

# 氧化锌纳米线阵列/泡沫石墨烯电化学检测左旋多巴

林轩宇<sup>1)</sup>, 张虹<sup>1)</sup>, 黄硕<sup>2)</sup>, 常靖<sup>1)</sup>, 高鑫<sup>1)</sup>, 姚龙辉<sup>1)</sup>, 岳红彦<sup>1)</sup>✉

1) 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040 2) 哈尔滨医科大学附属第一医院神经内科, 哈尔滨 150001

✉ 通信作者, E-mail: hyyue@hrbust.edu.cn

**摘要** 采用化学气相沉积法以泡沫镍为模板制备三维多孔网状泡沫石墨烯(GF)。利用水热法在其表面垂直生长氧化锌纳米线阵列(ZnO NWAs), 得到三维形貌的ZnO NWAs/GF复合材料。采用扫描电镜、透射电镜、X射线衍射、拉曼光谱等测试方法对该复合材料进行了表征。结果表明: 制备的石墨烯层数较少且纯净无缺陷。ZnO NWAs垂直于三维GF表面且尺寸分布均匀。利用电化学方法用ZnO NWAs/GF检测左旋多巴(LD)。电化学测试结果表明,ZnO NWAs/GF在线性范围为0~80 μmol·L<sup>-1</sup>内检测LD时, 检测灵敏度为0.41 μA·(μmol·L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>, 且具有良好的重复性和稳定性。在尿酸(UA)干扰下,ZnO NWAs/GF对检测LD有很好的选择性。

**关键词** 石墨烯; 氧化锌; 纳米线阵列; 纳米复合材料; 左旋多巴; 检测; 生物传感器

**分类号** TB332; TP212.3

## Electrochemical determination of levodopa using ZnO nanowire arrays/graphene foam

LIN Xuan-yu<sup>1)</sup>, ZHANG Hong<sup>1)</sup>, HUANG Shuo<sup>2)</sup>, CHANG Jing<sup>1)</sup>, GAO Xin<sup>1)</sup>, YAO Long-hui<sup>1)</sup>, YUE Hong-yan<sup>1)</sup>✉

1) School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China

2) Department of Neurology, The First Affiliated Hospital of Harbin Medical University, Harbin 150001, China

✉ Corresponding author, E-mail: hyyue@hrbust.edu.cn

**ABSTRACT** A three-dimensional (3D), macroporous and highly conductive grapheme foam (GF) was synthesized by chemical vapor deposition using a nickel foam as a template. ZnO nanowire arrays were vertically grown on the surface of the prepared GF using hydrothermal synthesis. The morphologies and structure of the ZnO NWAs/GF were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The results show that the prepared GF is high-quality and defect free, and the ZnO NWAs with uniform size vertically grows on the surface of 3D GF. The ZnO NWAs/GF was used as an electrochemical electrode for determining levodopa (LD). The results of electrochemical tests show that the oxidation current of LD is well linear with its concentration in the range of 0~80 μmol·L<sup>-1</sup> with a sensitivity of 0.41 μA·(μmol·L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>, and the ZnO NWAs/GF electrode also shows good reproducibility and stability. The ZnO NWAs/GF can detect LD with high selectivity in the presence of uric acid.

**KEY WORDS** graphene; zinc oxide; nanowire arrays; nanocomposites; levodopa; determination; biosensors

二维(2D)层状石墨烯具有突出的电导性能, 良好的力学性能和优异的光学性能, 吸引了各领域研究者的关注<sup>[1]</sup>。石墨烯基纳米结构广泛应用于场效应晶体管、光学、生物传感器等领域<sup>[2]</sup>。近年来, 高质量石墨

烯制备方法的研究取得很大的进展, 如通过化学气相沉积法(CVD)在铜(Cu)、铂(Pt)和镍(Ni)基体上生长连续石墨烯。Chen等<sup>[3]</sup>通过化学气相沉积法, 以泡沫镍为模板得到连通网状结构的三维泡沫石墨烯(gr-

---

收稿日期: 2015-11-20

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(LC2015020); 哈尔滨理工大学青年拔尖创新人才培养计划资助项目(201306); 黑龙江博士后科研启动基金资助项目(LBH-Q14117); 黑龙江省自然科学基金资助项目(LC2015020)。

phene foam, GF). 3D GF 具有高载流子迁移率、大的活性表面积和良好的生物相容性,并在多种生物分子的检测方面表现出优异的性能<sup>[4~7]</sup>. 不同纳米材料与3D GF 平台结合制备新型的纳米复合材料可以发挥复合材料的协同作用,大大提高材料的表面积、电导性及电催化等性能.

