

金钉纳米颗粒修饰碳纤维电极用于多巴胺的检测

潘彦冰^{1a}, UCHKUN Ishimov², 马雯雯^{1a}, 方涛^{1a}, 黄先菊^{1a}, 程寒^{1ab*}

(1 中南民族大学 a.药学院, b.国家中医药管理局民族药三级实验室 武汉 430074; 2 乌兹别克斯坦科学院生物有机化学研究所, 乌兹别克斯坦 塔什干 54000)

摘要 采用柠檬酸三钠还原法合成了纳米金颗粒(AuNPs)和纳米钉颗粒(RuNPs), 利用电化学沉积法将其修饰到碳纤维电极(CFME)表面, 构建了一种高灵敏电化学传感器 AuNPs/RuNPs/CFME, 用于多巴胺(DA)的定量检测。采用扫描电镜、透射电镜及紫外分光光度法等方法对修饰材料和电极的形貌与结构进行了表征, 并采用差分脉冲法、循环伏安法、电化学阻抗谱法考查了DA在修饰前后电极上的电化学行为。实验结果表明: 双金属纳米颗粒对DA具有特定的协同催化效应, 采用差分脉冲伏安法对不同浓度的DA进行检测, DA的氧化峰电流在浓度为0.1~10 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内具有良好的线性关系, 检出限(LOD)为0.024 $\mu\text{mol/L}$ (S/N=3)。AuNPs/RuNPs/CFME具有较高的稳定性和抗干扰性, 使用加标回收法对实际样品小鼠血清中的DA进行检测, 回收率为95%~105%, RSD为1.82%~2.78%。

关键词 多巴胺; 碳纤维微电极; 纳米钉; 纳米金

中图分类号 R917; O657.1 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)05-0608-08

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20250505

Au-Ru nanoparticle-modified carbon fibre microelectrode for the detection of dopamine

PAN Yanbing^{1a}, UCHKUN Ishimov², MA Wenwen^{1a}, FANG Tao^{1a}, Huang Xianju^{1a}, CHENG Han^{1ab*}

(1 South-Central Minzu University, a. School of Pharmaceutical Sciences, b. The Third Level Laboratory of Ethnic Pharmacy of the National Administration of Traditional Chinese Medicine, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China; 2 Institute of Bioorganic Chemistry, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent 54000, Uzbekistan)

Abstract Gold nanoparticles (AuNPs) and ruthenium nanoparticles (RuNPs) were synthesized using sodium citrate reduction method. They were then modified onto the surface of carbon fiber electrode (CFME) using electrochemical deposition method to construct a highly sensitive electrochemical sensor, AuNPs/RuNPs/CFME, for the quantitative detection of dopamine (DA). The morphology and structure of the materials and electrode were characterized using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and ultraviolet spectrophotometry. The electrochemical behavior of DA on the modified electrode before and after modification was investigated using differential pulse voltammetry, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. The experimental results showed that the bimetallic nanoparticles exhibited a specific synergistic catalytic effect towards DA. The oxidation peak current of DA measured by DPV showed a good linear relationship with its concentration in the range of 0.1~10 $\mu\text{mol/L}$, with a detection limit (LOD) of 0.024 $\mu\text{mol/L}$ (S/N=3). AuNPs/RuNPs/CFME demonstrated high stability and anti-interference ability. The analysis of DA in actual mouse serum samples using the spiked recovery method showed a recovery rate of 95%~105% and a relative standard deviation (RSD) of 1.82%~2.78%.

Keywords dopamine; carbon fiber microelectrode; ruthenium nanoparticles (RuNPs); gold nanoparticles (AuNPs)

收稿日期 2023-08-26

* 通信作者 程寒(1980-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 药物分析, E-mail: chenghan@mail.scuec.edu.cn

基金项目 湖北省科技攻关项目(2024EHA054); 湖北省国际科技合作基地(SH2311); 中南民族大学学术创新团队经费资助项目(XTZ24025)

多巴胺(DA)是儿茶酚胺类神经递质,对许多重要的身体功能有调节作用^[1-2]。多巴胺浓度的失衡会导致多种疾病,如阿尔茨海默症、亨廷顿病、帕金森病等^[3-6]。目前,检测DA的方法包括质谱、HPLC、荧光光谱法等^[7-9],但这些方法普遍有耗时长,成本高,预处理复杂等缺点,而电化学方法具有价格低、灵敏度高、便携等优点,可实现DA的体内和体外检测^[10-12]。LIAO等^[13]采用蜂窝状多孔rGO/DODA修饰氧化铟锡电薄膜并对DA进行检测,检测限(LOD)低至0.12 $\mu\text{mol/L}$ 。ZHANG等^[14]构建了基于三维氧化镍片/氧化钴@多孔碳纳米片/碳纳米管/还原氧化石墨烯复合材料的电极传感器(NiO/CoO@PCNs/CNTs/erGO/GCE)用于DA的检测,LOD为0.045 $\mu\text{mol/L}$,表明该电化学传感器具有良好的检测性能。

