分子印迹电化学传感器选择性识别及电催化检测多巴胺

魏小平 常川 李建平*

(桂林理工大学化学与生物工程学院 桂林 541004)

摘要 以多巴胺为模板分子、溴酚蓝为单体,在玻碳电极表面制得分子印迹膜。洗脱后重新吸附多巴胺分子,同时利用聚溴酚蓝膜对多巴胺氧化的电催化作用,对多巴胺进行定量分析。多巴胺在 $0 \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L 浓度范围内与电流变化值有线性关系。由于印迹膜的催化作用,检出限达 1.62×10^{-10} mol/L。该传感器可用于选择性测定多巴胺,抗坏血酸和尿酸等共存物不干扰测定。利用该传感器直接测定了血清中多巴胺含量,回收率在 95.2%~103.0%之间。

关键词 分子印迹;电催化;多巴胺;传感器;聚溴酚蓝

A Molecular Imprinted Electrochemical Sensor For Selectively and Electro-catalytically Voltammetric Determination of Dopamine

Wei, Xiaoping Chang, Chuan Li, Jianping*

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract A novel strategy for improving the sensitivity of molecular imprinted electrochemical sensor was proposed and dopamine (DA) was selected as the template molecular in this assay. The electroactive membrane of poly-bromophenol blue (BB) which was polymerized on the electrode surface acted as molecular imprinted membrane of DA. To prepare poly-BB-DA molecularly imprinted polymer (MIP), CV scans were performed for 30 cycles in the potential range between -1.0 and 1.8 V at 50 mV/s in an acetate buffer solution (pH=4.0) containing 1.0×10^{-3} mol/L DA and 3.0×10^{-3} mol/L BB at 25 °C. The MIP electrode was washed by methanol (50% in volume) for 12 min to remove template molecules. Differential pulse voltammetry (DPV) was performed after the rebinding reaction of the DA and the MIP membrane in DA sample solutions for 6 min. With the increasing of the DA concentration, the binding sites in the membrane taken by DA molecules also increased, so was the peak current in the DPV analysis. The sensitivity was improved significantly due to the signal amplifying effect produced by the catalytic effect of electro oxidation of dopamine on BB membrane. The experimental conditions were also optimized. Electrochemical measurements for the MIP membrane characterization were carried out in the supporting electrolyte of 0.01 mol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ solution containing 0.5 mol/L KCl. CV was performed from -0.2 to 0.6 V at a scan rate of 100 mV/s. DPV was performed in the supporting electrolyte of 0.1 mol/L PBS (pH 7.4) over a potential range of -0.1 to 0.6 V, with the pulse amplitude of 50 mV and the scan rate of 50 mV/s. All measurements were carried out at room temperature (25 °C). DA was determined by DPV, and there was a linear relationship between oxidation currents and DA concentrations in the range of $0 \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L with a detection limit of 1.62×10^{-10} mol/L. This is one of the most sensitive sensors for DA determination due to the catalytic oxidation of DA on electroactive MIP.

Keywords molecular imprint; electro-catalysis; dopamine; sensor; poly-bromophenol blue

1 引言

分子印迹电化学传感器研究近来广受人们关注^[1~3]。它可利用印迹分子电化学反应进行直接检测^[4~6],也可以通过小分子的电活性物质作为探针进行间接检测^[7~9]。由于都是利用印迹分子进入印迹膜前后电活性探针或印迹分子本身电化学信号的变化进行检测,而印迹孔穴数量较少,所产生的电信号不够强,故灵敏度不高。因此,提高检测的灵敏度仍然是分子印迹传感器研究的热点内容^[10]。本课题组曾将酶放大效应与分子印迹电化学传感器相结合,大大提高了电化学生物传感器检测的灵敏度^[11,12]。但酶容易受检测环境

因素等影响,同时还需掩蔽、竞争等多个步骤,操作较为复杂。本文报道一种利用印迹膜本身对印迹分子电催化作用的传感器,即利用膜的电催化效应来提高检测的灵敏度。

多巴胺(DA)是一种关键神经递质。DA 电化学传感器的研究无论是在生理功能研究方面还是在临床应用方面都具有重要的实际意义。利用分子印迹电化学传感器测定 DA 已有较多报道^[13~18],其中本课题组采用门控制效应法检出限可达 1.98×10^{-9} mol/L。本文提出一种新的提高分子印迹电化学传感器灵敏度的方法,以溴酚蓝为功能单体,在玻碳电极表面电聚合制备 DA 分子印

* E-mail: likianping@263.net

Received December 28, 2012; published March 26, 2013.