一维(1D) 氧化锌纳米线阵列(ZnO NWs) 具有较大长径比,良好的电化学催化性且与生物分子尺寸相似等特点,被用于生物分子的检测<sup>[8~9]</sup>. 1D ZnO NWs 可以通过化学气相沉积(CVD)、气-液-固沉积(VLS) 和水热法等制备方法得到. 水热合成相对其他制备方法有很大的优势,如低成本、合成温度低和无污染,且形貌易控等<sup>[10]</sup>.

帕金森病症(PD) 是一种慢性运动功能障碍,其病人表现为静止性震颤、肢体僵硬、运动迟缓和反应迟钝等. 帕金森病症是由于中脑黑质多巴胺(DA) 神经元死亡,产生多巴胺的酪氨酸羟化酶下降,DA 生成不足而引起的<sup>[11]</sup>. 左旋多巴(3,4-dihydroxy-L-phenylalanine, LD) 是治疗帕金森症的最有效药物之一. DA 不能通过血脑屏障进入大脑,而 LD 可以通过血脑屏障,在酶的催化反应下生成 DA 来缓解大脑中 DA 的缺失,用于帕金森症的治疗<sup>[12~13]</sup>. 但体内 LD 过量会产生偏执、运动障碍等副作用,因为通过血脑屏障转化为 DA 的只有少量 LD,过多的会在脑外发生自氧化<sup>[14]</sup>. 人体内尿酸(UA) 的存在会对 LD 的检测产生干扰,所以找到便捷灵敏的检测 LD 的方法对帕金森症的治疗有重大意义. 非电化学检测 LD 的方法有可见-紫外分光光度法、高效液相色谱法、毛细管电泳法<sup>[15~18]</sup> 等,但需要复杂而耗时的预处理,且存在设备成本昂贵、检测时间长等不足. 电化学方法成本较低、灵敏度高、选择性好,已被广泛应用到实际的实验和工业生产中. 目前关于 LD 电化学生物传感器已多有报道<sup>[19~21]</sup>,但多为平面材料电极,比表面积较小,电极吸附目标物质的活性电位较少,导致电极的灵敏度不高.

本文采用化学气相沉积法制备三维泡沫状石墨烯(graphene foam, GF),之后通过水热法在3D GF 表面垂直生长ZnO NWAs, 制备ZnO NWAs/GF 复合纳米材料. ZnO NWAs 和3D GF 的复合大大提高了材料与溶液的有效接触面积. 用制备的ZnO NWAs/GF 复合材料构建LD 生物传感器. 电化学测试表明 ZnO NWAs/GF 电极对 LD 表现出高灵敏度,良好的选择性与重复稳定性. 该 ZnO NWAs/GF 复合材料是良好的传感材料, 在构建生物传感器检测生物分子方面有很大的潜力.

## 1 实验部分

### 1.1 泡沫石墨烯的制备

以泡沫镍为模板,通过化学气相沉积法制备三维

GF. 在氩气(Ar) 与氢气(H<sub>2</sub>) 气氛下,通入甲烷(CH<sub>4</sub>) 作为碳源,具体步骤同之前已有报道<sup>[3]</sup>.

### 1.2 ZnO NWAs/GF 的制备

采用水热法在3D GF 表面生长氧化锌纳米线阵列. 将 GF 转移到氧化铟锡(ITO) 导电玻璃上,然后滴加适量的 ZnO 种子层溶液. 其中种子层溶液是0.01 mol·L<sup>-1</sup> 醋酸锌溶于甲醇中制备. 然后在200℃ 条件热处理得到预制有 ZnO 种子层的3D GF. 水热溶液为硝酸锌(0.05 mol·L<sup>-1</sup>)、六亚甲基四胺(0.05 mol·L<sup>-1</sup>) 和聚乙烯亚胺(2 mmol·L<sup>-1</sup>) 溶于75 mL 去离子水中,加入氨水(0.5 mol·L<sup>-1</sup>) 后充分搅拌,并将水热溶液倒入100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中. 将预制有 ZnO 种子层的3D GF 倒置于反应釜中. 水热温度为100℃,保温时间12 h. 之后,反应釜自然冷却. 将得到 ZnO NWAs/GF 多次清洗,置于450℃ 石英管式炉中热处理1 h,得到最终的 ZnO NWAs/GF.