碳纤维微电极(CFME)具有低信噪比、低样品量、响应时间短等特性,已被用于各种电生理、电化学和生物传感器系统^[15-16]。目前开发了多种基于碳纤维的传感器用于检测儿茶酚胺、葡萄糖、乙酰胆碱等物质^[17],此外,小尺寸碳纤维微电极可有效地用于微型化的传感器平台^[18]。将石墨烯、碳纳米管、金属纳米颗粒等纳米材料以及DNA或酶分散或截留到碳纤维微电极上,为电化学检测开辟了新的途径^[19-22]。纳米金颗粒(AuNPs)可以增强电极表面的生物相容性、提高比表面积、改善导电性能,从而加快电子转移速率^[23]。纳米钌颗粒(RuNPs)是一种高效的催化剂,表现出较强的电化学催化性能^[24]。研究表明,与单金属相比,双金属因其合金化和协同效应诱导的相同集合和电子结构可表现出更优异的催化性能^[25-26]。

本研究以化学还原法制备AuNPs和RuNPs,通过电沉积将两者复合修饰到CFME表面,构建AuNPs/RuNPs/CFME电极,该修饰电极提高了DA氧化反应的电子转移速率。与CFME相比,AuNPs/RuNPs/CFME对DA检测的电化学响应增幅明显,具有较低检测限,且成功应用于小鼠血清中DA的检测,为电化学质量控制方面提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660D型电化学工作站(上海辰华);SU8010型场扫描电子显微镜(日本日立);Talos F200X型透射电子显微镜(美国赛默飞);PHSJ-3F型实验室pH

计(上海仪电);PTHW250ML型电热套(武汉科尔);AR224CN型分析天平(上海奥豪斯);分光光度计(UV-1800PC,上海美谱达)。

氯金酸、多巴胺(上海源叶);柠檬酸三钠、铁氰化钾、氯化锌、氯化钠、氯化钾、葡萄糖、抗坏血酸(国药集团);三氯化钌、尿酸(阿拉丁);AB胶(得力);环氧树脂胶、环氧固化剂(湖南把兄弟);自制PBS缓冲溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 CFME的制备

将环氧树脂胶、环氧固化剂和碳粉混合制成碳粉导电胶,用导电胶固定碳纤维和铜丝,待胶水在空气中干燥后,缓慢将其插入玻璃毛细管,直至碳纤维在玻璃毛细管尖端处露出。使用AB胶封住玻璃毛细管末端,并等待胶水固化。最后,将玻璃毛细管的尖端通过酒精灯进行灼烧熔封处理制得CFME,储存在阴凉处以备后续使用。

1.2.2 AuNPs的制备

柠檬酸三钠还原HAuCl₄制备AuNPs。将500 μL HAuCl₄溶液(25.4 mmol/L)和900 μL 柠檬酸三钠溶液(0.1 mol/L)放入35 mL沸腾的超纯水中并快速搅拌。然后,将混合溶液浓缩并回流40 min,直至变成酒红色,终止反应,将制得的AuNPs胶体置于4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。

1.2.3 RuNPs的制备

将0.9 mL浓度为1%的氯化钌水溶液在不断搅拌条件下加入含有40 mL蒸馏水的三颈烧瓶中,加热到80 $^{\circ}\text{C}$,然后加入1 mL浓度为1%柠檬酸三钠溶液。将此混合物保持恒温(80 \pm 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 约4 h。终止反应,冷却至室温,将制得的溶液置于棕色瓶中,4 $^{\circ}\text{C}$ 低温保存备用。

1.2.4 AuNPs/RuNPs/CFME电化学传感器的制备

首先,依次用乙醇和去离子水洗涤CFME,晾干。以CFME为工作电极(阳极),Ag/AgCl为参比电极(阴极),通过电泳沉积法,在+1.5 V的电压下,将CFME尖端浸没于RuNPs溶胶中电沉积10 min,得到RuNPs/CFME。然后将RuNPs/CFME用乙醇和去离子水依次洗涤,晾干。于+1.5 V的电压下,将RuNPs/CFME置于AuNPs溶胶中电沉积10 min,制得AuNPs/RuNPs/CFME。

1.2.5 电化学测试方法

电化学检测均在室温下进行,采用双电极系统,工作电极为AuNPs/RuNPs/CFME,参比电极为Ag/AgCl电极。设置DPV法的电位扫描范围:-0.4~0.4 V,脉冲

