

基于二维 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片/导电科琴黑 复合材料聚甲基丙烯酸分子印迹 电化学传感器的构建及多巴胺检测

任书芳¹, 郭童², 王子涵¹, 刘亚慧¹, 陈雨¹, 曾俊菱¹

(1. 甘肃政法大学甘肃省证据科学技术研究与应用重点实验室, 司法警察学院, 兰州 730070;

2. 陕西省榆林市公安局法制支队, 榆林 719000)

摘要 构建了基于二维 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片/导电科琴黑复合材料的聚甲基丙烯酸分子印迹电化学传感器, 用于多巴胺(DA)检测. 利用湿法刻蚀技术和超声机械混合法制备了二维 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片(d- $Ti_3C_2T_x$)/导电科琴黑(KB)复合材料; 以DA为模板分子, 甲基丙烯酸为功能单体, 利用电化学沉积技术在d- $Ti_3C_2T_x$ /KB修饰电极表面制备了选择性识别DA分子的分子印迹聚合物膜. 采用X射线衍射、场发射扫描电子显微镜及透射电子显微镜分析了材料的成分及形貌结构, 用循环伏安法以铁氰化钾为电子探针考察了修饰电极的电化学性能, 用脉冲伏安法(DPV)考察了电极对DA的电化学响应性能. 对检测条件如修饰材料质量比、功能与单体之比、电沉积圈数、富集时间及pH等参数进行了优化. 检测结果显示, 所构筑的传感器对DA有较高的DPV电化学响应性, 线性检测范围为 1×10^{-6} ~ 1×10^{-2} mol/L, 检出限为 $4.228 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$). 该传感器具有良好的抗干扰性和重复性. 采用标准加入法检测了非侵入性尿液样品中的DA, 加标回收率为82.5%~93.75%, RSD均低于5%. 构筑的传感器具有较高的灵敏度和可靠性, 为DA检测提供了可借鉴和参考的方法和思路.

关键词 多巴胺; 电化学传感器; 分子印迹; MXenes; $Ti_3C_2T_x$; 科琴黑

中图分类号 O657.11 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250040

Construction of Molecular Imprinted Electrochemical Sensor Based on 2D $Ti_3C_2T_x$ Nanosheet/Conductive Kochen Black Composite Polymethacrylic Acid and the Detection of Dopamine

REN Shufang¹, GUO Tong², WANG Zihan¹, LIU Yahui¹, CHEN Yu¹, ZENG Junling^{1*}

(1. Key Laboratory of Evidence Science Research and Application of Gansu Province,

Judicial Police Academy, Gansu University of Political Science and Law, Lanzhou 730070, China;

2. Legal Affairs Division of the Public Security Bureau of Yulin City, Yulin 719000, China)

Abstract In this paper, we constructed a poly(methacrylic acid) molecularly imprinted electrochemical sensor based on two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ nanosheets/conductive carbon black (KB) composite for the detection of dopamine (DA). In the beginning, two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ nanosheets/conductive KB composites were prepared by wet

收稿日期: 2025-02-14. 网络首发日期: 2025-04-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22164003)、甘肃政法大学校级科研创新项目(批准号: GZF2024XZDA02, GZF2024XZD15)和高校教师创新基金(批准号: 2024B-111)资助.

作者简介: 曾俊菱, 女, 博士, 副教授, 主要从事微量物证、电分析化学及纳米材料在物证技术中应用方面的研究.

E-mail: zjl6993@gsupl.edu.com

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22164003), the Campus Level Research and Innovation Project of Gansu University of Political Science and Law, China(Nos.GZF2024XZDA02, GZF2024XZD15) and the Innovation Fund of University Teacher, China (No.2024B-111).

etching and ultrasonic mechanical mixing techniques and DA was used as the template molecule and methacrylic acid as the functional monomer. Afterwards, a molecularly imprinted polymer film selective for DA was fabricated on the surface of the d-Ti₃C₂T_x/KB modified electrode by electrochemical deposition. The composition and morphology of the materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical performance of the modified electrode was investigated by cyclic voltammetry using potassium ferricyanide as an electron probe. The electrochemical response of the electrode to DA was examined by pulse voltammetry. The detection conditions such as the mass ratio of the modified material, the ratio of the template molecule and functional monomer to the cross-linker, the number of electrochemical deposition cycles, the enrichment time, and pH were optimized. The detection results showed that the constructed sensor had a high electrochemical response to DA, with a detection range of 1×10^{-6} — 1×10^{-2} mol/L and a minimum detection limit of 4.228 $\mu\text{mol/L}$ (S/N=3). The sensor exhibited good anti-interference and repeatability. DA in urine samples was detected by the standard addition method, with recovery rates ranging from 82.5% to 93.75% and RSDs all below 5%. The DA detection molecularly imprinted electrochemical sensor constructed in this experiment has high sensitivity and reliability, providing a method and idea for the detection of DA samples.

Keywords Dopamine; Electrochemical sensor; Molecular imprinting; MXenes; Ti₃C₂T_x; Ketjen black

多巴胺(DA)是一种重要的天然生物物质,它由中枢神经系统产生和释放,在中枢神经系统、周围神经系统以及心血管系统中存在^[1,2],其对多种人体功能至关重要,包括认知、情绪和对刺激的反应。DA水平失衡与多种疾病有关,如抑郁症、注意力缺陷、多动障碍、垂体瘤、精神分裂症、阿尔茨海默病和帕金森病等^[3]。另外,过量的DA会导致心率加快、高血压、妄想、幻觉和心力衰竭等^[4]。因此,DA含量水平的检测、监测对于管理神经生理功能、诊断和监测疾病、评估治疗至关重要^[5]。但正常生理条件下,生物体内DA的浓度范围为 10^{-7} ~ 10^{-3} mol/L^[6],由于所涉及的DA浓度范围较广,导致测量工作变得复杂。