### 1.3 材料表征

采用日本 JSM-7000F 型扫描电子显微镜(SEM),观察材料的形貌; 采用日本 RIGAKU 公司的 D/Max-RB X 射线衍射(XRD) 仪(Cu 钨, K<sub>a</sub> 辐射,  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ) 进行结构分析; 拉曼光谱(Raman) 分析采用英国 RENISHAW 公司的 RM-1000 型显微共焦激光拉曼光谱仪,激光波长为514 nm.

### 1.4 电化学性能测试

本实验采用循环伏安(CV) 和差分脉冲伏安(DPV) 方法检测 ZnO NWAs/GF 对 LD 的电化学性能. 电化学实验在 VMP3 型电化学工作站(Biologic Science instrument, 法国) 上进行. 采用三电极检测装置,以 ZnO NWAs/GF 为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, Pt 丝为对电极. 检测均在0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 PBS 缓冲溶液(20 mL, pH 7.4) 中进行. 除说明外, 循环伏安测试的扫描速率为50 mVs<sup>-1</sup>, 差分脉冲测试的电压范围为-0.2~0.6 V, 基本参数如下: 脉冲幅度50 mV, 脉冲宽度0.2 s, 时间间隔0.5 s, 脉冲高度4 mV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锌纳米线阵列/三维泡沫石墨烯的表征

图1(a) 为化学气相沉积得到的3D GF 的扫描电镜图. 从图上可以看出, GF 具有多孔的三维立体结构, 其孔径约为200 μm, 表面比较光滑. 石墨烯保持了三维泡沫镍的网状结构, 没有坍塌. 图1(b)~(f) 为 ZnO NWAs/GF 不同放大倍数的扫描电镜图. 由图可以看出, ZnO NWAs/GF 依然保持内部连通的三维结构. ZnO NWAs 在3D GF 整个表面垂直生长, 且尺寸分布均匀. 从图1(e) 和图1(f) 可以明显观察到 ZnO NWAs 的长度为~2 μm, 直径为~80 nm.