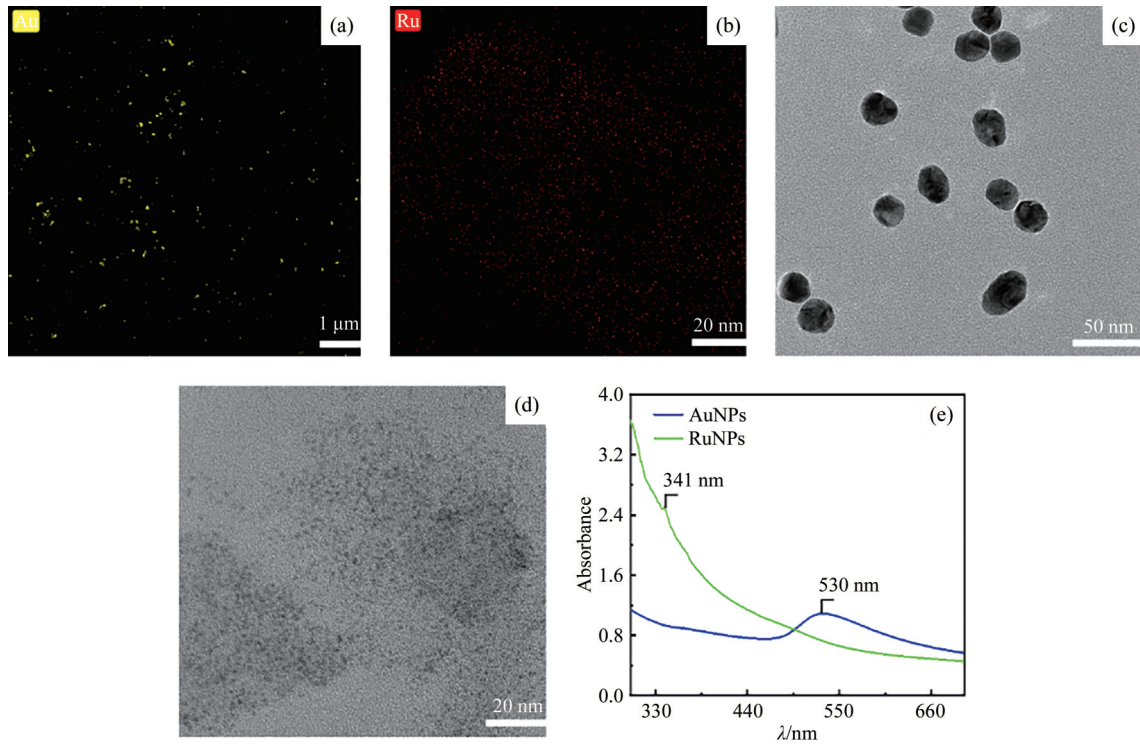
宽度:0.05 s,脉冲时间:0.2 s,振幅:0.05 V. 设置 CV 法的曲线扫描范围为-0.4~0.4 V,扫描速度:0.10 V/s,采样间隔:0.01 V,静置时间:2.0 s.

2 结果与讨论

2.1 AuNPs/RuNPs/CFME 的表征

通过 TEM 对 AuNPs 和 RuNPs 粒子进行表征.

图 1(a)和(b)的元素能量映射图表明纳米颗粒元素为 Au 和 Ru,图 1(c)和(d)中 AuNPs 和 RuNPs 均呈球状粒子均匀分布,AuNPs 粒径约 20 nm,RuNPs 粒径约 2 nm. 一般来说,纳米材料的尺寸越小,比表面积越大,电催化性能越好. 通过 UV 法验证了纳米颗粒的成功合成,分别在 341 nm 和 530 nm 处出现 RuNPs 及 AuNPs 的特征吸收峰.



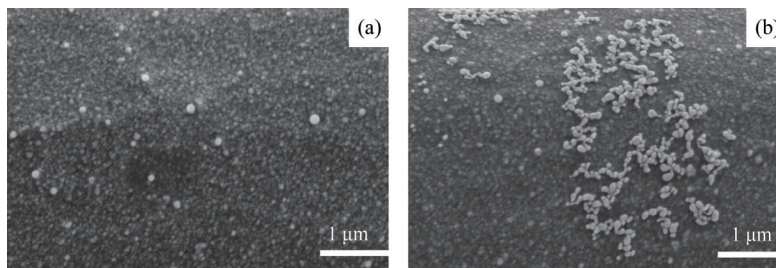
(a) AuNPs 的元素映射图像; (b) RuNPs 的元素映射图像; (c) AuNPs 的高倍透射电镜图; (d) RuNPs 的高倍透射电镜图; (e) AuNPs 和 RuNPs 的紫外吸收光谱图

图 1 纳米颗粒的表征图

Fig. 1 Characterisation diagram of nanoparticles

采用 SEM 对电极表面形貌进行表征. 图 2(a)和 (b)分别为 CFME、AuNPs/RuNPs/ CFME 的 SEM 图,从图中可以看到裸电极表面只有少量火焰烧灼的

痕迹. 经过修饰后,可以看到大量的 Au 和 Ru 纳米颗粒沉积在 CFME 表面.



