

羧基化石墨烯单层自组装膜的制备及其 对扑热息痛的电化学检测

李玉辉 江莹莹 莫 韬 郭清标 李艳彩

(闽南师范大学 化学与环境学院 福建 漳州 363000)

摘要: 基于羧基化石墨烯优异的导电性, 大的比表面积和较高的含氧基团, 将其通过乙二胺共价自组装到玻碳电极表面形成单层膜修饰电极, 利用共价自组装的方法制备羧基化石墨烯修饰电极, 可保持石墨烯的特殊结构和性能, 并能够在电极表面形成较稳定的薄膜。利用扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT - IR) 和原子力显微镜(AFM) 对该薄膜的形貌和结构进行表征, 并通过电化学阻抗谱(EIS)、循环伏安(CV) 和微分脉冲伏安(DPV) 表征该修饰电极的电化学性能。实验结果显示羧基化石墨烯修饰电极对扑热息痛具有优良的电催化性能, 在 1 ~ 400 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内呈良好的线性关系, 检测限为 0. 126 $\mu\text{mol/L}$ (S/N = 3), 该修饰电极还成功用于扑热息痛片实际样品的快速检测。此外, 该羧基化石墨烯修饰电极对扑热息痛的检测具有良好的选择性和稳定性。

关键词: 羧基化石墨烯; 共价自组装; 电催化; 扑热息痛

中图分类号: O657. 1

文献标志码: A

Preparation of Carboxyl Functionalized Graphene Self - Assembled Monolayer and Its Electrochemical Determination of Paracetamol

LI Yuhui, JIANG Yingying, MO Tao, GUO Qingbiao, LI Yancai

(College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: Carboxyl functionalized graphene (CFG) self - assembled monolayers (SAMs) were prepared on the carboxylated glassy carbon electrode based on covalent interaction. The morphology and structure of the film were characterized by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared (FT - IR) and atomic force microscopy (AFM). The electrochemical and electrocatalytic property of the CFG modified electrode was explored carefully by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). The modified electrode presents favorable electrochemical performance and possesses good electrocatalytic activity for paracetamol. Under optimal conditions, the CFG modified electrode displays a linear range from 1 to 400 $\mu\text{mol/L}$ and a detection limit of 0. 13 $\mu\text{mol/L}$ (S/N = 3) to paracetamol. And it was successfully applied to the actual of paracetamol sample. Moreover, it also displays good selectivity and stability.

Key words: carboxyl functionalized graphene; covalent self - assembled; electrocatalysis; paracetamol

扑热息痛(PA) 分子式 $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ ^[1], 是一种常见的退烧、抗炎药物, 在临床缓解头疼、偏头痛、术后疼痛、关节炎疼痛等有广泛应用。然而, 人体内对扑热息痛的耐药性为 50mg/L, 用药过量或者长期使用扑热息痛会导致有毒代谢物积累进而引起肾脏和肝脏的损伤^[2]。因此在公众用药安全中, 扑热息痛在药品中的含量应该得到控制在过去的几十年, 研究者发展了多种药物和生物体液中扑热息痛含量的检测方法, 包括高效液相色谱法^[3]、气相色谱^[4]、分光光度^[5]、化学发光^[6]、滴定^[7]以及电化学^[8]等方法。这些方法对检测扑热息痛的检测具有较好的灵敏度和选择性, 但是高效液相色谱法、气相色谱、滴定和分光光度法都需要进行样品的前处理, 程序繁琐且需要耗费大量时间。电化学方法由于具有良好的选择性、高灵敏度、响应快速、仪器廉价以及操作简单的优点^[8], 近年来吸引了越来越多的关注。且扑热息痛作为一种电化学活性物质, 可通过电化学氧化还原反应进行快速定量检测。然而在实际样品中, 其它共存的一些电活性物质如抗坏血酸(AA), 多巴胺(DA) 与扑热息痛的出峰位置相近, 用传统的电极进行检测往往出现峰的重叠^[9]。为了排除这些物质的干扰

收稿日期: 2015 - 12 - 16.