Project supported by the Natural Science Foundation of China (No. 21165007) and Guangxi Natural Science Foundation (No. 2012GXNSFAA053032).

项目受国家自然科学基金(No. 21165007)和广西自然科学基金(No. 2012GXNSFAA053032)资助。

迹膜. 利用聚溴酚蓝修饰电极对 DA 电化学氧化的催化作用^[19], 增大印迹膜中 DA 的氧化电流, 从而大大提高检测的灵敏度, 使检出限大大降低. 此方法简单, 灵敏度高, 选择性好.

2 结果与讨论

2.1 聚溴酚蓝膜的形成

溴酚蓝(BB)单体在 $-1.0 \sim 1.8$ V 范围内循环扫描 30 圈, 图 1 为在模板分子多巴胺存在下玻碳电极上溴酚蓝电聚合过程中的循环伏安(CV)曲线. 扫描第一圈可见一明显的氧化峰, 由单体 BB 氧化产生, 随扫描进行峰电位稍微正移. 没有对应的还原峰, 说明 BB 单体发生完全不可逆的反应. 峰电流随着扫描次数骤减, 说明 BB 氧化生成的阳离子自由基立即聚合成膜. 此后随扫描进行缓慢下降, 但最终未下降到零, 说明膜不完全绝缘. 表明在玻碳电极表面形成了一层溴酚蓝-多巴胺分子印迹膜.

图 1 电聚合溴酚蓝-多巴胺分子印迹膜

Figure 1 Electropolymerization of the bromophenol blue-dopamine molecular imprinted membrane

2.2 聚溴酚蓝膜对多巴胺的电催化

DA 在玻碳电极和聚溴酚蓝修饰电极上的循环伏安图如图 2. 图中可见, DA 在玻碳电极上于 0.27 V 出现一个氧化峰(a), 而在聚溴酚蓝修饰电极上, 该峰明显增大(b), 说明聚合修饰电极对多巴胺有明显的催化作用. 此外, 聚溴酚蓝修饰电极在空白溶液中基本没有明显的氧化还原电流产生(c).

2.3 分子印迹膜的电化学表征

本文采用循环伏安法(CV)表征膜的特性. 由于分子印迹膜中模板分子被洗脱形成了印迹孔穴, 这些印迹孔穴可以作为电子传质通道, 在此通道发生分子识别过程后, 又阻碍或堵塞了底液和电极表面间的电子传递过程, 引起电流发生了相应的变化, 分析得出电流信号与支持电解质中分析物浓度间的关系, 从而进行膜特性的表征.

图 2 电极在 pH 7.4 PBS 底液中的循环伏安图

Figure 2 CV results of electrodes in pH=7.4 PBS solution

a. 1.0×10^{-4} mol/L DA + GCE; b. 1.0×10^{-4} mol/L DA + BB modified electrode; c. BB modified electrode 0.10 mol/L PBS

如图 3A, 3B 所示, 曲线“a”和曲线“b”分别是裸玻碳电极和分子印迹膜修饰电极在铁氰化钾/亚铁氰化钾溶液中的 CV 图. 由于形成了分子印迹膜, 使铁氰化钾/亚铁氰化钾探针离子对在底液和电极表面间发生氧化还原反应的难度显著增强, 因此铁氰化钾/亚铁氰化钾峰电流显著降低; 曲线“c”是分子印迹膜经过洗脱后的 CV 图, 说明模板分子从分子印迹膜上被洗脱下来, 进而形成的印迹孔穴为铁氰化钾/亚铁氰化钾探针离子对提供了传质通道, 因此峰电流从曲线“b”又增加到“c”; 曲线“c”到曲线“d”的过程是重吸附印迹分子的过程, 分子印迹膜上的分子印迹孔穴被模板分子重新吸附, 即传质通道被堵塞, 因而如曲线“d”所示, 峰电流再次降低. 由以上变化可以看出, 溴酚蓝-多巴胺分子印迹膜对模板分子多巴胺有着特异性的识别能力.