图2(a) 为3D GF 的拉曼图谱. 图中 1578 cm<sup>-1</sup> 和

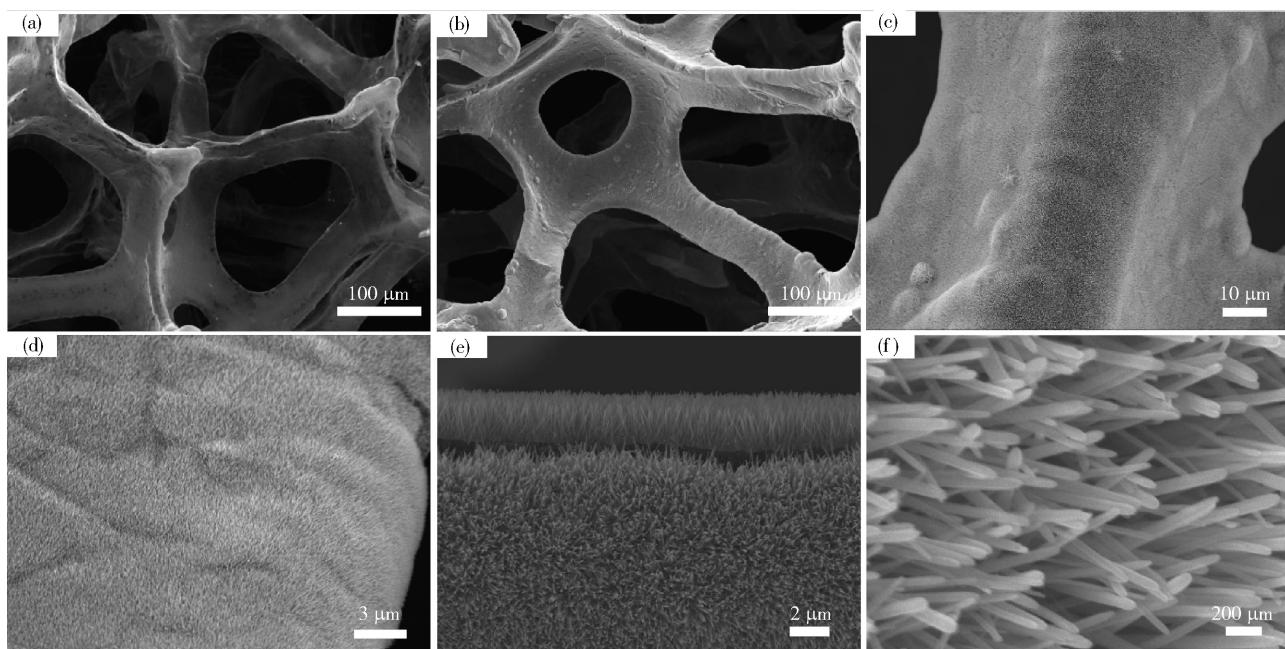


图1 GF 和 ZnO NWAs/GF 扫描形貌. (a) 3D GF; (b) ~ (f) ZnO NWAs/GF

Fig. 1 SEM images of GF and ZnO NWAs/GF: (a) GF; (b) ~ (f) ZnO NWAs/GF

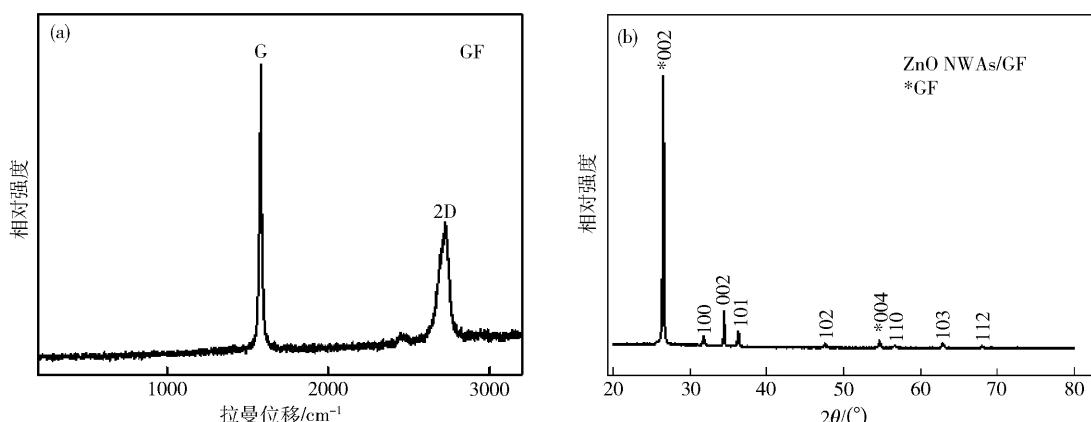


图2 3D GF 的 Raman 图( a ) 和 ZnO NWAs/GF 的 X 射线衍射谱( b )

Fig. 2 Raman spectrum of GF ( a ) and XRD pattern of ZnO NWAs/GF ( b )

$2685\text{ cm}^{-1}$ 两处的特征峰分别对应G带(由 $\text{SP}^2$ 杂化的碳原子的共面振动引起的峰)和2D带(由于双共振拉曼散射引起峰). G/2D强度大于1,说明得到的是多层的石墨烯. 缺陷峰D带( $1350\text{ cm}^{-1}$ 左右)没有出现,说明得到是石墨烯缺陷较少,质量高. 图2( b )是ZnO NWAs/GF的X射线衍射图谱. 图中衍射角 $2\theta$ 为 $26.5^\circ$ 和 $54.6^\circ$ 位置出现明显的衍射峰,对应于石墨的(002)和(004)衍射晶面. 这与标准PDF卡片JCPDS75-1621完全吻合. 除此之外的衍射峰很好的对应ZnO结构的特征峰(标准PDF卡片JCPDS75-1621). 说明在3D GF表面成功得到ZnO NWAs.

## 2.2 电化学性能测试

### 2.2.1 循环伏安测试

图3为裸ITO电极和ZnO NWAs/GF电极分别在

$100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LD和尿酸中的循环伏安曲线. 相比裸ITO电极,ZnO NWAs/GF电极检测LD和尿酸有明显的氧化峰且峰电流值较大. 这可能由于ZnO NWAs/GF有大的表面积,便于生物分子附着,而且GF为电子的快速转移提供直接的通道.

图4( a )是ZnO NWAs/GF电极在 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LD中不同扫描速率( $10, 20, 40, 60, 80$ 和 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )下的循环伏安曲线. 氧化峰电流值随着扫描速率的增加而上升,同时氧化峰电位正移. 图4( b )为氧化峰电流与扫描速率平方根的拟合曲线. 由图可以看出,峰电流( $I_p$ ,  $\mu\text{A}$ )与扫描速率( $v$ ,  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )平方根呈线性关系,拟合曲线方程为 $I_p = 4.77 + 13.3v^{1/2}$ ,线性相关系数 $R^2 = 0.9982$ . 根据Randles-Sevcik方程 $I_p = kn^{2/3}AD^{1/2}cv^{1/2}$ ,式中 $k$ 为Randles-Sevcik常数, $n$ 为交换