基金项目: 闽南师范大学新世纪优秀人才计划(MX - 14003); 福建省研究生创新基金项目。

作者简介: 李玉辉(1990 -), 女, 硕士生, 主要从事电分析化学的研究。

并提高电极的性能,许多导电性好,具有良好电催化性能的材料被用来修饰电极,如碳基材料^[8]、金属粒子^[10]、导电聚合物^[11]以及它们的复合物^[12]等。

石墨烯 碳基材料,由单层类似蜂窝状的二维晶格组成^[13]。由于其良好的导电性、高的比表面积及良好的生物相容性在电化学传感方面有很大的应用潜能。然而石墨烯分散性较差且容易团聚的特性阻碍了其应用。对石墨烯进行羧基功能化所得到的羧基化石墨烯增加了大量的含氧官能团(羟基、羧基),提高了其在水中的溶解性,此外含氧基团也增加了表面活性,因此扩展了石墨烯材料的实际应用。单层自组装膜(SAMs)可将纳米材料有序并可控的组装到固体基底表面^[14],形成超薄和厚度可控的表面膜。自组装技术通常采用共价键、静电作用力、范德华力等形成多孔有序纳米薄膜^[15-16]。将碳纳米材料利用此方法组装在电极上,可最大限度保持其自身特性并增加电极表面积,使电极具有更好的电化学性能羧基化石墨烯具有大量的含氧基团因此易形成稳定的共价键。

本实验采用自组装的方法,利用乙二胺作为交联分子,将羧基化石墨烯共价自组装到玻碳电极表面,构建羧基化石墨烯自组装膜修饰电极,具有良好的电化学性能,可用于扑热息痛的电化学检测,且对检测扑热息痛有良好的选择性和稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

扫描电镜(SEM)在LEO1530扫描电子显微镜(德国)进行。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)在Nicolet 5700红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司)上完成。原子力显微镜(AFM)在CSPM5500原子力显微镜(中国)上进行。电化学实验在CHI660C电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行。电化学实验采用三电极体系:裸玻碳电极(GCE)或羧基化石墨烯修饰玻碳电极为工作电极,Ag/AgCl(饱和KCl)为参比电极,铂丝电极用做对电极。

羧基功能化石墨烯(CFG, XF004, 纯度99.8%, 单层率80%, 直径0.5~5 nm, 厚度0.8~1.2 nm)购于南京先丰纳米材料科技有限公司(中国, 南京)。N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)和1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺氯化氢(EDC)购于阿拉丁试剂有限公司(中国)。扑热息痛、抗坏血酸、多巴胺购买于国药试剂有限公司(中国, 上海)。磷酸缓冲溶液(PBS)由0.1 mol/L的磷酸氢一钠和磷酸氢二钠混合而成所有溶液均采用二次蒸馏水配制而成。

1.2 羧基化石墨烯单层自组装膜修饰电极的制备

先将CFG用5.0 mg mL⁻¹EDC和8.0 mg mL⁻¹NHS活化10 min,将羧基转化成碳化二亚胺酯玻碳电极在1.0、0.3、0.05 μm的铝粉上抛光打磨之后分别在二次水、无水乙醇、二次水中超声1 min,氮气吹干后浸泡于20 mM KMnO₄和2 M H₂SO₄混合溶液30 min,接着放入6.0 mg/mL EDC and 9.0 mg/mL NHS溶液浸泡活化1 h,然后浸入乙二胺溶液中1 h,最后浸入活化过的2 mg/mL CFG溶液1 h,电极取出晾干即得到羧基化石墨烯单层自组装膜电极(CFG/GCE)。