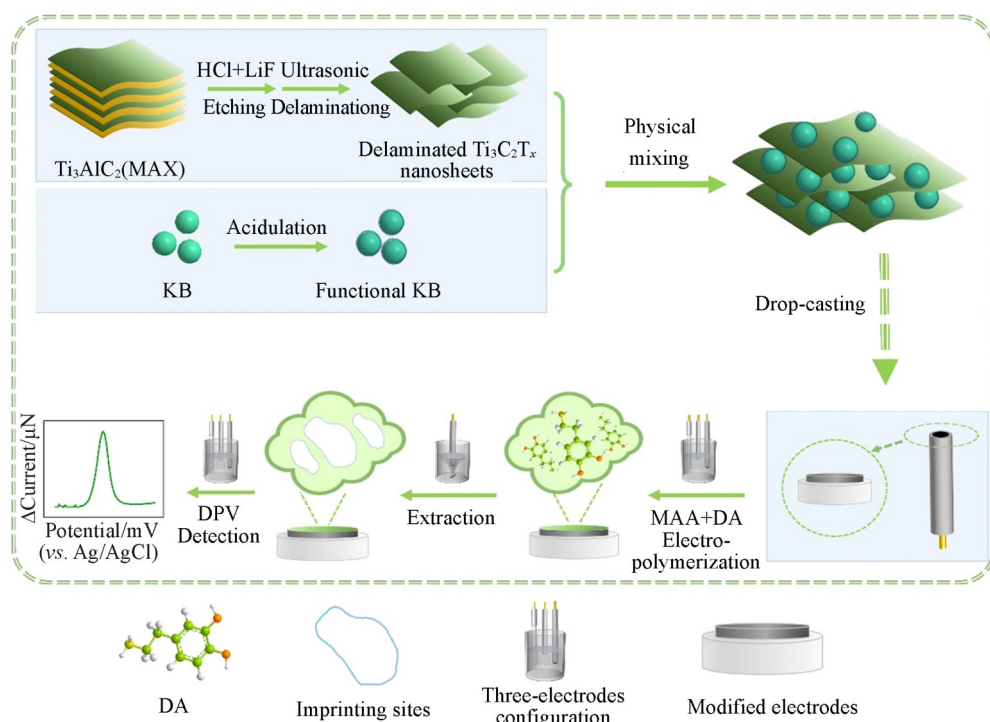
目前,多种技术已被用于检测DA,包括色谱、质谱、毛细管电泳、光学和电化学方法^[7]。其中,电化学传感检测是一种简单、高效、最具成本效益的方法之一^[8],已广泛用于DA检测^[6]。从目前的研究来看,高灵敏度和特异选择性仍然是电化学检测技术需要面对的两个具有挑战性的问题。灵敏度涉及到检测过程中电化学反应中的电子传质动力学,特别是检测电极的电导率。一种常见的策略是将基础电极功能化以修饰导电载体材料,这些导电载体材料具有高导电性和大比表面积。因此,不断发展的先进材料技术是提高电分析检测技术灵敏度的有效手段。

MXenes是最近发现的一类2D材料。2011年,Gogotsi等^[9]利用氢氟酸(HF)除去了Ti₃AlC₂(一种具有层状结构的MAX三元金属陶瓷材料)结构中的铝层,制备出二维层状材料Ti₃C₂ MXene^[9]。MXenes包括过渡金属碳化物、碳氮化物和氮化物,通常表示为M_{n+1}X_n,其中M表示过渡金属(如Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr和Mo等),X表示碳和/或氮。MXenes材料的制备通常采用化学刻蚀其先驱体材料MAX相材料来实现。MAX是一类分层的三元碳化物和氮化物,普通表达式为M_{n+1}AX_n,A代表元素IVA或VA族元素。通过使用不同的蚀刻剂有选择地刻蚀移除A元素,MAX相变为M和X元素组成的具有片层结构的MXene,如Ti₃C₂, Ti₂C, Ta₄C₃, Nb₂C, V₂C, Mo₂C, (Ti_{0.5}Nb_{0.5})₂C, (V_{0.5}Cr_{0.5})₃C₂和Ti₃CN等^[10]。制备工艺中使用的蚀刻剂通常是酸性或碱性溶液,主要是HF、氟化氢铵(NH₄HF₂)以及组合酸(盐酸+氟化盐)等。除去A元素后,暴露的M原子的化学反应活性显著提高,导致—OH, —F, —O或—Cl(用LiF/HCl处理时)基团附着在MXenes表面。因此,MXenes的表达式通常为M_{n+1}X_nT_x,T_x表示表面官能团。由于MXenes具有独特的层状结构、不同的组分、广泛的表面化学性质、高导电性、优异的热物理性能及独特的亲水性表面^[11],其在晶体管^[12]、储能器件^[13]、电催化剂^[14]、海水淡化^[15]、电磁干扰屏蔽^[16]、电化学超级电容器^[17]、锂离子电池^[18]和导电薄膜^[19]等领域应用广泛。此外,在包括电化学、压电、荧光和生物传感在内的传感应用中,MXenes材料已被用于制造生物相容性器件,以实现快速、方便和无标记检测。值得注意的是,MXenes具有优异的生物相容性,已应用于生物分子、水污染物及有毒气体等的测定,具有很高的灵敏度。

电化学传感分析检测领域多应用MXenes材料多层堆叠结构,这种结构化学性质稳定,制备过程易于操作.但堆叠结构未能充分发挥MXenes材料单片层二维结构的大比表面的优势,不利于检测灵敏度的提高.另一方面,与其它二维材料类似,由于范德华力等的影响,单层的MXenes纳米片容易表现出“面对面”再堆积和聚集的倾向,会导致团聚和MXenes活性区域的减少,抑制了其作为二维材料性能的发^[20,21].为了解决此问题,利用碳材料与二维MXene进行复合,确保纳米材料在层间均匀分散,可以阻止纳米片层的再堆积^[22],同时提高比面积并引入更多活性位点.Zhang等^[23]利用异质结结构和氮掺杂效应来增强Ti₃C₂的电分析性能,开发出一种检测重金属离子的高灵敏度传感器.Ma等^[24]利用MXene/NH₂-CNTs和分子印迹聚合物设计了一种选择性高、灵敏度高的电分析传感器,用于测定非索特罗定.Zhao等^[25]构建了一种利用多维复合材料(MXene/Au-Pd)作为功能平台的一次性电化学生物传感器,用于有机磷农药的检测.

碳材料具有生物相容性、大比表面积和丰富的催化活性位点,广泛应用于高敏感性、高选择性和高成本效益电化学传感检测^[26].科琴黑(KB)作为碳材料的一种,具有高导电性和良好的化学稳定性^[27],能够提供良好的电子传质性能^[28],从而提高传感器的灵敏度和响应速度.KB具有较大的比表面积和丰富的官能团^[29],能够吸附更多的目标分子,从而提高传感器的灵敏度;KB还可以通过修饰表面官能团来增强与目标分子的选择性相互作用,进一步提高传感器的选择性^[30].另外,KB还具有良好的化学稳定性和耐腐蚀性^[31].这使得它能够在不同的环境条件下长时间稳定地工作,从而提高了传感器的使用寿命和可靠性.

