensor Based on Carbon Nanotubes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 298: 112068.
- [12] FARIDBOD F, SANATI A L. Graphene Quantum Dots in Electrochemical Sensors/Biosensors[J]. *Current Analytical Chemistry*, 2019, 15(2): 103–123.
- [13] BAGHERI N, KHATAEE A, HABIBI B, et al. Mimetic Ag Nanoparticle/Zn-Based MOF Nanocomposite (AgNPs@ZnMOF) Capped with Molecularly Imprinted Polymer for the Selective Detection of Patulin[J]. *Talanta*, 2018, 179: 710–718.
- [14] NSABIMANA A, LAN Y X, DU F X, et al. Alkaline Phosphatase-Based Electrochemical Sensors for Health Applications[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(15): 1996–2006.
- [15] LÜ H T, YANG L L, ZHOU Y, et al. Non-Enzymatic Electrochemical Sensors Based on Conducting Polymer Hydrogels for Ultrasensitive Carbaryl Pesticide Detection[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(4): 047506.
- [16] LI X Y, FALCONE N, HOSSAIN M N, et al. Development of a Novel Label-Free Impedimetric Electrochemical Sensor Based on Hydrogel/Chitosan for the Detection of Ochratoxin A[J]. *Talanta*, 2021, 226: 122183.
- [17] XU Y Q, YU Y J, XUE S, et al. Innovative Electrochemical Sensor Based on Graphene Oxide Aerogel Wrapped Copper Centered Metal-Organic Framework to Detect Catechol[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 899: 115686.
- [18] CHEN Y L, HUANG W, CHEN K J, et al. A Novel Electrochemical Sensor Based on Core-Shell-Structured Metal-Organic Frameworks: The Outstanding Analytical Performance Towards Chlorogenic Acid[J]. *Talanta*, 2019, 196: 85–91.
- [19] XIE Y, YU Y H, LU L M, et al. CuO Nanoparticles Decorated 3D Graphene Nanocomposite as Non-Enzymatic Electrochemical Sensing Platform for Malathion Detection[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 812: 82–89.
- [20] MOŠKON J, ŽUNTAR J, DRVARIČ TALIAN S, et al. A Powerful Transmission Line Model for Analysis of Impedance of Insertion Battery Cells: A Case Study on the NMC-Li System[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(14): 140539.
- [21] DHANJAI, SINHA A, KALAMBATE P K, et al. Polymer Hydrogel Interfaces in Electrochemical Sensing Strategies: A Review[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 118: 488–501.
- [22] FU L, YU A M, LAI G S. Conductive Hydrogel-Based Electrochemical Sensor: A Soft Platform for Capturing Analyte[J]. *Chemosensors*, 2021, 9(10): 282.
- [23] SHAFIQUE H, VRIES J D, STRAUSS J, et al. Advances in the Translation of Electrochemical Hydrogel-Based Sensors[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2023, 12(1): e2201501.

(责任编辑: 廖友媛)