(a) CFME 的扫描电子显微镜图; (b) AuNPs/RuNPs/CFME 的扫描电子显微镜图

图 2 电极修饰前后的扫描电子显微镜图

Fig. 2 SEM images before and after electrode modification

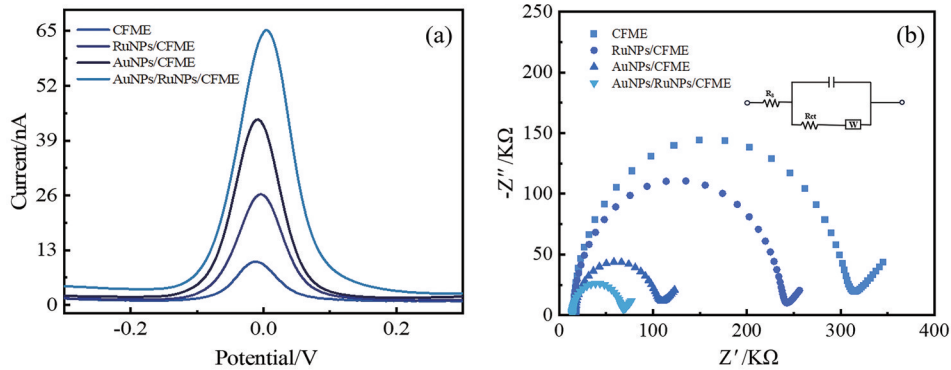
2.2 AuNPs/RuNPs/CFME 的电化学行为分析

采用 DPV 法和 EIS 法考查 AuNPs/RuNPs/CFME

电极的性能. 图 3(a)为 CFME、RuNPs/CFME、AuNPs/CFME 和 AuNPs/RuNPs/CFME 在以 PBS 为缓冲溶液

的 10 μmol/L DA 中的电化学反应, 实验结果表明, 裸 CFME 的电化学信号较小, 经 AuNPs 或 RuNPs 分别修饰后电极的电化学性能均有改善. 与 RuNPs/CFME 和 AuNPs/CFME 相比, AuNPs/RuNPs/CFME 的电化学信号最佳, 这表明 AuNPs-RuNPs 复合修饰层对 DA 的氧化具有显著的电催化活性. 在 5 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 溶液中进行 EIS 测试, 比较不同修饰电极的结果, 阻抗谱的半圆部分表示电荷转移电阻

(R_{ct}), 半圆越大表明 R_{ct} 越高, 电导率越差. 如图 3(b) 所示, CFME 显示出最大的半圆, 经过修饰后, AuNPs/CFME 和 RuNPs/CFME 修饰电极的 R_{ct} 值明显减小, 与前者相比, AuNPs/RuNPs/CFME 复合材料修饰电极阻抗值最低, 这表明电子在电极表面的传输更加迅速. 因此, AuNPs/RuNPs/CFME 复合电极成功制备, 且 AuNPs 和 RuNPs 的加入有效增强了电极的导电性能.



(a) 不同电极的 DPV 响应曲线图; (b) 不同电极的电化学阻抗图

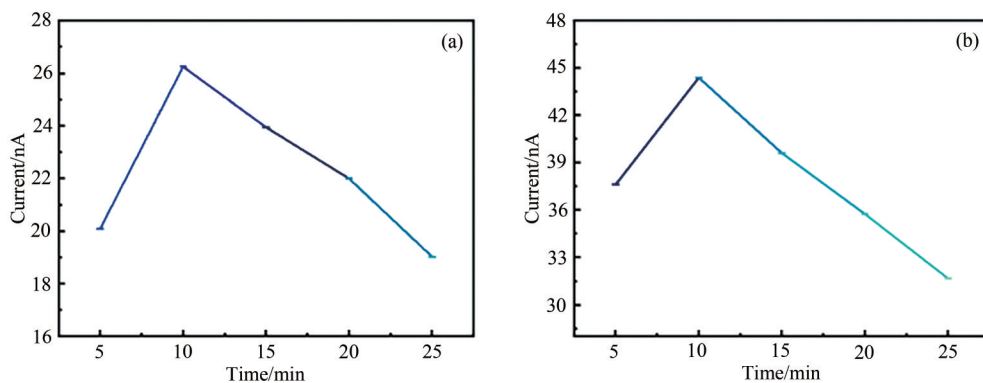
图 3 不同电极的电化学行为分析

Fig. 3 Analysis of the electrochemical behaviour of different electrodes

2.3 AuNPs/RuNPs/CFME 电沉积时间的优化

为了优化 AuNPs/RuNPs/CFME 的电化学性能, 对电极的修饰时间进行优化. 通过恒电位沉积法, 先将 CFME 置于 RuNPs 溶胶中沉积 5~25 min. 当修饰时间为 10 min 时, 氧化峰电流呈现最大值, 随着时

间的延长, 电流逐渐减小, 从而确定 10 min 为 RuNPs 的最佳沉积时间 (图 4(a)). 以同样的方法探究出 AuNPs 的最佳沉积时间为 10 min, 结果如图 4(b). 后续实验均在最佳修饰时间下进行.



(a) RuNPs 电沉积时间对峰电流的影响; (b) AuNPs 电沉积时间对峰电流的影响

图 4 RuNPs 与 AuNPs 电沉积时间的优化

Fig. 4 Optimisation of electrodeposition time of RuNPs and AuNPs

2.4 pH 值及扫速的影响

在图 5(a) 中, 通过 CV 法考查了 AuNPs/RuNPs/CFME 在不同 pH 值 (6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0) 的 PBS 缓冲溶液中对 10 μmol/L DA 的电催化行为. 结果显示, 随着 pH 值从 6.5 增至 10.0, 氧化峰电流值呈先增加后减小的趋势, 当 PBS 缓冲溶液 pH 为 7.5 时, DA 的氧化峰电流达到最大值. 图 5(b) 显

示的 E_p 与 pH 的线性方程为 $E_p(V) = -0.0409pH + 0.396$, $R^2 = 0.995$, 氧化峰电位呈负偏移, 说明质子直接参与了氧化还原反应, 为脱质子过程, 图 6 为 DA 在 AuNPs/RuNPs/CFME 上可能发生的氧化机理图, DA 被氧化成邻多巴氨基醌 (DOQ)^[27]. 因此, 后续实验选择缓冲溶液的 pH 值为 7.5.