本文将d-Ti₃C₂T_x与KB相结合,形成一个具有高导电性和较大比面积的复合材料.复合材料具有以下优势:(1)提高电化学催化活性:KB与d-Ti₃C₂T_x的结合可以增加催化活性,提高电化学传感器的检测灵敏度和响应速度;(2)增加电化学传感器的稳定性:KB与d-Ti₃C₂T_x结合可以提高电化学传感器的稳定性,延长其使用寿命,这对于长时间的连续监测非常重要.为了同时赋予电化学检测的特异选择性,在KB和d-Ti₃C₂T_x复合材料的表面进行原位电聚合分子印迹聚合物(MIP,电聚合甲基丙烯酸功能单体及模板分子DA);经洗脱后,得到带有与DA分子在结合位点及空间结构上相匹配的印迹空腔特异亲和吸附MIP膜.该印迹膜可以增强电极与DA分子的特异选择和亲和吸附,从而赋予电化学检测特异选择性和高灵敏度(Scheme 1).



Scheme 1 Flow chart of the sensor preparation process and the mechanism of detecting DA

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛铝碳(Ti_3AlC_2)粉, 吉林一一科技有限公司; 铁氰化钾($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$)、对乙酰氨基酚(AP)、葡萄糖(GL)和DA, 上海Macklin生化科技有限公司; LiF , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_4 、 KCl 、盐酸(HCl)、乙酸, 无水甲醇, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和甲基丙烯酸(MAA), 国药集团化学试剂有限公司; 聚偏氟乙烯(PVDF)膜, 海宁德利新材料科技有限公司; Nafion溶液(5%, 质量分数), Alfa Aesar化学试剂有限公司; 炭黑(KB), 广东烛光新能源科技有限公司. 实验用水均为去离子水, 所用化学试剂均为分析纯, 未进一步纯化直接使用.

X'Pert PRO型粉末X射线衍射仪(XRD), 荷兰帕纳科公司; FEI TECNAI G2 TF20型场发射透射电子显微镜(FETEM), 美国FEI公司; Carl Zeiss Ultra plus型发射扫描电子显微镜(FESEM), 德国蔡司公司; CHI660E型电化学工作站, 上海晨华有限公司.

1.2 MXene/KB复合物的制备

将1.0 g LiF 溶解于20 mL 6 mol/L HCl 中, 室温下充分混合后, 在5 min内缓慢加入1.0 g Ti_3AlC_2 , 随后在35 °C下连续搅拌45 h. 所得产物经去离子水多次洗涤, 直至 $\text{pH}=6$. 下层沉淀物通过50 mm \times 0.45 μm 聚偏氟乙烯(PVDF)膜在真空辅助下过滤. 所得产物在室温真空条件下干燥24 h, 制得具有多层堆叠结构(手风琴结构)的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. 将0.2 g上述 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料置于50 mL去离子水中在氩气保护下超声处理1 h, 将得到的分散液以3500 r/min的转速离心1 h, 分离出上层深绿色的胶体悬浮液, 得到剥层的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片(记为 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)分散液, 将该悬浮液冷冻干燥48 h, 得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片.

KB的活化处理: 将KB粉末分散于6 mol/L硝酸溶液中, 室温下回流3 h, 然后用去离子水洗涤数次, 直至 pH 为中性, 将离心干燥后得到活化后的KB材料.

将 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与活化后的KB材料按照一定质量比在去离子水中超声机械混合20 min, 得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ 混合物溶液.

1.3 MIP/MXene/KB/GCE修饰电极的制备

以玻碳电极(GCE)为基底电极, $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ 作为导电载体材料修饰电极, 得到 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 修饰电极, 在该修饰电极表面通过电聚合法制备MIP膜. 具体操作如下: 将未修饰的GCE依次用粒径为1.0, 0.05和0.02 μm 的氧化铝粉进行打磨和抛光, 每次抛光后用去离子水和乙醇超声清洗5 min, 室温下风干. 将Nafion溶液(5%, 质量分数)用去离子水稀释至0.5%, 取2.5 μL 稀释后的Nafion溶液与10 μL $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x:\text{KB}=1:3$, DMF稀释)混悬液混合. 用移液枪将5 μL 混悬液滴涂于GCE表面, 随后自然干燥, 得到 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 修饰电极. 以DA为模板分子, MAA为功能单体, 制备了印有DA分子的MAA聚合物膜, 即MIP膜. 配制含0.01 mol/L DA和0.03 mol/L MAA的磷酸缓冲溶液(PBS, $\text{pH}=6$), 采用三电极体系: $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 修饰电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂片电极为对电极, 使用循环伏安法(CV)在0~1.0 V, 50 mV/s条件下电聚合10次, 制得未洗脱的MIP/ $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 修饰电极. 非印迹电极(NIP)的制备与MIP修饰电极类似, 仅PBS缓冲溶液中不添加模板分子DA. 利用弱酸洗涤进行模板分子洗脱, 即将MIP/ $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 和NIP/ $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 置于无水甲醇/乙酸(体积比9:1)溶液中搅拌10 min. 然后, 用去离子水洗涤3次, 得到洗脱后的MIP/ $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 和NIP/ $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 电极.

1.4 电化学测试与表征

实验在CHI660E电化学工作站上使用标准三电极系统进行电化学测试. 以各种材料修饰电极作为工作电极, 参比电极为浸没在饱和 KCl 溶液中的 Ag/AgCl 电极, 对电极为表面积为1 cm^2 的铂片电极. 将 NaH_2PO_4 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解于DIW中制备0.1 mol/L PBS缓冲液. 为了防止测量过程中介质中溶解 O_2 的干扰, 在每次电化学测试之前, 将0.1 mol/L PBS用 N_2 鼓泡净化30 min. CV测试在含0.1 mol/L KCl 的5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液(10 mL)中进行, 扫描速率为50 mV/s. 差分脉冲伏安(DPV)实验在

0.1 mol/L PBS 缓冲液中(10 mL)进行, 电压窗口为 0.2~0.6 V, 电压幅度为 0.05 V, 阶跃电位为 0.004 V, 脉宽为 0.06 s, 脉冲周期为 0.5 s.