2.4 分子印迹膜的 XPS 表征

由图 4 可知, 溴酚蓝所含 Br (70.95 eV)和 S (169.19 eV)原子在电聚合成膜和洗脱后含量几乎不变, 说明洗脱过程中膜本身稳定性良好. 而多巴胺所含的 N (399.99 eV)原子在洗脱后含量明显降低, 说明在洗脱步骤印迹膜孔穴中的多巴胺基本得到了洗脱, 证明分子印迹膜有良好的印迹性能.

2.5 条件优化

2.5.1 底液的选择及 pH 的优化

分别在含 0.05 mol/L 氯化钾的硼酸缓冲液、磷酸盐缓冲液、醋酸缓冲液和碳酸氢钠-碳酸钠缓冲液中测定 1×10^{-8} mol/L 多巴胺, 研究了不同底液对测定信号的影响. 采用差分脉冲伏安法, 电位范围 0~0.8 V, 扫速 50 mV/s, 振幅为 50 mV. 结果表明, 磷酸盐缓冲液的响应电流有最大值, 因此应考虑选择磷酸盐缓冲溶液作为底液.

图3 不同情况下非分子印迹膜传感器的循环伏安扫描图

Figure 3 CVs of the nMIP sensor in different conditions

a. bare GCE electrode; b. MIP-electrode; c. MIP-electrode after template removal; d. MIP-electrode after rebinding; e. bare GCE electrode; f. nMIP-GCE electrode; g. nMIP-GCE electrode after removal template step

图4 不同情况下分子印迹膜传感器的 XPS 图

Figure 4 XPS survey spectrum for the MIP sensor under different conditions

a. MIP-electrode; b. MIP-electrode after template removal

由于 DA 是人体的神经递质单元, pH 对其有较大的影响, 文献^[20]指出, DA 在 pH=7.0 的中性条件下比较稳定. 试验分别在 10 mL 含有 0.05 mol/L 氯化钾的不同 pH 值的磷酸盐缓冲液(pH=6, 6.5, 7, 7.4, 8)中测定 1×10^{-8} mol/L 多巴胺. 由图 5 可知当 pH 小于 7.4 时, 响应

电流随 pH 升高而逐渐升高, 在 pH 7.4 时达到最大值, 当 pH 大于 7.4 时, 响应电流逐渐下降. 这个结果表明, 当溶液的 pH 值较小时, 由于处于酸性条件下, DA 会分解, 从而导致测定的电流信号降低. pH 值过大, 由于处于碱性条件下, DA 可能会本身聚集成团, 从而导致测定的电流信号降低. 实验发现, 磷酸盐缓冲液的 pH 值为 7.4 时得到较好的测定电流信号, 故选择底液磷酸盐缓冲液的 pH 为 7.4.

图5 磷酸盐缓冲液 pH 值的影响

Figure 5 Effect of the pH value of PBS on determination

1×10^{-8} mol/L DA, scan range of 0~0.8 V, scan rate of 50 mV/s, and amplitude of 50 mV

2.5.2 吸附富集时间优化

将传感器放入 1×10^{-8} mol/L 多巴胺中搅拌富集, 每隔 2 min 于 10 mL 含 0.05 mol/L 氯化钾的 0.10 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中进行差分脉冲伏安扫描, 得到富集时间的差分脉冲伏安(DPV)图. 如图 6 所示, 当富集时间为 6 min 时, 峰电流值达到稳定, 说明溶液中的多巴胺进入孔穴在 6 min 可以达到平衡. 因此, 确定富集时间为 6 min.