通过 CV 法探究不同扫描速率对 AuNPs/RuNPs/

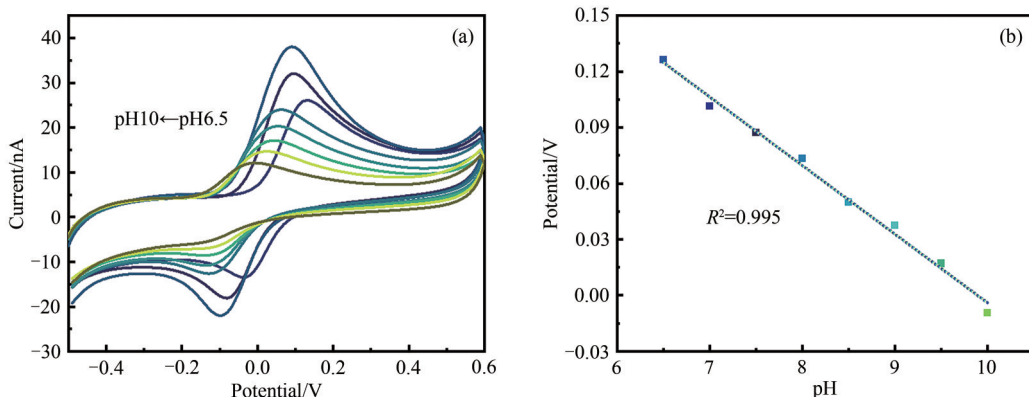
(a) DA 在不同 pH 下的 CV 图; (b) E_p 与 pH 的线性关系图

图 5 不同 pH 对 DA 检测的影响

Fig. 5 Effect of different pH on DA detection

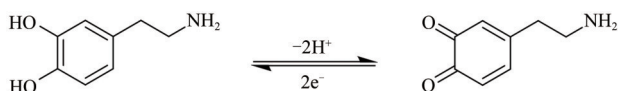


图 6 DA 在 AuNPs/RuNPs/CFME 上的反应机理图

Fig. 6 Reaction mechanism diagram of DA on AuNPs/RuNPs/CFME

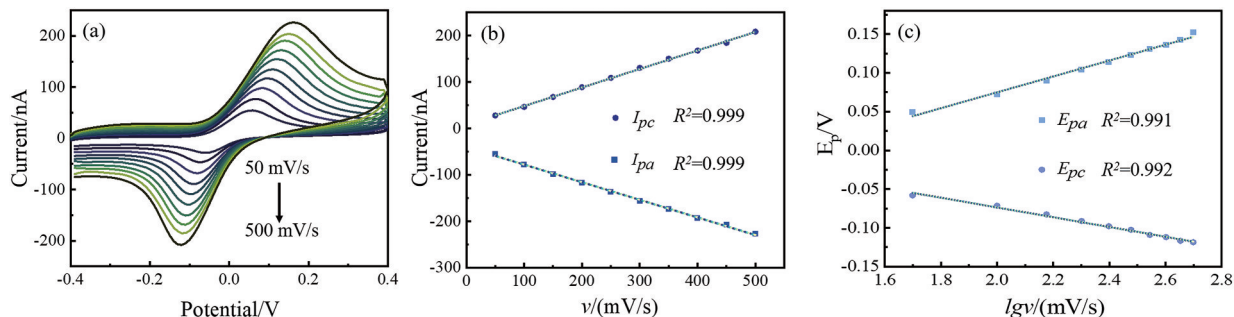
CFME 氧化峰电流的影响. 如图 7(a) 所示, DA 的氧化还原峰电流 (I_p) 随扫速 (v) 在 50~500 mV/s 的范围内增大而增大. 线性方程为: I_{pa} (nA) = 0.0399 V (mV/s) + 0.8312, $R^2=0.999$; I_{pc} (nA) = -0.0379 V (mV/s) - 3.9963, $R^2=0.999$, 表明此反应为典型的吸附控制过程. 为减小扫速过快而造成基线噪音变大且化学反应的可逆性降低的可能, 因此后续实验均采用 100 mV/s 的扫描速率进行. 图 7(c) 显示, 阳极峰值电位 (E_{pa}) 和

阴极峰值电位 (E_{pc}) 与扫速对数 ($\lg v$) 之间的线性关系为: E_{pa} (V) = 0.1025 $\lg v$ - 0.13, $R^2=0.991$; E_{pc} (V) = -0.063 $\lg v$ + 0.0523, $R^2=0.992$. 由 Laviron's 方程

$$E_{pc} = E^{0'} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg v, \quad (1)$$

$$E_{pa} = E^{0'} + \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \lg v, \quad (2)$$

$E^{0'}$ 为氧化还原电势、 R 为理想气体常数 (8.314 J/mol·K)、 T 为热力学温度 (298 K) 和 F 为法拉第常数 (96485 C/mol). 计算得转移系数 α 为 0.62, 电子转移数 n 约为 2, 表明 DA 在电极上的氧化还原过程涉及两个电子的转移.