2 结果与讨论

2.1 制备材料的物化性能分析

图 1(A)中的 XRD 谱图显示了前驱体材料 Ti_3AlC_2 、剥离片层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、KB 及 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ 材料的成分. 经原位氢氟酸蚀刻及 H_2O 分子剥离处理后, Ti_3AlC_2 的衍射谱图不再显示 $2\theta=39.8^\circ$ 处归属于 (104) 晶面及 $2\theta=9.45^\circ$ 处 (001) 晶面的衍射峰. $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的 XRD 谱图中仅观察到 $2\theta=6.7^\circ$ 处 (001) 晶面的衍射峰, 表明 Ti_3AlC_2 被剥离成少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片. KB 的 XRD 谱图在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 和 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 范围内出现出 2 个宽且相对分散的衍射峰, 展现出非晶态的特性, 这 2 个峰为 KB 内部局部有序区域中碳与石墨结构的 (200) 和 (100) 晶面的衍射信号^[32,33].

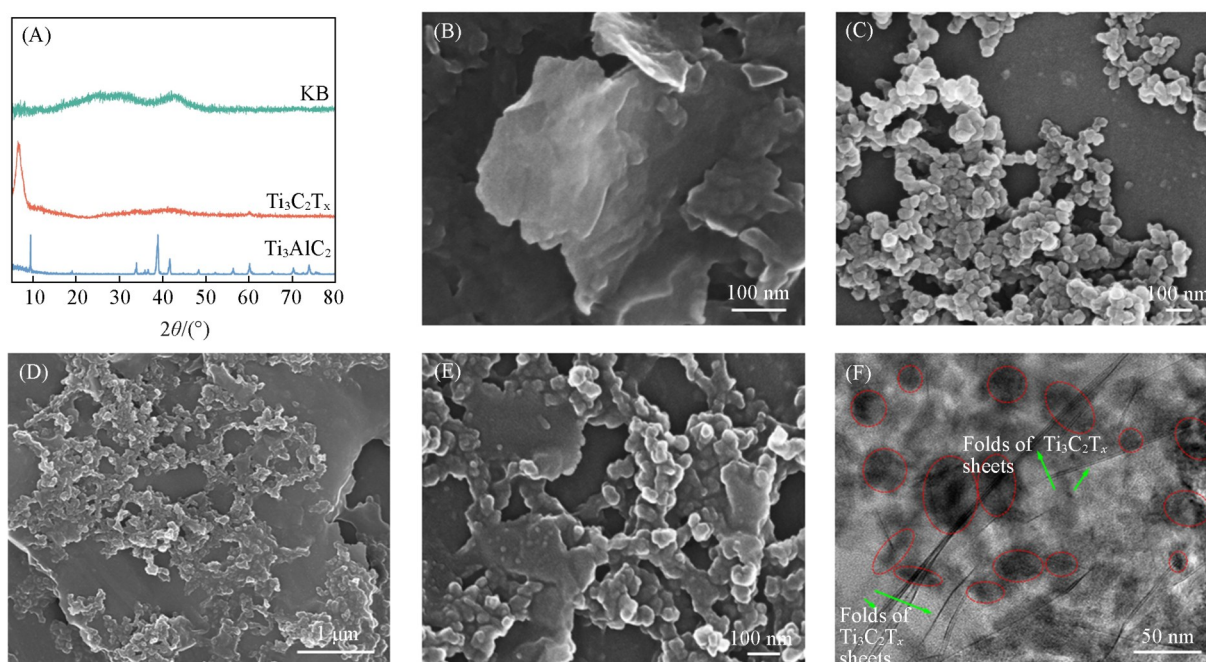


Fig. 1 XRD patterns of the prepared material(A), FESEM images of $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (B), KB(C) and $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ (D), the high-magnification FESEM image of $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ (E) and the FETEM image of $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ (F)

图 1(B)~(E)示出了 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、KB 和 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ 材料的 FESEM 照片, 经过蚀刻剥层处理后的 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表现出片层结构[图 1(B)]. KB 主要为直径约 50 nm 的球形纳米颗粒[图 1(C)], 并且颗粒大小相对均匀. 经超声机械混合后, 球形 KB 纳米颗粒均匀分布于 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层表面及片层之间[图 1(D)和 (E)], 这种结构起到了防止片层堆叠的作用, 有助于提高材料的比表面积, 有效增加了电极表面的印迹位点, 从而提高了传感检测的灵敏度^[34]. FETEM 照片[图 1(F)]进一步验证了 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ 的微观结构特性. 红色椭圆中是球形 KB 纳米颗粒. 绿色箭头所指位置是 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片折叠出现的褶皱. 可见, 与 FESEM 表征结果基本一致, KB 颗粒均匀分散在 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上.

2.2 修饰电极的电化学特征

以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 为电化学反应探针, 利用 CV 法考察了不同修饰电极的电导性能. 如图 2(A)和 (C) 所示, 所考察的电极均表现出一对氧化还原峰, 但裸 GCE 电极的峰电流最低, KB 修饰电极峰电流较裸电极高, $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 $\text{d-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}$ 复合材料修饰电极的峰电流相差不大, 均比裸电极和 KB 修饰电极高. 因此, 高导电性大比表面积修饰材料有助于提高传感器导电性, 提高检测灵敏度. 利用电沉积技术在导电载体材料表面制备 MIP 膜后[图 2(B)和 (C)], 峰电流无明显衰减, MIP 及 NIP 修饰电极洗脱后

(MIP2 和 NIP2) 的电流比洗脱前 (MIP1 和 NIP1) 高, MIP 修饰电极比 NIP 修饰电极的峰电流高 [图 2(C)]. 为了考察不同修饰电极传感器对待测物 DA 的响应性, 考察了在 0.1 mol/L PBS 缓冲液中用修饰电极检测 0.1 mmol/L DA 的电化学响应性. 如图 2(D) 所示, 裸 GCE 的响应电流最低, 导电载体材料修饰电极的峰电流最高, 其次是 MIP 洗脱后 (MIP2) 电极, MIP 洗脱前和 NIP 洗脱前后电极的电流相差不多, 比 MIP2 低. 洗脱前印记膜为较致密的聚合物膜, 导电性受到抑制, 响应电流较低. NIP 洗脱后电流较低, 归因于 NIP 不含有模板分子和印迹空腔, 电子传质受阻, 峰电流较低. MIP 洗脱后印迹膜的响应电流比 GCE 低, 这源于印记膜本体聚合物特性, 尽管为导电聚合物, 但其本体聚合物特性在一定程度上会影响电子传质, 影响导电性, 所以响应电流较高, 导电性载体材料修饰电极的响应电流低.