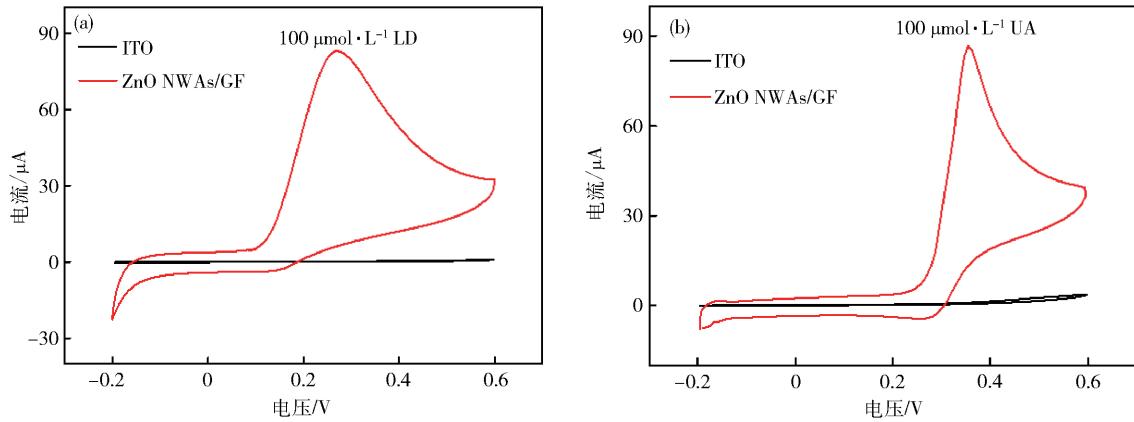


图3 ZnO NWAs/GF电极在LD( a ) 和尿酸( b ) 中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of the ZnO NWAs/GF electrode in 100 μM LD ( a ) and UA ( b )

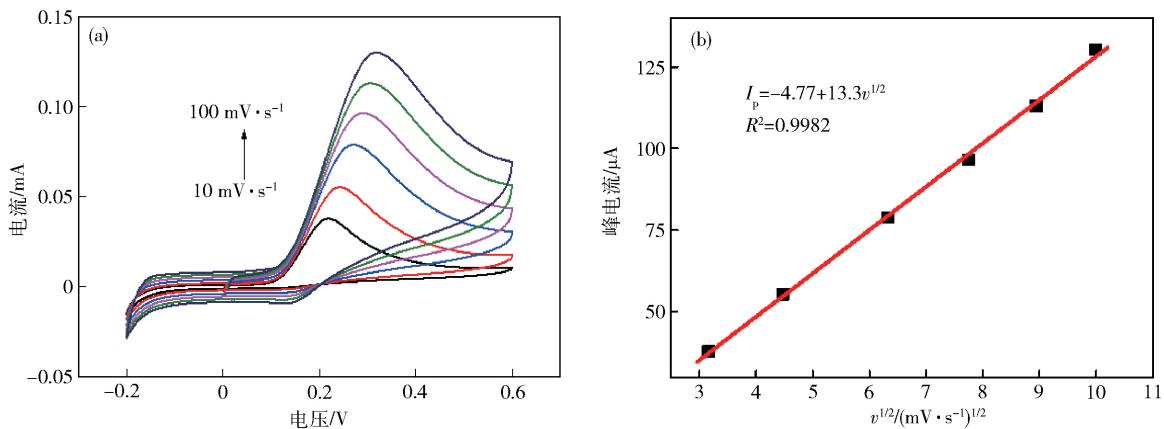


图4 ZnO NWAs/GF电极在100 μmol·L⁻¹ LD中不同扫描速率的循环伏安曲线( a ) 及ZnO NWAs/GF电极氧化峰电流与扫描速率平方根的拟合曲线( b )

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of the ZnO NWAs/GF electrode in 100 μmol·L⁻¹ LD with different scanning rates ( a ) and oxidation peak current of the ZnO NWAs/GF electrode vs. square-root of scan rate ( b )

电子数  $A$  为电极面积  $D$  为扩散系数  $\rho$  为浓度. 由公式可知 若氧化峰电流  $I_p$  与扫描速率的平方根  $v^{1/2}$  成正比 则这个反应是准可逆氧化还原反应 电极反应是扩散型. 这说明在 10 ~ 100 mV s⁻¹ 的扫描速率范围内 , LD 是通过扩散作用到电极表面.

图5为ZnO NWAs/GF电极在不同浓度LD中的循环伏安曲线 LD浓度由下到上依次为 10、25、50、75和 100 μmol·L⁻¹. 随着LD浓度的增大, 氧化峰电流值逐步增大 并且氧化峰位置不断向正电压方向偏移.