2 结果与讨论

2.1 羧基化石墨烯单层自组装膜电极的表征

图1A是CFG/GCE的扫描电镜图,从图1中可以看到透明褶皱的一层膜覆盖在电极表面,而且可以看到石墨烯膜相对比较完整,说明在组装过程中保留了石墨烯的原有结构。组装过程中羧基化石墨烯与玻碳电极上的乙二胺形成的共价键由傅里叶红外变换光谱进行表征,如图1B所示。图1B(a)是羧基化石墨烯的红外光谱图,在1731和1631 cm⁻¹附近出现两个吸收峰,这两个吸收峰是羧基化石墨烯中羧基结构的C=O的伸缩振动产生的。图1B(b)是CFG/GCE的红外光谱图,在1635、1564和1053 cm⁻¹分别出现C=O(I)、C-N(II)和N-H(III)的红外吸收峰,证明了羧基化石墨烯自组装过程中形成了酰胺键。此外,1236和869 cm⁻¹处的吸收峰分别归属于C-N-和R-NH₂的吸收峰。组装在电极表面上的羧基化石墨烯厚度可通过原子力显微镜进行表征,如图1C,裸玻碳电极的原子力显微镜图可得出裸玻碳电极的平均表面粗糙度是0.837 nm,平均高度为17.5 nm,经过羧基化石墨烯修饰的玻碳电极原子力显微镜图的平均表面粗糙度增加到6.29 nm,平均高度为19.8 nm,从而得出电极表面膜厚度大约为2.3 nm。结合扫描电子显微镜、红外光谱图和原子力

显微镜图可知,将羧基化石墨烯已成功通过酰胺共价键组装到电极上并形成稳定的薄膜。

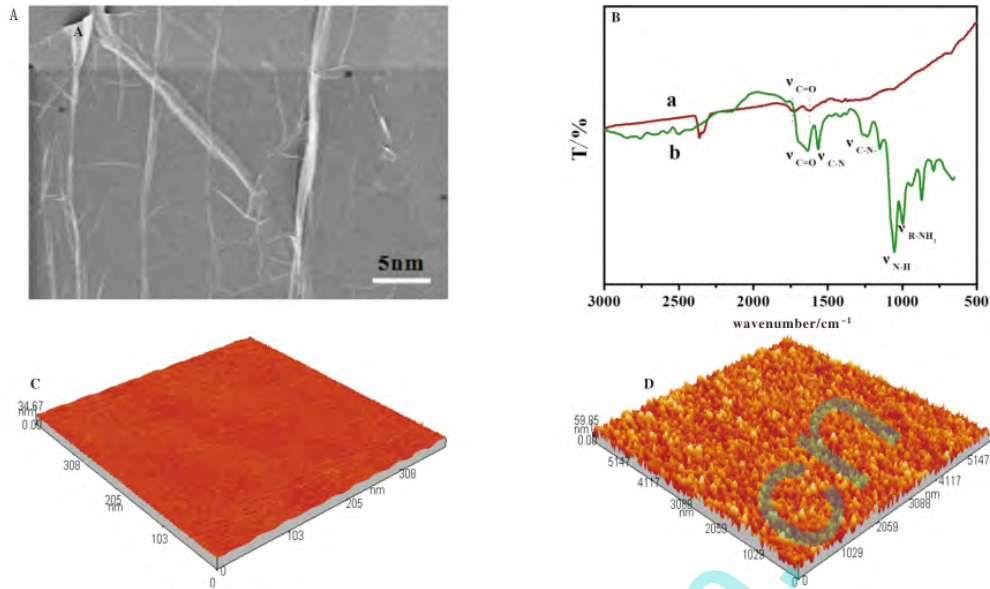


图1 (A) CFG/GCE 的扫描电镜图,(B) CFG(a) 和 CFG/GCE (b) 的傅里叶红外光谱图,(C) 裸电极和(D) CFG/GCE 的原子力显微镜图
(A) The SEM image of the CFG/GCE,(B) FT-IR spectra of the CFG (a) and the CFG/GCE (b),The AFM images of the bare GCE (C) and the CFG/GCE (D)

2.2 CFG/GCE 的电化学表征

图2A 为裸玻碳电极 (a) 和羧基化石墨烯修饰电极 (b) 在 0.1 M KCl 和 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 溶液中的循环伏安图。与裸 GCE (a) 相比,CFG/GCE (b) 电极的电流显著增加,表明羧基化石墨烯的修饰增加了电极的导电性。电化学阻抗谱是一个反映电极表面阻抗变化的重要方法,谱图主要包括半圆和直线两部分,其中半圆形部分是高频区对应的电子转移过程,半圆直径等同于电子转移电阻值大小。从图 2B 可以看出 CFG/GCE (b) 阻抗图半圆直径明显小于裸 GCE (a),说明羧基化石墨烯进行修饰后,电极的电阻降低,导电能力增强。这也证明了羧基化石墨烯具有良好导电性,可提供更多的电子转移通道,因此 CFG/GCE 具有良好的电化学性能。