(a) DA 在不同扫速 (50~500) 下的 CV 图; (b) 峰值电流与扫速之间的关系; (c) 峰值电位与扫速的对数之间的线性关系

图 7 DA 在不同扫速 (50~500) 下的峰值电流和峰值电位与扫速之间的关系

Fig. 7 Peak current and peak potential versus sweep speed for DA at different sweep speeds (50~500)

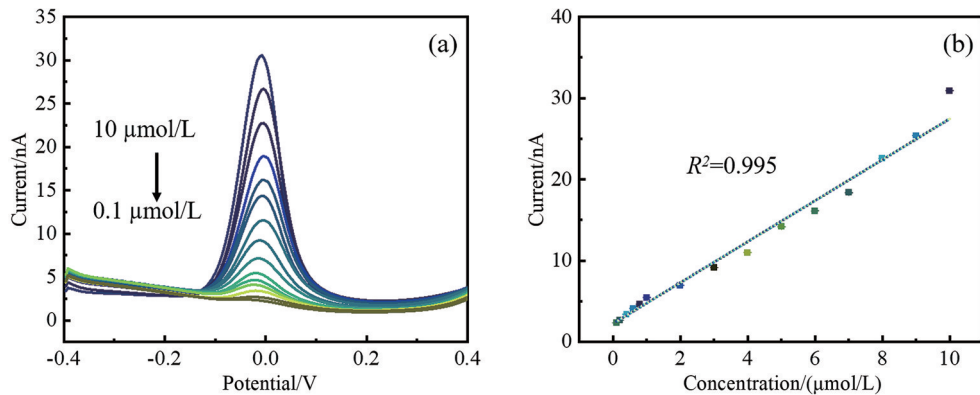
2.5 AuNPs/ RuNPs/CFME 检测 DA 的工作曲线

采用 DPV 法测定 AuNPs/ RuNPs/CFME 对不同浓度 DA 的响应峰电流 (图 8). 随着 DA 浓度的增加, DPV 的响应峰电流逐渐增大. AuNPs/RuNPs/CFME 的响应峰电流与 DA 浓度在 0.1~10 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系, 其线性方程为 I_p (nA) = 0.2574 C ($\mu\text{mol/L}$) + 0.2093, LOD 为 0.024 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$), 相关系数 R^2 为 0.995. 表 1 中通过与其他纳米材料修饰电极检测 DA 的性能进行比较, 可以看出本研究所

构建的传感器具有较宽的线性范围和低检测限等优点. 这些结果表明, 该传感器在测量 DA 浓度方面具有较高的灵敏度和准确性.

2.6 传感器的抗干扰性和稳定性

以 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、GLU、AA 和 UA 为干扰物, 分别测定了 10 $\mu\text{mol/L}$ DA 溶液中加入 1.0 mmol/L 干扰物的电流信号 (图 9(a)). 干扰物添加前后的电流响应变化较小, 表明该传感器对 DA 的检测具有高选择性. 对同一根 AuNPs/RuNPs/CFME 电极在 10 $\mu\text{mol/L}$ DA



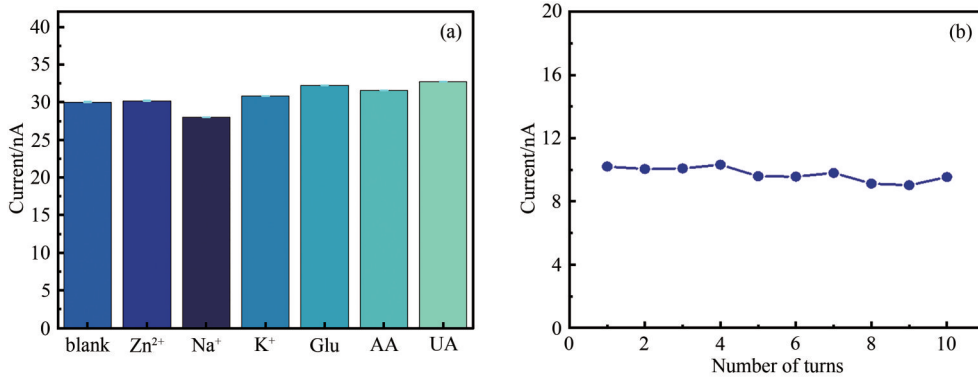
(a) 修饰电极对不同浓度 DA 的 DPV 响应曲线图; (b) DPV 峰值电流与 DA 浓度的线性关系曲线图
图 8 AuNPs/RuNPs/CFME 修饰电极检测 DA 的工作曲线图