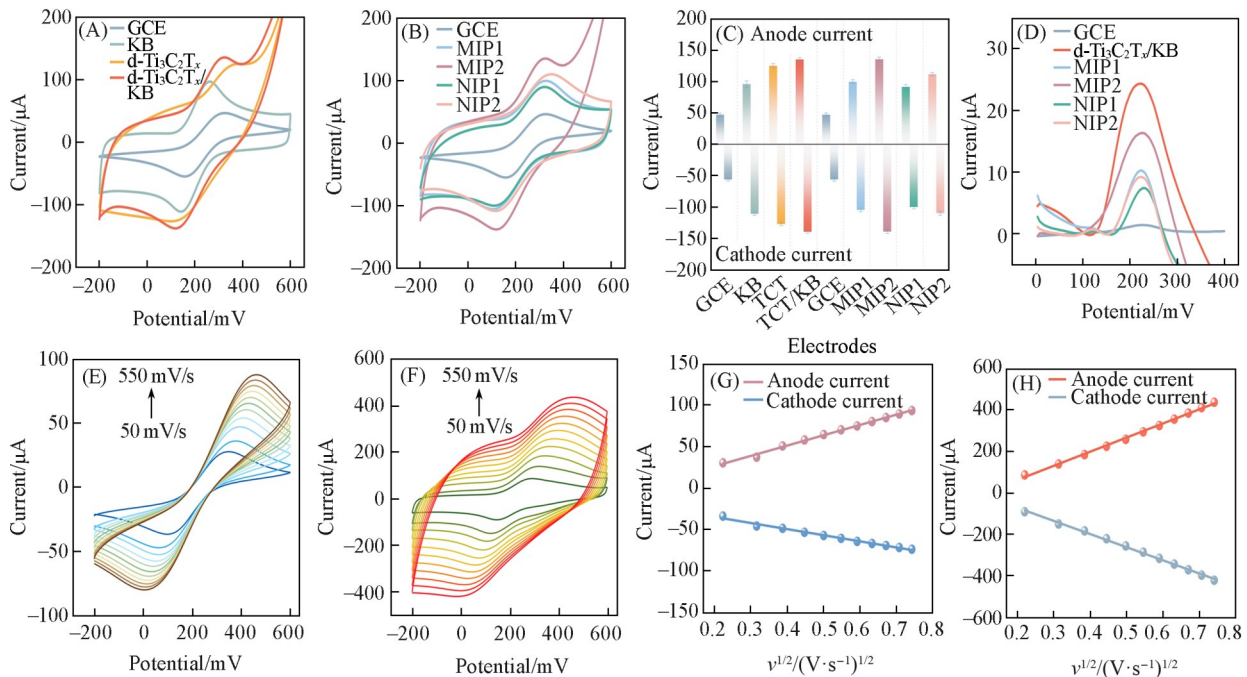


Fig. 2 CV curves of electrodes modified with different conductive carrier materials(A) and MIP and NIP membranes(B), CV peak currents of electrodes modified with different materials(C), DPV curves of different modified electrodes for the detection of 0.1 mmol/L DA(D), CV curves of GCE at different scan rates(E), CV curves of the electrode modified with d-Ti₃C₂T_x/KB at different scan rates(F), the linear relationship between the CV peak current of GCE at different scan rates and the square root of the scan rate(G) and the linear relationship between the CV peak current of the electrode modified with d-Ti₃C₂T_x/KB at different scan rates and the square root of the scan rate(H)

MIP1: MIP membrane before elution; MIP2: MIP membrane after elution; NIP1: NIP membrane before elution; NIP2: NIP membrane after elution.

为考察复合材料 d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 在探针溶液 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 中的电化学氧化还原反应动力学过程, 利用 CV 方法分别对 GCE 和 Ti₃C₂T_x/KB/GCE 在 50~550 mV/s 范围内进行扫描. 从图 2(E) 和 (F) 可以看出, 随着扫速的增大, 氧化还原峰电流持续增大, 并且氧化电位持续增大, 还原电位持续减小. 从扫描速率与峰电流的拟合关系图中可以看出, 扫描速率 ($v^{1/2}$) 与对应的氧化还原峰电流值 (I_p) 之间存在线性关系. 图 2(E) 中, 氧化电流: $I_p = 682.9 v^{1/2} - 76.46$, $R^2 = 0.9978$; 还原电流: $I_p = -635.7 v^{1/2} + 58.21$, $R^2 = 0.9976$, 表明 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 溶液在复合材料 d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 修饰电极表面遵循扩散控制机制. 同时, 为证明复合材料 d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 提供了较大的电化学活性面积, 采用 Randles-Sevcik 方程二者修饰电极的电化学活性面积按下式计算:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 N^{3/2} D^{1/2} A c v^{1/2}$$

式中: N 为 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 溶液中反应的电子数; A 为电化学活性面积; D 为扩散系数; c 为 [Fe(CN)₆]^{3-/4-}

的浓度. 从 $I_p-v^{1/2}$ 曲线的斜率可以计算出复合材料 d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 的电化学活性面积为 0.1263 cm², 与 GCE 相比(0.034 cm²)扩大了 271.5%, 表明 d-Ti₃C₂T_x/KB 复合材料可以为电化学反应提供较大的活性面积, 为高灵敏检测 DA 奠定基础.

2.3 传感器检测 DA 条件的优化

为了优化 MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 的灵敏度和选择性, 利用 CV 法对 d-Ti₃C₂T_x 与 KB 的质量比进行了优化; 利用 DPV 法针对 MIP 膜聚合圈数、模板分子与功能单体的聚合比例、模板分子洗脱时间、检测前孵育时间及缓冲溶液 pH 值等参数在含 0.1 mmol/L DA 的 PBS 溶液中对不同条件下制备的 MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 进行优化测试和条件选择, 所有数据均进行 3 次以上平行实验, 以保证数据的准确性和可重复性.