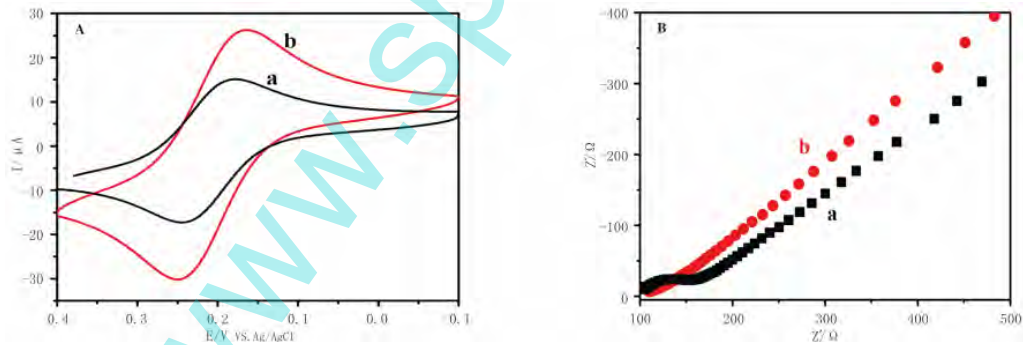


图2 (A) 和 (B) 分别为裸 GCE (a) 和 CFG/GCE (b) 在 0.1 M KCl 和 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 混合溶液中的循环伏安图和电化学阻抗谱图

Fig. 2 The CV (A) and EIS (B) of the bare GCE (a) and the CFG/GCE (b) in 0.1 M KCl electrolyte solution containing 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$

2.3 CFG/GCE 对扑热息痛的电催化性能

采用循环伏安法对扑热息痛在裸 GCE 和 CFG/GCE 的电化学行为进行了表征。如图 3 所示,裸 GCE 图 3 (a) 在 0.1 M pH 6.0 PBS 中不出峰,当在缓冲溶液中加入 0.1 mM PA 后,在 0.401/0.206V 出现了一对微弱的氧化还原峰图 3 (c),归于 PA 的氧化还原反应而图 3 (b) 中 CFG/GCE 在 0.1 M pH 6.0 PBS 中不出峰,同样在缓冲溶液中加入 0.1 mM PA 后,在 0.404/0.310V 出现了一对较强的氧化还原峰。图 3 (d),是 PA 的氧化还原峰扑热息痛在羧基化石墨烯修饰玻碳电极上的氧化还原反应过程中过电位比在裸玻碳电极上降低了 101 mV,且氧化还原峰电流强度是裸玻碳电极的 3 倍。此实验结果说明羧基化石墨烯具有优异的导电性和良好的电催化性,因此显著提高了 PA 在 CFG/GCE 电催化响应。此外羧基化石墨烯带有的大量含氧基团

增加了电活性位点, 因此对 PA 具有很好的灵敏性和电催化性能.

2.4 扫速的影响

为研究扑热息痛在 CFG/GCE 的电化学氧化还原行为, 研究了 PA 在修饰电极上不同扫描速率下的电化学循环伏安响应, 如图 4. 在含 0.1 mM 的 PA 的 0.1 M PBS 中, 从 -0.2 到 0.7 V 范围内进行循环伏安扫描. 由图 4A 可知, 扫速从 40 到 350 mV s^{-1} 期间, 氧化还原峰电流均随扫速的增加而增加. 图 4B 为氧化还原峰电流与扫速平方根的关系曲线. 可以看出氧化还原峰电流与扫速的平方根成正比, 线性回归方程分别为: $I_{pa} = 0.37 + 12.12 v$ ($\mu\text{A } \mu\text{mV s}^{-1}$, $R = 0.998$) $I_{pc} = -1.19 - 21.73 v$ ($\mu\text{A } \mu\text{mV s}^{-1}$, $R = 0.995$) 这表明扑热息痛在电极上的电化学过程不是表面控制过程而是扩散控制过程.