图6 多巴胺吸附富集时间影响

Figure 6 Effect of adsorption time of dopamine

1×10^{-8} mol/L DA, scan range of 0~0.8 V, scan rate of 50 mV/s, amplitude of 50 mV

2.6 工作曲线

将洗脱多巴胺后的分子印迹膜传感器在不同浓度的多巴胺溶液中富集 6 min, 随着待测多巴胺浓度的增大, 多巴胺进入孔穴的量增多, 从而在聚溴酚蓝印迹膜上的电催化氧化电流增大. 图 7 是不同浓度多巴胺溶液的分子印迹膜传感器的 DPV 图, 在 $0 \sim 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内随着待测液中的多巴胺浓度增大峰电流值逐步升高, 二者间呈良好的线性关系(图 7), 线性方程为 $\Delta I(\mu\text{A}) = 0.0522c(\text{mol/L}) + 2.1821$ ($r = 0.9983$). 通过 $D_L = 3\delta_b/K$ 可以求得检出限 D_L 为 1.62×10^{-10} mol/L. 公式中 D_L 为 95% 置信度时的检出限; δ_b 为空白样品检测的标准偏差; K 为工作曲线的斜率.

图 7 在不同浓度多巴胺溶液中的分子印迹膜传感器的 DPV 图
Figure 7 DPV of MIP-sensor in different concentrations of dopamine
a~i: 0, 2, 10, 20, 35, 50, 60, 70, 85, 95, 110, 120 ($\times 10^{-8}$) mol/L DA

将非分子印迹膜修饰玻碳电极在不同浓度多巴胺溶液中富集 6 min, 用水清洗, 置于含 0.05 mol/L 氯化钾的 pH 7.4 的磷酸盐缓冲溶液中用差分脉冲伏安法测量电流, 结果电流信号极低, 并且不随多巴胺浓度改变而变化, 说明非特异性吸附的影响很小.

与文献中其它类似的多巴胺分子印迹电化学传感器相比, 由于采用了印迹膜的电催化, 灵敏度有显著的提高(表 1).

2.7 干扰试验

生物样品中多巴胺检测时, 抗坏血酸、尿酸等还原

性物质的干扰是主要考虑的问题. 抗坏血酸和尿酸分别存在下记录的多巴胺响应曲线如图 8, 可见, 5×10^{-5} mol/L 抗坏血酸和尿酸对 5×10^{-7} mol/L 多巴胺的测定基本没有影响. 在上述优化条件下试验了其它离子对 1.0×10^{-7} mol/L 多巴胺的干扰, 控制相对误差 $\pm 5\%$, 500 倍的 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , 100 倍的 Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} 和 50 倍的 Cu^{2+} , Cd^{2+} 对测定均无干扰. 说明本方法具有较好的选择性.

图 8 在含干扰物质溶液中的 DPV 图
Figure 8 DPV recorded in solutions containing interferences
a. 5×10^{-7} mol/L dopamine; b. a + 5×10^{-5} mol/L ascorbic acid; c. a + 5×10^{-5} mol/L uric acid

2.8 传感器的重现性和稳定性研究

在含 0.05 mol/L 氯化钾的 pH 7.4 的磷酸盐缓冲溶液中, 用该传感器对 5.0×10^{-7} mol/L 的多巴胺连续测定 10 次, 测得 RSD 为 1.4%, 表明该传感器对多巴胺的测定有比较好的重现性. 用同样的方法制备了五个不同批次传感器, 在含 0.05 mol/L 氯化钾的 pH=7.4 的磷酸盐缓冲溶液中, 用该传感器对 5.0×10^{-7} mol/L 的多巴胺进行测定, 检测结果的相对标准偏差为 3.1%, 说明不同批次的分子印迹传感器之间有着良好的重现性. 将该传感器分别在无水乙醇、二次水和丙酮中超声清洗 20 min, 超声后测定 5.0×10^{-7} mol/L 的多巴胺, 发现其电流响应与超声前并无太大变化, 表明该传感器有很好的稳定性. 将传感器放入 4 °C 冰箱中保存一至两周, 对多巴胺测定的灵敏度下降分别为 2% 和 6%, 表明该传感器具有较好稳定性.