2.3.1 导电载体材料质量比的优化 利用 CV 方法研究了不同质量比(1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5)的 d-Ti₃C₂T_x 与 KB 在含有 0.1 mol/L KCl 的 5 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 溶液中的峰电流响应. 实验结果显示, 当 d-Ti₃C₂T_x 与 KB 的质量比为 1:3 时, 峰电流响应值最高[图 3(A)], 说明在此比例下 d-Ti₃C₂T_x 和 KB 能够更有效地提高电子传递速率. d-Ti₃C₂T_x 是一种二维碳化钛材料, 具有优异的导电性和化学稳定性. KB 是一种导电性高的材料, 具有良好的电子传递性能. 本研究探究了它们在电化学反应中的协同作用. 实验结果表明, 在一定的比例下, d-Ti₃C₂T_x 和 KB 能够相互促进, 提高电子传递速率. 通过实验结果发现, d-Ti₃C₂T_x 与 KB 质量比为 1:3 时, 能够达到最佳的电子传递速率和检测灵敏度. 此时, d-Ti₃C₂T_x 和 KB 之间的相互作用能够最大程度地提高电子传递效率, 从而提高了电极的灵敏度.

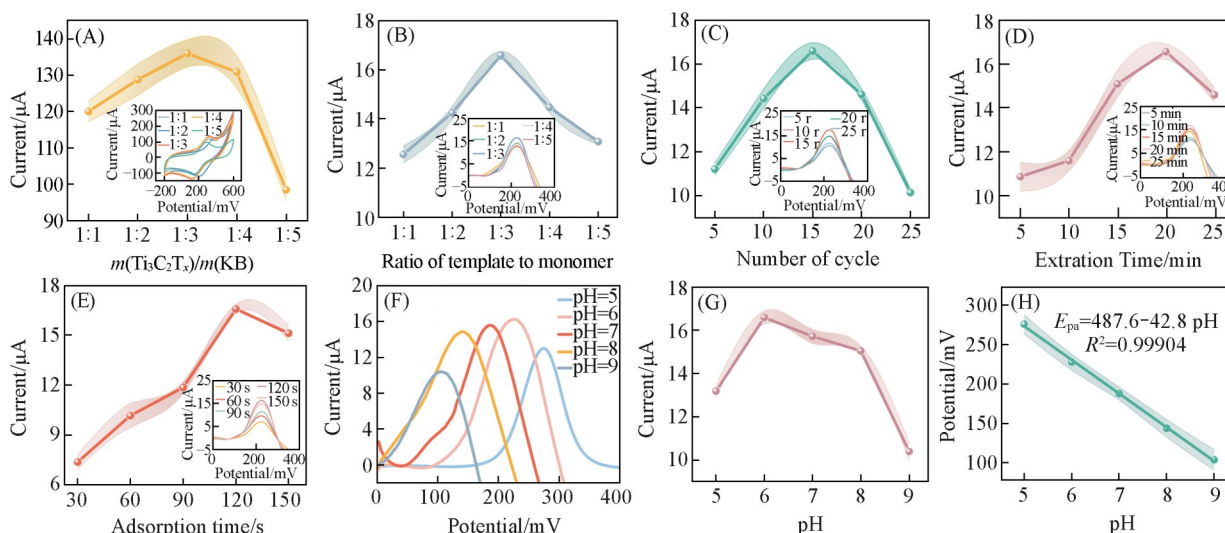


Fig. 3 CV peak currents of d-Ti₃C₂T_x and KB with different mass ratios(A), DPV peak currents of electrodes modified with different ratios of monomers to templates(B), DPV peak currents of MIP membrane electrodes with different numbers of polymerization cycles(C), DPV peak currents of the MIP-modified electrode at different elution time(D), peak currents of the detection of DA after the modified electrode was incubated in DA solution for different time(E), DPV curves of the detection of DA at different pH in PBS(F), the relationship diagram between the DPV peak current of the detection of DA at different pH values in PBS(G) and the relationship diagram of the change of the DPV oxidation potential of the detection of DA with different pH values in PBS(H)

The insets are the corresponding CV or DPV curves.

2.3.2 单体与模板的优化 考察了模板分子(DA)与功能单体(MAA)不同聚合比例(1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5)时的 DPV 电流响应, 以评价 MIP 膜结构和印迹位点数量和质量. 如图 3(B)所示, 在 1:1~1:5 的聚合比例范围内, DPV 峰电流响应值随聚合比例增大而逐渐增大. 其原因是, 添加的一定数量的功能单体能有效与模板分子结合, 形成更多的印迹空腔, 从而增强了 MIP 膜对目标分子的识别和吸附能力. 同时, 随着功能单体的增加, 聚合物中形成的印迹空腔数量增多, 使得目标分子更容易与聚合物

发生特异性相互作用. 当聚合比例超过1:3, 即1:4或1:5时, DPV峰电流响应值开始减小. 这是由于过量的功能单体会导致分子聚合物的交联增加, 造成导电性降低, 从而影响印迹效果. 因此, 选择最优的聚合比例为1:3.

2.3.3 电沉积CV聚合圈数的优化 利用电沉积技术在含有模板分子和功能单体的电解质溶液中进行CV扫描以沉积MIP膜, 其中CV扫描圈数会影响MIP的成膜性和有效印迹位点数量, 进而影响检测灵敏度. 实验中对不同聚合圈数(5, 10, 15, 20和25)下制备的MIP膜对DA检测的DPV峰电流响应进行了考察. 结果显示, 峰电流对聚合圈数的增加先增大随后减小, 在聚合圈数为15圈时, 峰电流响应值达到峰值[图3(C)]. 此现象可归因于MIP膜(MAA)在该厚度下既能提供足够多的印迹位点以增强分子识别能力, 又能确保电子传输的畅通无阻. 进一步增加聚合圈数将导致MIP膜厚度增大, 从而引发模板分析洗脱困难, 以及电子传输效率的降低, 进而使峰电流响应值下降. 相反, 若聚合圈数设置过低则MIP膜将过于薄弱, 有效印迹位点数量有限, 且可能在洗脱过程中遭受破坏, 同样会导致峰电流响应值不理想.

2.3.4 洗脱时间的优化 研究了不同洗脱时间(5, 10, 15, 20和25 min)下的MIP膜对DA检测的DPV峰电流响应. 将MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE浸泡在无水甲醇/乙酸(体积比9:1)洗脱液中, 并轻轻搅拌5~25 min, 以破坏模板分子与功能单体之间的氢键和静电相互作用, 形成印迹空腔. 结果显示, 随着洗脱时间的增加, MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE对DA的响应峰值电流也越来越高[图3(D)]. 当洗脱时间达到20 min时, 传感器对DA的峰值响应电流达到最大. 这表明在20 min的洗脱时间下, 模板分子与功能单体之间的氢键和静电相互作用已被充分破坏, 形成了足够的印迹空腔, 可以更好地识别和捕获DA分子. 随着洗脱时间的进一步增加, 峰电流开始减小. 洗脱时间过长, 可能会损伤到印迹膜, 减少有效的印迹腔体, 最终表现为检测性能逐渐降低.