2.5 pH 的影响

扑热息痛的电化学反应过程中通常涉及质子参与, 因此缓冲溶液的 pH 值往往会影响到扑热息痛的电化学反应. 为了研究 PA 的反应机制, 在 pH 从 5.0 至 9.0 范围的缓冲溶液中对修饰电极进行了循环伏安检测. 如图 5 A 所示, PA 的氧化峰和还原峰电位都随 pH 值增大而负移, 表明有质子参与到 PA 的电化学氧化还原过程中. 从图 5 B 为氧化还原峰电流与与 pH 的关系曲线, 可知氧化还原峰电位与 pH 呈良好的线性关系. 线性回归方程分别为 $E_{pa} = -0.0484 \text{ pH} + 0.703$ ($R = -0.997$) 和 $E_{pc} = -0.0537 \text{ pH} + 0.648$ ($R = -0.991$), 根据方程 $dE_p/d\text{pH} = 2.303 \text{ mRT}/nF$ [17-22] (其中 m 是质子, n 为电子), 可计算出 m/n 的比值分别为 0.82 和 0.91. 说明 PA 在电化学氧化还原反应过程中传递的质子数和电子数几乎是相等的. PA 在修饰电极上发生氧化还原反应的机理如图 6 所示.

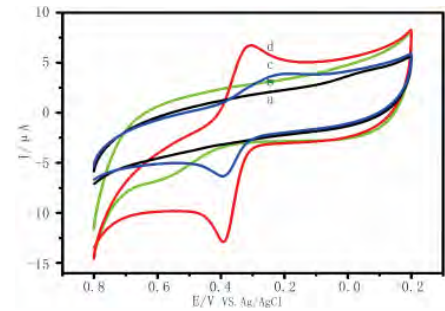


图 3 裸 GCE (a) (c) 和 CFG/GCE (b) (d) 在 0.1 M pH 6.0 PBS 中不含和含有 0.1 mM PA 的循环伏安图. 扫速: 100 mV s^{-1} .
Fig. 3 CVs of the bare GCE (a) (c) and the CFG/GCE (b) (d) in 0.1 M pH 6.0 PBS without and with 0.1 mM PA respectively, scan rate: 100 mV s^{-1} .

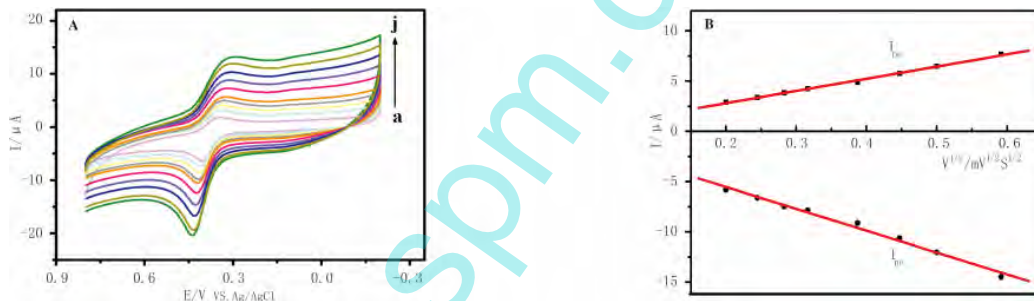


图 4 (A) CFG/GCE 在含有 0.10 mM PA 的 0.1 M pH 6.0 PBS 中不同扫速下的循环伏安图 (a~j: 40 60 80 100 150 200 250 350 mV s^{-1}) (B) 氧化、还原峰电流与扫速平方根的关系曲线
Fig. 4 (A) CVs of the CFG/GCE in 0.1 M pH 6.0 PBS containing 0.10 mM PA at different scan rates (a~j: 40 60 80 100, 150 200 250 350 mV s^{-1}) (B) Plots of the oxidation and reduction peak currents and the square root of the scan rates

此外, 从图 5A 可知在 pH 6.0 时修饰电极对 PA 的循环伏安图可逆性较好, 峰电流最大, 因此后续实验均 pH 6.0 的磷酸缓冲溶液中完成.