## 2.2.2 差分脉冲伏安测试

相比循环伏安检测, 差分脉冲伏安测试可以降低背底电流的干扰而得到更强的分析信号, 从而获得更好的灵敏度. 为得到精确的检测结果, 进一步用差分脉冲伏安法对ZnO NWAs/GF电极的电化学性能进行检测. 图6( a )为ZnO NWAs/GF电极在不同浓度LD中的差分脉冲伏安曲线. 差分脉冲伏安中LD的氧化峰电流随着LD浓度的增加上升 在0 ~ 80 μmol·L⁻¹的线性范围内, 氧化峰电流与对应浓度( $C_{LD}$ , μmol·L⁻¹)

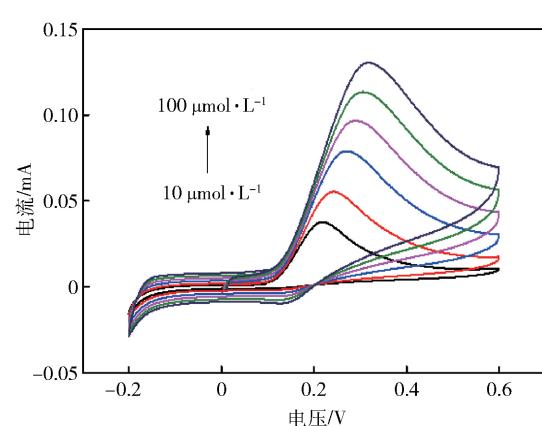


图5 ZnO NWAs/GF电极在不同浓度LD中的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of the ZnO NWAs/GF electrode in LD with different concentrations

呈线性关系 对应拟合曲线方程为  $I_p = 9.36 + 0.41C_{LD}$  ( $R^2 = 0.9918$ ) 如图6( b )所示. 由此可知 ZnO NWAs/GF 电极对 LD 的灵敏度为  $0.41 \mu\text{A} \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$ .

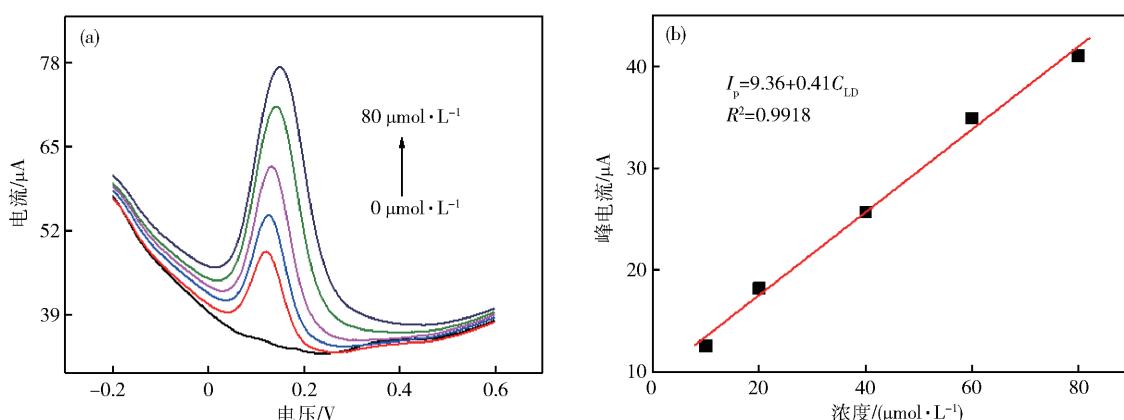


图6 ZnO NWAs/GF电极在不同浓度LD的差分脉冲伏安曲线( a )及LD峰电流与LD浓度的关系( b )

**Fig. 6** DPV curves of ZnO NWAs/GF electrode in LD with different concentrations ( a ) and relationship of LD oxidation peak current vs. LD concentration ( b )

表1中给出了不同电极材料对LD的灵敏度及检测限等电化学性能结果。通过对比表中其他电极与

ZnO NWAs/GF电极对LD的检测结果,可以看出ZnO NWAs/GF电极对LD有良好的传感性能。

表1 不同电极采用差分脉冲伏安法对LD的检测结果

Table 1 Results for individual detection of LD using DPV with different electrodes

电极	线性范围/( μmol·L⁻¹)	灵敏度/[ μA · ( μmol·L⁻¹ )⁻¹ ]	参考文献
TNF/GO/GCE	0.3 ~ 60	0.0806	[21]
GR/GCE	0.04 ~ 79	0.043	[22]
PG/ZnO/CNTs/CPE	5.0 ~ 500	0.17	[23]
ZnO NWAs/GF	10 ~ 80	0.41	本文