表 1 几种分子印迹电化学传感器(MIPECS)检测限对比

Table 1 The comparison of the detection limits of several MIP electrochemical sensors

MIP-modified electrode	Detection method	Detection limits/(mol·L ⁻¹)	Reference
Sol-gel-MIPs/GCE	SWV	1.0×10^{-6}	[14]
Poly <i>o</i> -phenylenediamine-MIPs/Au	DPV	1.3×10^{-7}	[15]
poly [bis(2,2'-bithienyl)methane]-MIPs/Pt	Piezoelectric microgravimetry	1×10^{-8}	[16]
poly <i>o</i> -aminophenol-MIPs/Au	DPV/Gate-effect	1.98×10^{-9}	[17]
PPy-MWNTs-COOH-MIPs/GCE	DPV	6×10^{-8}	[18]
poly bromophenol blue-MIPs	DPV/membrane catalysis	1.62×10^{-10}	This work

2.9 样品检测

取人体血清 2.5 mL, 用 pH 7.4 的磷酸盐缓冲液稀释到 10 mL 得到检测用样品. 将分子印迹膜电极在样品中富集后用 DPV 方法进行检测, 同时进行加标回收实验, 测定回收率. 结果显示, 该分子印迹膜传感器的回收率为 95.2%~103.0%, 测定的相对标准偏差 RSD 小于 4%(如表 2 所示), 证明该传感器具有很好的实用性.

3 结论

以溴酚蓝为功能单体, 多巴胺为模板分子, 通过电聚合、洗脱模板分子, 得到聚合溴酚蓝-多巴胺分子印迹电化学传感器, 用于定向测定多巴胺, 尿酸和抗坏血酸等共存物不干扰测定结果. 表明该传感器灵敏度高, 响应快速, 稳定性、重现性好, 抗干扰能力强; 且传感器制备方便简单, 寿命长. 该传感器已成功运用于人体血清中 DA 的测定.

4 实验部分

4.1 主要仪器与试剂

CHI 660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司); 电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂); 三电极系统: 多巴胺分子印迹/聚溴酚蓝修饰玻碳电极($d=3$ mm)为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝电极为对电极; DL-180A 超声波清洗器(上海之信仪器有限公司); PL303 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司).

溴酚蓝、多巴胺、抗坏血酸和尿酸均由国药集团化学试剂有限公司提供; 氯化钾、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠由西陇化工股份有限公司提供; 铁氰化钾购自中国医药(集团)上海化学试剂公司. 所有的化学试剂均为分析纯, 试验用水均为二次蒸馏水.

4.2 玻碳电极的处理

将玻碳电极用 $0.05\ \mu\text{m}$ 的氧化铝粉在麂皮上抛光,

用二次蒸馏水洗净, 然后在体积比为 1:1 的硝酸泡洗 2 min, 再在无水乙醇中泡洗 1 min, 最后用二次蒸馏水冲洗, 取出后超声洗涤 5 min.

4.3 分子印迹膜和非分子印迹膜修饰电极的制备

将处理好的玻碳电极放入 10 mL 含有 1.0×10^{-3} mol/L 多巴胺和 3.0×10^{-3} mol/L 溴酚蓝的 0.2 mol/L (pH=4.0, 20 °C)醋酸缓冲液中, 在 $-1.0\sim 1.8$ V 下进行循环伏安扫描 30 圈, 扫速为 50 mV/s. 电聚合后, 用体积比为 1:1 的甲醇搅拌泡洗 1 h, 除去模板分子多巴胺和其他吸附物, 制得了有印迹孔穴的分子印迹膜传感器, 备用.

非分子印迹膜传感器的制备与分子印迹膜传感器制备过程相同, 仅在电聚合液中不加入多巴胺.

4.4 富集过程

将洗脱多巴胺模板分子后的聚溴酚蓝修饰电极置于不同浓度的多巴胺溶液中富集 6 min. 用蒸馏水冲洗电极表面后, 用差分脉冲伏安法测量多巴胺电流. 实验完成后, 在 1:1 的甲醇溶液中泡洗 12 min, 以洗脱除去分子印迹膜中的模板分子, 并浸泡在二次蒸馏水中于 4 °C 冰箱保存备用. 以上实验均在室温情况下(25 °C)进行.

4.5 电化学测量方法

循环伏安法是在 10 mL 的 0.01 mol/L 的铁氰化钾/亚铁氰化钾溶液中进行, 电位范围是 $-0.2\sim 0.6$ V, 扫速为 100 mV/s.

差分脉冲伏安法是在 10 mL 含 0.05 mol/L 氯化钾的 0.10 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH=7.4)中进行的. 电位范围 $-0.1\sim 0.6$ V, 扫速 50 mV/s.