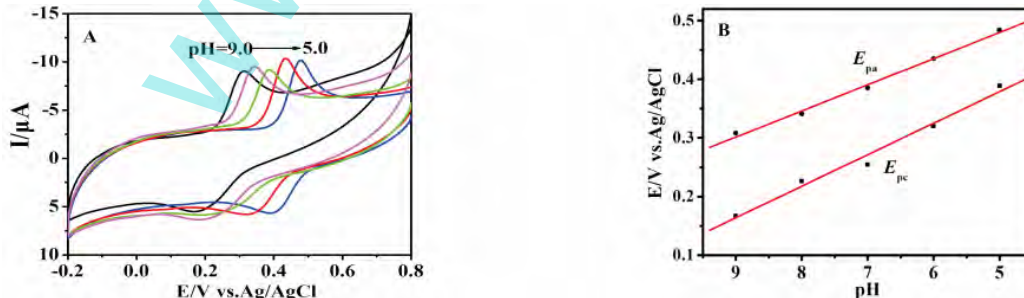


图 5 (A) CFG/GCE 在含 0.10 mM PA 的 0.1 M PBS 中的循环伏安图 pH 从 5.0 至 9.0 (B) 氧化还原峰电位与 pH 的关系曲线
Fig. 5 (A) CVs of the CFG/GCE in 0.1 M PBS containing 0.10 mM PA with pH range from 5.0 to 9.0; (B) The relationship between the oxidation and reduction peak potential and the solution pH

2.6 CFG/GCE 对扑热息痛的电化学检测

在优化实验条件下, 通过差分脉冲伏安法研究了修饰电极对 PA 的电化学响应, 如图 7A 所示氧化峰电流随着 PA 浓度的增加而增大, 在 1.0 至 400 μM 范围内氧化峰电流与 PA 浓度成线性关系 (图 7B) 线性回

归方程为: $I_{pa} (\mu A) = -0.052 C (\mu M) - 2.179$ ($R = 0.998$). 在信噪比(S/N)为3时,检测限为 $0.13 \mu M$. 与其它修饰电极相比,CFG/GCE对扑热息痛的检测具有更宽的线性范围和更低的检测限,如表1所示.

2.7 CFG/GCE的抗干扰性能、重现性和稳定性

众所周知PA,DA和AA的氧化峰电位相近,裸电极上容易产生重叠导致难以区分,因此进行了干扰测试.图8为CFG/GCE在含0.1 mM PA,DA和AA的0.1 M pH 6.0 PBS中的DPV图,在-0.018,0.120和0.329 V出现了三个明显的氧化峰,分别为AA,DA和PA的氧化峰,AA与PA、DA与PA氧化峰的间距分别达到了0.209 V和0.138 V,表明AA和DA对PA的测定均不产生干扰,因此CFG/GCE对PA具有优异的选择性.此外,还测定其它无机共存物的影响,结果表明: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (300倍), Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} (150倍), 赖氨酸, 半胱氨酸和葡萄糖(100倍)都不会干扰实验测定.稳定性和重现性也是电化学传感的两个重要参数,本实验通过对比单支电极连续6次组装后对0.1 mM PA的DPV图,结果显示相对标准偏差3.78%,说明该修饰电极具有较好的重现性.电极在冰箱保存不同时间,通过检测氧化峰电流的变化值,4周后对PA的氧化峰电流值降低4.5%,表明电极有很好的稳定性,因此CFG/GCE对PA的检测具有较好的选择性,而且具有很好的重现性和稳定性.

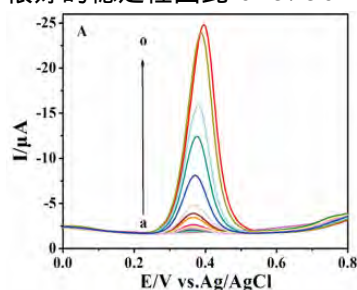


图7 (A) CFG/GCE在0.1 M pH 6.0 PBS中含不同浓度PA(从a-o: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 200, 300, 400, 500 μM)的差分脉冲伏安图(DPV); (B) 氧化峰电流与浓度的关系 Fig. 7 (A) DPVs of the CFG/GCE in 0.1 M pH 6.0 PBS containing different concentrations of PA (from a to o: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 200, 300, 400, 500 μM); (B) plot of oxidation peak currents and concentrations of PA