注: GR/GCE—石墨烯纳米片/玻碳电极; TNF/GO/GCE—二氧化钛纳米纤维/氧化石墨烯/玻碳电极; PG/ZnO/CNTs/CPE—聚甘氨酸/ZnO纳米粒子/多壁碳纳米管修饰碳棒电极。

通过尿酸干扰实验来检测ZnO NWAs/GF电极对LD的选择性。图7(a)为在5 μmol·L⁻¹尿酸干扰下对0、5、10、20、40和60 μmol·L⁻¹浓度LD的差分脉冲伏安曲线。结果显示随LD浓度的增加,氧化峰电流也逐步增加。尿酸和LD共存对LD的检测没有明显的影响。在LD浓度为0~60 μmol·L⁻¹时,ZnO NWAs/GF电极对LD的氧化峰电流与其浓度呈线性关系,如7(b)所示。对应拟合曲线方程为I<sub>pLD</sub> = 1.41 + 0.39 C<sub>LD</sub>

(R<sup>2</sup> = 0.9790)。在尿酸存在环境下,ZnO NWAs/GF电极对LD灵敏度为0.39 μA · ( μmol·L⁻¹ )⁻¹,表明尿酸对LD的检测影响不大,可以实现在尿酸存在环境的LD检测。

对50 μmol·L⁻¹的LD进行二十次检测,其相对误差约为0.91%,表明电极具有良好的重复性。将电极放置一周后对LD检测的氧化电流没有显著偏差表明ZnO NWAs/GF电极有良好的稳定性。

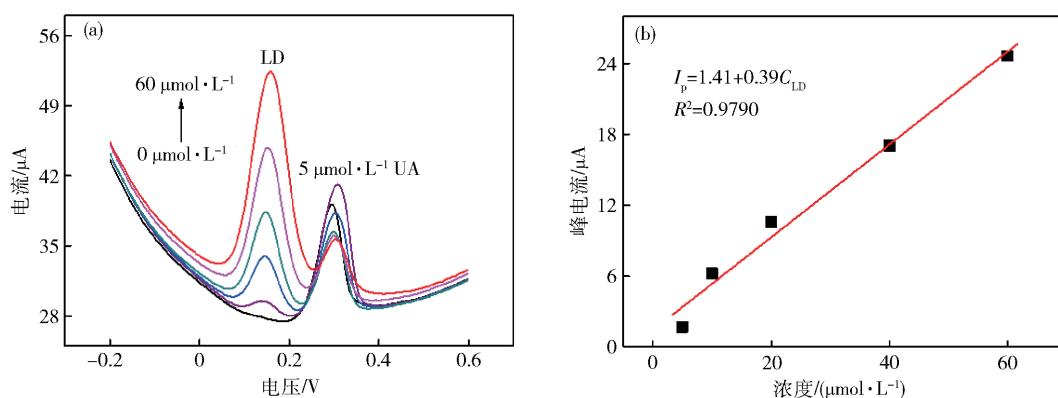


图7 5 μmol·L⁻¹尿酸干扰下不同浓度LD的差分脉冲伏安曲线( a )及LD峰电流与浓度的关系( b )

**Fig. 7** DPV curves of the ZnO NWAs/GF electrode in LD with different concentrations and the presence of 5 μmol·L⁻¹ UA ( a ) and relationship of LD oxidation peak current vs. LD concentration ( b )

### 3 结论

通过化学气相沉积法得到高质量、无缺陷的连续3D GF。采用水热法，在3D GF表面垂直生长ZnO NWAs大大增加材料的表面积及与溶液的有效接触面积。ZnO NWAs与3D GF的结合为电子的快速转移提供直接的电子通路 提高材料的电导性与电催化性能。用复合材料构建的LD生物传感器对LD有良好的电化学性能。在 $0 \sim 80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内，ZnO NWAs/3D GF电极对LD的响应电流值与LD浓度呈线性关系 对应灵敏度为 $0.41 \mu\text{A} \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$ ，且在尿酸干扰下 ZnO NWAs/GF电极对LD有很好的选择性。ZnO NWAs/GF电极对LD出色的灵敏度，良好的选择性都说明该纳米复合材料是优秀的LD生物传感器材料。