Fig. 8 Working curve of AuNPs/RuNPs/CFME modified electrode for DA detection

表 1 不同纳米材料修饰电极检测 DA 的性能对比

Tab. 1 Comparison of the performance of different nanomaterial modified electrodes for DA detection

Modified electrode	Technique	Linear range/($\mu\text{mol/L}$)	Detection limit/($\mu\text{mol/L}$)	Ref
COF/Pt/MWCNT-COOH/GCE	DPV	2~500	0.67	[28]
rGO/CMNs/GCE	DPV	1~125	0.158	[29]
AgPd@Zr-MOF/GCE	SWV	2~42	0.1	[30]
Ti-C-Tx/GCE	DPV	0.5~50	0.06	[31]
Cu/Cu ₂ O NPs/PGE	DPV	0.3~53	1.07	[32]
AuNPs/RuNPs/CFME	DPV	0.1~10	0.024	This work



(a) 修饰电极在 DA 及干扰物共存下的氧化峰电流图; (b) 在 AuNPs/RuNPs/CFME 上连续 10 次 DPV 扫描的峰电流值
图 9 AuNPs/RuNPs/CFME 修饰电极的抗干扰性和稳定性探究

Fig. 9 Investigation of interference resistance and stability of AuNPs/RuNPs/CFME modified electrode

溶液连续进行 10 次 DPV 扫描(图 9(b)), DA 的氧化电流值的 RSD<5%, 这表明双金属的协同作用增加了传感器的稳定性.

2.7 实际样品分析

为了考查 AuNPs/RuNPs/CFME 电化学传感器的实际测定效果, 利用所建立的方法对小鼠血清中 DA 含量进行加标回收测定. 将 10 μL 小鼠血清在 pH 7.5 的 PBS 缓冲溶液中稀释至 10 mL, 然后向样品溶液中加入不同浓度的 DA, 结果如表 2 所示, 加标回收率为 95.0%~105.0% 之间, RSD 在 1.82%~2.78% 之间, 说明 AuNPs/RuNPs/CFME 电极可用于实际生物样品中 DA 的微量检测.

表 2 小鼠血清样品中 DA 的测定结果

Tab. 2 Determination of DA in mouse serum samples

Samples	Added/ ($\mu\text{mol/L}$)	Found/ ($\mu\text{mol/L}$)	RSD/ (%, n=5)	Recovery/%
Mouse serum	2.00	2.07	1.88	103.43
	1.00	1.01	2.64	100.94
	0.60	0.63	1.82	105.00
	0.40	0.40	2.78	100.00
	0.20	0.19	1.98	95.00

3 结语

基于 AuNPs 和 RuNPs 构建了电化学传感器 AuNPs/RuNPs/CFME, 并研究了 DA 的直接电化学检测法.

Au-Ru 的协同效应放大了催化作用,提高了电极的灵敏度. 在最优条件下, DA 的检测范围为 0.1~10 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 0.024 $\mu\text{mol/L}$. 该修饰电极具有良好的稳定性和重现性, 对小鼠血清中的 DA 进行检测, 回收率为 95.0%~105.0%, 表明该修饰电极可以应用于生物样品中 DA 的高灵敏检测.