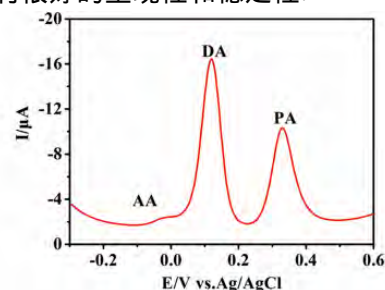
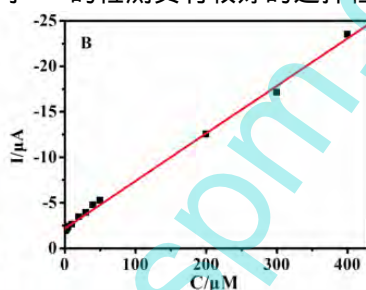


图8 CFG/GCE在0.1 M pH 6.0 PBS含0.1 mM PA, DA和AA的DPV图 Fig. 8 DPVs of the CFG/GCE in 0.1 M pH 6.0 PBS containing 0.1 mM PA, DA and AA

2.8 实际样品分析

为了进一步检测修饰电极的实用性,对对乙酰氨基酚片进行了电化学检测.取对乙酰氨基酚片进行研磨至粉末,用磷酸缓冲溶液配制成一定浓度的样品溶液,利用CFG/GCE分别对20M,30M和40 μM 浓度的溶液进行电化学DPV测定.结果表明PA的样品回收率分别为97.4%,96.8%和96.6%,如表2.这些结果表明CFG/GCE对含扑热息痛的实际样品具有较好的检测性能,可用于实际样品的测定.

3 结论

本实验成功的制备了羧基化石墨烯自组装膜修饰电极,并对修饰电极进行了表征.电化学实验结果表明,该修饰电极具有良好的导电性,且对扑热息痛具有良好的电催化作用,可用于扑热息痛的检测.修饰电极对扑热息痛的检测线范围达到 $1.0 \sim 400 \mu mol/L$,检测限为 $0.126 \mu mol/L$,且具有良好的抗干扰能力,重现性及稳定性.该修饰电极对扑热息痛片实际样品的测定得到了满意的结果,因此可运用于实际样品中扑热息痛的测定.

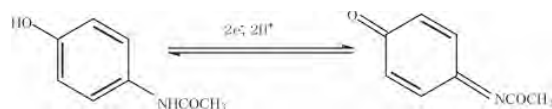


图6 扑热息痛在羧基化石墨烯单层自组装膜电极上的氧化还原机理 Fig. 6 The redox mechanism of PA on the CFG/GCE

表1 CFG/GCE与其它修饰电极对扑热息痛的电化学检测性能对比 Tab. 1 Comparison of the analytical performance between the CFG/GCE and different modified electrodes

电极	线性范围/ μM	检测限/ μM	参考文献
GRPE	2.5 ~ 143	0.60	[18]
Nafion/TiO ₂ -GR/GCE	1.0 ~ 20	0.21	[19]
MWCNT/GCE	3.0 ~ 300	0.60	[20]
Chitosan/MWCNT/GCE	1.0 ~ 145/4.0 ~ 200	0.17	[21]
TiO ₂ -GR/GCE	1.0 ~ 100	0.21	[19]
GR-Cs/GCE	1.0 ~ 100	0.30	[22]
CFG/GCE	1.0 ~ 400	0.13	This work

表2 扑热息痛的样品检测 Tab. 2 Determination paracetamol in sample

样品	加入量/ μM	检测/ μM	回收率/%
1	20	19.64	97.4
602	30	29.04	96.8
3	40	38.64	96.6

参考文献:

- [1] 王耀辉,朱宇,崔艳萍.多壁碳纳米管修饰电极对药品中扑热息痛的测定[J].环境科学与技术,2015,38(9):104-107.
- [2] CHAUDHARI B G, PATEL N M, Shah P B. Stability indicating RP-HPLC method for simultaneous determination of atorvastatin and amlodipine from their combination drug products[J]. Chem Pharm Bull, 2007, 55(2): 241-246.
- [3] ISSA Y M, HASSOUNA M E M, Zayed A G. Simultaneous determination of paracetamol, caffeine, domperidone, ergotamine tartrate, propylphenazone and drotaverine HCl by high performance liquid chromatography[J]. J Liq Chromatogr Relat Technol, 2012, 35(15): 2148-2161.
- [4] BELAL T, AWAD T, CLARK R. Determination of paracetamol and tramadol hydrochloride in pharmaceutical mixture using HPLC and GC-MS[J]. J Chromatogr Sci, 2009, 47(10): 849-854.
- [5] MURTAZA G, KHAN S A, Shabbir A, et al. Development of a UV-spectrophotometric method for the simultaneous determination of aspirin and paracetamol in tablets[J]. Sci Res Essays, 2011, 6(2): 417-421.
- [6] EASWARAMOORTHY D, Yu Y C, HUANG H J. Chemiluminescence detection of paracetamol by a luminol-permanganate based reaction[J]. Anal Chim Acta, 2001, 439(1): 95-100.
- [7] KNOCHEN M, GIGLIO J, REIS B F. Flow-injection spectrophotometric determination of paracetamol in tablets and oral solutions[J]. J Pharm Biomed Anal, 2003, 33(2): 191-197.
- [8] DALMASSO P R, PEDANO M L, RIVAS G A. Electrochemical determination of ascorbic acid and paracetamol in pharmaceutical formulations using a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes dispersed in polyhistidine[J]. Sens Actu B, 2012, 173: 732-736.
- [9] BAYTAK A K, DUZMEN S, TEKER T, et al. A novel composite electrode based on tungsten oxide nanoparticles and carbon nanotubes for the electrochemical determination of paracetamol[J]. Mat Sci Eng C, 2015, 57: 164-170.
- [10] ATTA N F, GALAL A, ABU-ATTIA F M, et al. Simultaneous determination of paracetamol and neurotransmitters in biological fluids using a carbon paste sensor modified with gold nanoparticles[J]. J Mat Chem, 2011, 21(34): 13015-13024.
- [11] FAN Y, LIU J H, YANG C P, et al. Graphene-polyaniline composite film modified electrode for voltammetric determination of 4-aminophenol[J]. Sens Actu B, 2011, 157(2): 669-674.
- [12] 卢先春,黄克靖,吴志伟,等.氧化石墨烯/铁氰化钾修饰玻碳电极同时测定扑热息痛和咖啡因[J].分析化学,2012,40(3):452-456.
- [13] BUSTOS-Ramírez K, MARTÍNEZ-Nez-Hernández A L, Martínez-Barrera G, et al. Covalently bonded chitosan on graphene oxide via redox reaction[J]. Materials, 2013, 6(3): 911-926.
- [14] BABAREI A, SOHRABI M, TAHERI A R. Highly sensitive simultaneous determination of L-dopa and paracetamol using a glassy carbon electrode modified with a composite of nickel hydroxide nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes[J]. J Electroanal Chem, 2013, 698: 45-51.
- [15] COSTA R R, TESTERA A M, ARIAS F J, et al. Layer-by-layer film growth using polysaccharides and recombinant polypeptides: a combinatorial approach[J]. J Phys Chem B, 2013, 117(22): 6839-6848.
- [16] LEE S W, KIM B S, CHEN S, et al. Layer-by-layer assembly of all carbon nanotube ultrathin films for electrochemical applications[J]. J Am Chem Soc, 2008, 131(2): 671-679.
- [17] LAVIRON E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry[J]. J Electroanal Chem, 1974, 52(3): 355-393.
- [18] BAHRAMIPUR H, JALALI F. Sensitive determination of paracetamol using a graphene-modified carbon-paste electrode[J]. Afr J Pharm Pharmacol, 2012, 6: 1298-1305.
- [19] FAN Y, LIU J H, LU H T, et al. Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO₂-graphene modified glassy carbon electrode[J]. Coll Surf B, 2011, 85(2): 289-292.
- [20] ALOTHMAN Z A, BUKHARI N, WAHAIDUR S M, et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode[J]. Sens Actu B, 2010, 146(1): 314-320.
- [21] BABAEI A, AFRASIABI M, BABAZADEH M. A glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotube/chitosan composite as a new sensor for simultaneous determination of acetaminophen and mefenamic acid in pharmaceutical preparations and biological samples[J]. Electroanalysis, 2010, 22(15): 1743-1749.
- [22] ZHENG M, GAO F, WANG Q, et al. Electrocatalytic oxidation and sensitive determination of acetaminophen on glassy carbon electrode modified with graphene-chitosan composite[J]. Mat Sci Eng C, 2013, 33(3): 1514-1520.

责任编辑:高山