2.3.5 孵化时间的优化 在进行检测前修饰电极需要在待测物溶液中进行一定时间的孵化吸收和稳定. 探讨了不同孵化时间(30, 60, 120, 20和150 s)对待测物DPV峰电流响应的影响. 结果显示, 随着孵化时间的增加, 峰电流先迅速增大随后平衡或轻微降低的趋势[图3(E)]. 当孵化时间达到120 s时, 峰值电流达到最大值. 过长的孵化时间不利于高灵敏度检测, 这可能是由于模板分子与印迹聚合物之间的相互作用导致电子转移的阻碍. 模板分子与印迹聚合物之间的相互作用可能导致电子在峰电流过程中难以顺利转移, 从而影响了峰电流的大小.

2.3.6 缓冲溶液pH的优化 参与电化学反应的质子会受到检测介质酸碱特性的影响, 这是pH对传感器性能产生影响的原因. 实验中通过在不同pH值(5, 6, 7, 8和9)的0.1 mmol/L PBS溶液中检测0.1 mmol/L DA, 对pH的影响进行了评估. 如图3(F)和3(G)所示DPV曲线表明, 其在pH=7的中性环境中对DA的响应峰值电流最大. 通常, 电化学检测过程会受到参与反应的质子的显著影响. 当pH值偏离中性时, 介质中电子的不平衡会阻碍电化学反应, 从而导致电流降低. 此外, 值得注意的是, 如图3(H)中的线性拟合图所示, 随着pH值的升高, 峰电位向负方向移动, 并呈现相关性: $E_{pa} = 487.6 - 42.8 \text{ pH} (R^2 = 0.99904)$. 这种随着pH值升高而降低的氧化电位表明, 多巴胺分子的氧化所需能量减少. 在酸性更强的条件下, 质子化物相的比例更大, 与中性和阴离子形式共存. 这种现象与阳离子形式的去质子化有关, 这需要额外的反应步骤, 因而电化学氧化所需的能量也更多.

2.4 传感器检测DA的线性范围

在最优条件下, 采用DPV法考察了MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE电极的分析性能. 如图4(A)和图4(B)所示, 随着DA浓度的增加峰电流逐渐增大. 峰电流与浓度拟合曲线表明, 该传感器检测DA的线性浓度范围为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L} (R^2 = 0.9926)$. 传感器的检测灵敏度为 $7.4401 \mu\text{A}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$, 这表明MIPs电极具有较高的灵敏度. 此外, 该传感器的检出限(LOD)为 $4.228 \mu\text{mol/L}$, 计算公式为 $\text{LOD} = 3\text{SD}/S$ (其中, SD为5次重复检测空白样本的标准差, S为校准曲线的斜率). 微米级的检出限表明MIP电极具有出色的检测能力, 这主要归功于MIP膜与高导电性大比表面积纳米复合材料良好的识别能力、不同组分的协同电催化能力等.

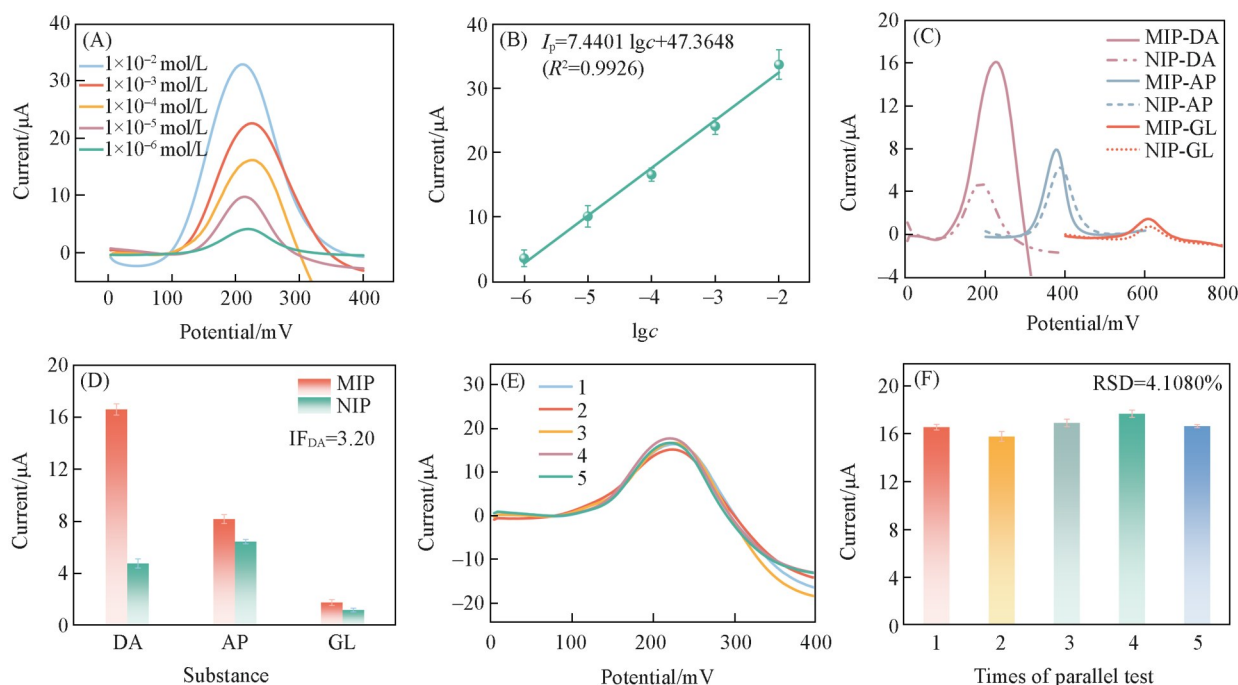


Fig. 4 DPV response curves at different DA concentrations (1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} and 1×10^{-6} mol/L) (A), the linear relationship fitting diagram for DA in the range of 1×10^{-6} — 1×10^{-2} mol/L (B), the DPV curves of MIP and NIP sensors toward DA (0.1 mmol/L) and structural analogs of acetaminophen (AP), glucose (GL) (0.1 mmol/L) (C), bar chart of peak current (D), the DPV response diagram using 5 parallel MIP/d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ in PBS solution containing 0.1 mmol/L DA (E), bar chart of peak current (F)