参 考 文 献

- [1] BALKOURANI G, BROUZGOU A, TSIKARAS P. A review on recent advancements in electrochemical detection of dopamine using carbonaceous nanomaterials[J]. Carbon, 2023, 213: 118281.
- [2] 程寒, 陈敏, 杨沫, 等. Nafion 修饰碳纤维纳米电极在抗坏血酸共存下选择性测定多巴胺[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2013, 32(1): 50-53.
- [3] WAN M J, JIMU A S, YANG H L, et al. MXene quantum dots enhanced 3D-printed electrochemical sensor for the highly sensitive detection of dopamine[J]. Microchemical Journal, 2023, 184: 108180.
- [4] AL KIEY S A, KHALIL A M, KAMEL S. Insight into TEMPO-oxidized cellulose-based composites as electrochemical sensors for dopamine assessment[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 239: 124302.
- [5] ZHANG Y, WANG H J, JIAO L, et al. Defect engineering of PdMo metallene for sensitive electrochemical detection of dopamine[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143075.
- [6] CHANG Y N, SHEN C H, HUANG C W, et al. Defective metal-organic framework nanocrystals as signal amplifiers for electrochemical dopamine sensing[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(5): 3675-3684.
- [7] ZHENG X L, ZHANG J D, WEI H, et al. Determination of dopamine in cerebrospinal fluid by MALDI-TOF mass spectrometry with a functionalized graphene oxide matrix[J]. Analytical Letters, 2016, 49(12): 1847-1861.
- [8] BRITTO-JÚNIOR J, ANTUNES N J, CAMPOS R, et al. Determination of dopamine, noradrenaline, and adrenaline in Krebs-Henseleit solution by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry and measurement of their basal release from *Chelonoidis carbonaria* aortae *in vitro*[J]. Biomedical Chromatography, 2021, 35(2): e4978.
- [9] SUN J, FENG A L, WU X, et al. Enhanced Tb(III) fluorescence on gelatin-coated silver nanoparticles in dopamine detection[J]. Talanta, 2021, 231: 122334.
- [10] POLLARD T D, ONG J J, GOYANES A, et al. Electrochemical biosensors: A nexus for precision medicine[J]. Drug Discovery Today, 2021, 26(1): 69-79.
- [11] ZHANG J M, MA Y Y, HAN Y H, et al. 3D porous structure assembled from MXene via breath figure method for electrochemical detection of dopamine[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139414.
- [12] ANKITHA M, SHABANA N, ARJUN A M, et al. Ultrasensitive electrochemical detection of dopamine from human serum samples by Nb₂CTx-MoS₂ hetero structures[J]. Microchemical Journal, 2023, 187: 108424.
- [13] LIAO Z W, MA Y Y, YAO S, et al. Honeycomb-patterned porous graphene film for electrochemical detection of dopamine[J]. Applied Surface Science, 2022, 605: 154725.
- [14] ZHANG L, TANG J X, LI J J, et al. A novel dopamine electrochemical sensor based on 3D flake nickel oxide/cobalt oxide @ porous carbon nanosheets/carbon nanotubes/electrochemical reduced of graphene oxide composites modified glassy carbon electrode[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 666: 131284.
- [15] ARIVAZHAGAN M, KANNAN P, MADURAVEERAN G. Gold nanoclusters dispersed on gold dendrite-based carbon fibre microelectrodes for the sensitive detection of nitric oxide in human serum[J]. Biosensors, 2022, 12(12): 1128.
- [16] AMREEN K, SALVE M, GOEL S. Portable electrochemical platform with carbon fibre microelectrodes integrated on an OHP sheet for snake venom analysis[J]. IEEE Transactions on Nanobioscience, 2023, 22(1): 149-154.
- [17] MARINESCO S. Micro- and nano-electrodes for neurotransmitter monitoring[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2021, 29: 100746.
- [18] HUAN K, LI Y Y, DENG D M, et al. Composite-controlled electrospinning of CuSn bimetallic nanoparticles/carbon nanofibers for electrochemical glucose sensor[J]. Applied Surface Science, 2022, 573: 151528.
- [19] DONG S, NIU H W, SUN L W, et al. Highly dense Ni-MOF nanoflake arrays supported on conductive graphene/carbon fiber substrate as flexible microelectrode for electrochemical sensing of glucose[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 911: 116219.
- [20] BUTMEE P, MALA J, DAMPHATHIK C, et al. A portable selective electrochemical sensor amplified with Fe₃O₄@Au-cysteamine-thymine acetic acid as conductive mediator for determination of mercuric ion[J]. Talanta, 2021, 221: 121669.
- [21] LI G Z, YUAN H, MOU J J, et al. Electrochemical detection of nitrate with carbon nanofibers and copper

- co-modified carbon fiber electrodes [J]. *Composites Communications*, 2022, 29: 101043.
- [22] 马雯雯,谭樟斌,潘彦冰,等.基于纳米金修饰碳纤维微电极的电化学法测定黄芩素[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*,2024,43(3):344-349.
- [23] HAMMAMI I, ALABDALLAH N M, AL KIEY S A, et al. Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2021, 33(7): 101560.
- [24] JIANG Z L, SONG S J, ZHENG X B, et al. Lattice strain and Schottky junction dual regulation boosts ultrafine ruthenium nanoparticles anchored on a N-modified carbon catalyst for H₂ production [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(42): 19619-19626.
- [25] WEI R L, TANG N, JIANG L B, et al. Bimetallic nanoparticles meet polymeric carbon nitride: Fabrications, catalytic applications and perspectives [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 462: 214500.
- [26] LI Y Y, KANG P, WANG S Q, et al. Ag nanoparticles anchored onto porous CuO nanobelts for the ultrasensitive electrochemical detection of dopamine in human serum [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 327: 128878.
- [27] 方涛,AWAIS I,潘彦冰,等.电化学传感器用于检测抗寄生虫药物的应用进展[J].*中南民族大学学报(自然科学版)*,2025,44(3):343-356.
- [28] FENG S N, YAN M X, XUE Y, et al. An electrochemical sensor for sensitive detection of dopamine based on a COF/Pt/MWCNT-COOH nanocomposite [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(41): 6092-6095.
- [29] SINGH G, KUSHWAHA A, SHARMA M. Electrochemistry of rGO-Cu₃H₂Mo₂O₁₀ cuboidal nanostructures: An effective detection of neurotransmitter dopamine in blood serum sample [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 880: 114889.
- [30] HIRA S A, NAGAPPAN S, ANNAS D, et al. NO₂-functionalized metal-organic framework incorporating bimetallic alloy nanoparticles as a sensor for efficient electrochemical detection of dopamine [J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 125: 107012.
- [31] MURUGAN N, JEROME R, PREETHIKA M, et al. 2D-titanium carbide (MXene) based selective electrochemical sensor for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 72: 122-131.
- [32] BAHRAMI E, AMINI R, VARDAK S. Electrochemical detection of dopamine via pencil graphite electrodes modified by Cu/Cu₂O nanoparticles [J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2021, 855(2): 157292.

(责编&校对 姚春娜)