致谢

感谢四川大学分析测试中心在样品测试方面给予的帮助.

表 2 样品分析

Table 2 Sample analysis results

No.	Found/(mol·L ⁻¹)	HPLC found/(mol·L ⁻¹)	RSD ($n=3$)/%	Added/(mol·L ⁻¹)	Total found/(mol·L ⁻¹)	RSD ($n=3$)/%	Recovery/%
1	5.45×10^{-8}	5.21×10^{-8}	2.7	5.00×10^{-8}	1.06×10^{-7}	2.4	103.0
2	4.67×10^{-8}	4.42×10^{-8}	2.9	5.00×10^{-8}	9.43×10^{-8}	3.1	95.2
3	6.23×10^{-8}	6.04×10^{-8}	2.5	5.00×10^{-8}	1.12×10^{-7}	2.8	99.4

References

- [1] Suryanarayanan, V.; Wu, C. T.; Ho, K. C. *Electroanalysis* **2010**, 22, 1795.
- [2] Malitesta, C.; Mazzotta, E.; Picca, R. A.; Poma, A.; Chianella, I.; Piletsky, S. A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, 402, 1827.
- [3] Spivak, D. A.; Shea, K. J. *J. Mol. Recognit.* **2012**, 25, 319.
- [4] Pardieu, E.; Cheap, H.; Vedrine, C.; Lazerges, M.; Lattach, Y.; Garnier, F.; Remita, S.; Pernelle, C. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 649, 236.
- [5] Kan, X. Q.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Zhu, J. J. *Talanta* **2008**, 75, 22.
- [6] Li, H. X.; Xu, X. L.; Chen, H.; Zhang, S.; Kong, J. L. *Chin. J. Anal. Chem.* **2012**, 40, 817. (李会香, 许小丽, 陈惠, 张松, 孔继烈, 分析化学, **2012**, 40, 817.)
- [7] Figueiredo, E. C.; Sanvido, G. B.; Arruda, M. A.; Eberlin, M. N. *Analyst* **2010**, 135, 726.
- [8] Hu, Y.; Zhang, Z.; Li, J.; Zhang, H.; Luo, L.; Yao, S. *Biosens. Bioelectron.* **2012**, 31, 190.
- [9] Wang, X.; Wang, L.; He, X.; Zhang, Y.; Chen, L. *Talanta* **2009**, 78, 327.
- [10] Li, J. P.; Jiang, F. Y.; Wei, X. P. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 6074.
- [11] Li, J. P.; Li, Y. P.; Wei, X. P. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1853. (李建平, 李玉平, 魏小平, 化学学报, **2012**, 70, 1853.)
- [12] Li, J. P.; Li, Y. P.; Zhang, Y.; Wei, G. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 1888.

- [13] Pesavento, M.; D'Agostino, G.; Biesuz, R.; Alberti, G.; Profumo, A. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 813.
- [14] Atta, N. F.; Abdel-Mageed, A. M. *Talanta* **2009**, *80*, 511.
- [15] Song, W.; Chen, Y.; Xu, J.; Yang, X. R.; Tian, D. B. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 1909.
- [16] Pietrzyk, A.; Suriyanarayanan, S.; Kutner, W.; Maligaspe, E.; Zandler, M. E.; D'Souza, F. *Bioelectrochemistry* **2010**, *80*, 62.
- [17] Li, J. P.; Zhao, J.; Wei, X. P. *Sens. Actuators, B: Chem.* **2009**, *140*, 663.
- [18] Kan, X.; Zhou, H.; Li, C.; Zhu, A.; Xing, Z.; Zhao, Z. *Electrochim. Acta* **2012**, *63*, 69.
- [19] Chen, W.; Lin, X. H.; Huang, L. Y.; Luo, H. B. *Chin. J. Anal. Lab.* **2005**, *24*, 4. (陈伟, 林新华, 黄丽英, 罗红斌, 分析试验室, **2005**, *24*, 4.)
- [20] Hou, S. F.; Kasner, M. L.; Su, S. J.; Patel, K.; Cuellari, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14915.

(Zhao, X.)