### 参 考 文 献

- [1] Geim A K , Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater* , 2007 , 6( 3 ) : 183
- [2] Zhu Y W , Murali S , Cai W W , et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater* , 2010 , 22 ( 35 ) : 3906
- [3] Chen Z P , Ren W C , Gao L B , et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater* , 2011 , 10( 6 ) : 424
- [4] Pumera M. Graphene in biosensing. *Mater Today* , 2011 , 14( 7-8 ) : 308
- [5] Baby T T , Aravind S S J , Arockiadoss T , et al. Metal decorated graphene nanosheets as immobilization matrix for amperometric glucose biosensor. *Sens Actuators B* , 2010 , 145( 1 ) : 71
- [6] Bo Y , Yang H Y , Hu Y , et al. A novel electrochemical DNA biosensor based on graphene and polyaniline nanowires. *Electrochim Acta* , 2011 , 56( 6 ) : 2676
- [7] Hou S F , Kasner M L , Su S J , et al. Highly sensitive and selective dopamine biosensor fabricated with silanized graphene. *J Phys Chem C* , 2010 , 114( 35 ) : 14915
- [8] Liu X W , Hu Q Y , Wu Q , et al. Aligned ZnO nanorods: a useful film to fabricate amperometric glucose biosensor. *Colloids Surf B* , 2009 , 74( 1 ) : 154
- [9] Molaakbari E , Mostafavi A , Beitolahi H , et al. Synthesis of ZnO nanorods and their application in the construction of a nanostructure-based electrochemical sensor for determination of levodopa in the presence of carbidopa. *Analyst* , 2014 , 139( 17 ) : 4356
- [10] Shinagawa T , Watase S , Izaki M. Size-controllable growth of vertical ZnO nanorod arrays by a Pd-catalyzed chemical solution process. *Cryst Growth Des* , 2011 , 11( 12 ) : 5533
- [11] Dauer W , Przedborski S. Parkinson's disease: mechanisms and models. *Neuron* , 2003 , 39( 6 ) : 889
- [12] Koller W C , Rueda M G. Mechanism of action of dopaminergic agents in Parkinson's disease. *Neurology* , 1998 , 50( 6 ) : S11
- [13] Katzenschlager R , Lees A J. Treatment of Parkinson's disease: levodopa as the first choice. *J Neurol* , 2002 , 249( Suppl 2 ) : ii19
- [14] Hawkins R A , Mokashi A , Simpson I A. An active transport system in the blood-brain barrier may reduce levodopa availability. *Exp Neurol* , 2005 , 195( 1 ) : 267
- [15] Greenhow E J , Spencer L E. Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry: Part IV. The determination of catecholamines. *Analyst* , 1973 , 98 ( 163 ) : 485
- [16] Coello J , Maspoch S , Villegas N. Simultaneous kinetic-spectrophotometric determination of levodopa and benserazide by bi- and three-way partial least squares calibration. *Talanta* , 2000 , 53 ( 3 ) : 627
- [17] Karimi M , Carl J L , Loftin S , et al. Modified high-performance liquid chromatography with electrochemical detection method for plasma measurement of levodopa, 3-O-methyldopa, dopamine, carbidopa and 3,4-dihydroxyphenyl acetic acid. *J Chromatogr B* , 2006 , 836( 1-2 ) : 120
- [18] Wang J , Zhou Y , Liang J , et al. Determination of levodopa and benserazide hydrochloride in pharmaceutical formulations by CZE with amperometric detection. *Chromatographia* , 2005 , 61 ( 5 ) : 265
- [19] Yan X X , Pang D W , Lu Z X , et al. Electrochemical behavior of L-dopa at single-wall carbon nanotube-modified glassy carbon electrodes. *J Electroanal Chem* , 2004 , 569( 1 ) : 47
- [20] Kul D , Brett C M A. Electrochemical investigation and determination of Levodopa on poly( nile blue-A ) /multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes. *Electroanalysis* , 2014 , 26( 6 ) : 1320
- [21] Arvand M , Ghodsi N. Electrospun TiO<sub>2</sub> nanofiber/graphite oxide modified electrode for electrochemical detection of L-DOPA in human cerebrospinal fluid. *Sens Actuators B* , 2014 , 204 ( 1 ) : 393
- [22] Arvand M , Ghodsi N. A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for the determination of trace amounts of L-dopa in mouse brain extract and pharmaceuticals. *J Solid State Electrochem* , 2013 , 17 ( 3 ) : 775
- [23] Afkhami A , Kafrahi F , Madrakian T. Electrochemical determination of levodopa in the presence of ascorbic acid by poly-glycine/ZnO nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes-modified carbon paste electrode. *Ionics* , 2015 , 21( 10 ) : 2937