2.5 印迹电极对DA检测的选择性和再现性

为了评估MIP/d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 对DA的特异选择性,选择结构类似物及常见掺杂物对乙酰氨基酚(AP)和葡萄糖(GL)作为干扰测试物,利用MIP和NIP两种电极进行DPV检测以评价传感器的选择性.如图4(C)所示,传感器对3种材料的氧化电位不同,DA约在220 mV,而AP在380 mV, GL在620 mV.因此,从氧化电位上判断,AP和GL并不会对DA检测产生影响.其次,传感器对AP和GL的氧化峰电流比DA低,这是因为MIP印记膜在反应位点和空间结构上仅与DA匹配,与DA的亲合吸附作用较强,因此电流较高;与AP和GL匹配性较差,因此吸附性较差,电流响应较低.另外,对于同一种物质,MIP和NIP峰电流的比值称为印迹因子($\text{IF} = I_{\text{MIP}}/I_{\text{NIP}}$),它可以反映出印记膜的特异选择性,比值越大,选择性越强.如图4(D)所示,3种物质中DA的IF值最大,表明所开发的MIP传感器对DA展现出优良的选择性.这种优异性能主要得益于聚合物基体中特异性空腔的存在,这些空腔与模板分子DA高度匹配,包括形状结构以及功能团,从而确保了MIP/d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 传感器对DA的特异性识别和高灵敏度检测.

利用5根平行制备的电极,对0.1 mmol/L DA进行了平行检测,DPV曲线如图4(E)所示,峰电流相对标准偏差为4.1%[图4(F)].可见,所构筑的电极具有良好的重复性和再现性.

2.6 真实样本加标检测

为评估MIP/d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 在实际样品分析中的应用潜力,鉴于尿液样本的非侵入性及现场快检的便捷性,实验选择尿液介质进行了加标检测验证.尿液样本来自本实验室健康志愿者的尿液.取1 mL尿液样本,加入到9 mL 0.1 mol/L PBS溶液中,制成10 mL尿液稀释样本.在该尿液样本中加入一定质量的DA标准品,分别配制成0.1, 0.04和0.016 mmol/L浓度的加标DA尿液待测样本.随后,用MIP/d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 对待测物进行DPV检测.

由表1可见,添加标准样品后MIP/d- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{KB}/\text{GCE}$ 对DA的检测展现出了较高的灵敏度和选择

Table 1 Determination of the concentration of DA and the calculated recovery in human urine by MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE

Simulated sample	Added/(mmol·L ⁻¹)	Detected/(mmol·L ⁻¹)	Recovery (%)	RSD(%, n=3)
	0	0	0	0
Human urine	0.100	0.087	87.00	2.7
	0.040	0.033	82.50	4.3
	0.016	0.015	93.75	4.5

性. 实际回收率介于 82.5%~93.75% 之间, 表明该传感器能够准确地反映出尿液样本中 DA 的真实含量. 此外, 连续 3 次模拟实验的 RSD 值均低于 5%, 进一步证实了 MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 在 DA 检测中的良好重现性和稳定性. 另一方面, 从图 5 可以看出, 在检测 DA 的电压窗口内, 未观察到明显的尿液样本中其他物质的干扰峰, 因此, MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 在实际尿液样品中对 DA 的定量检测具有较高的适用性和可行性.

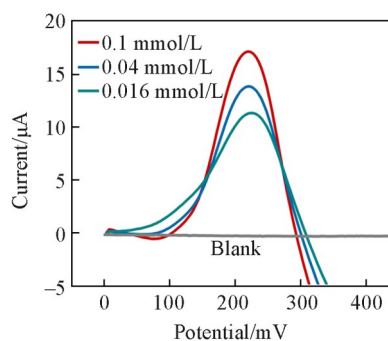


Fig. 5 Representative DPV curves of human urine after adding DA using standard addition method

3 结 论

构筑了一种基于 d-Ti₃C₂T_x/KB 导电载体材料的分子印迹传感器. 以 MAA 功能单体, DA 为模板分子, 利用电沉积技术制备了分子印迹膜, 洗脱后得到能够同时识别和定量检测 DA 的 MIP 膜. d-Ti₃C₂T_x/KB 复合材料具有大比表面积和优异的导电性能, KB 纳米颗粒的加入有效抑制了 d-Ti₃C₂T_x 纳米片的堆叠和团聚, d-Ti₃C₂T_x/KB 与 MIP 的结合也展现出良好的协同效应, 能够促进 DA 的亲吸附和电催化反应, 有助于提高传感器的灵敏度. 经过制备条件的优化, 所构筑的 MIP/d-Ti₃C₂T_x/KB/GCE 传感器具有良好的 DA 分析性能, 其线性检测范围为 1×10⁻⁶~1×10⁻² mol/L, 检出限为 4.228 μmol/L. 传感器具有良好的选择性、重复性和再现性, 用于加标尿液样本检测具有良好的回收率和相对标准偏差. 因此, 基于 d-Ti₃C₂T_x/KB 材料的分子印迹传感器具有高灵敏度和高选择性, 可用于简单、低成本、选择性和高灵敏度的 DA 检测.

参 考 文 献

- [1] Park S. J., Lee S. H., Yang H., Park C. S., Lee C. S., Kwon O. S., Park T. H., Jang J., *Acs Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 28897—28903
- [2] Zhao T., Wang J. W., Zhang H. S., Zheng X., Chen Y. P., Tang H., Jiang J. H., *Anal. Chem.*, **2022**, *94*, 15541—15545
- [3] Irkham, Nasa K., Kurnia I., Hartati Y. W., Einaga Y., *Biosens. Bioelectron.*, **2023**, *220*, 114892
- [4] Zhang X., Zhang Y. C., Ma L. X., *Sens. Actuators, B*, **2016**, *227*, 488—496
- [5] Wise R. A., Robble M. A., *Annu. Rev. Psychol.*, **2020**, *71*, 79—106
- [6] Li J., Zhao J., Wei X., *Annu. Rev. Psychol.*, **2009**, *140*, 663—669
- [7] Kajisa T., Li W., Michinobu T., Sakata T., *Biosens. Bioelectron.*, **2018**, *117*, 810—817
- [8] Li J. H., Zhang J., Yan L., Feng Y., Zhang J. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(12), 20240322(李嘉慧, 张剑, 严龙, 丰芸, 章家立, 刘永鑫, 杨绍明. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(12), 20240322)
- [9] Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M. W., *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 4248—4253
- [10] Alhabeib M., Maleski K., Anasori B., Lelyukh P., Clark L., Sin S., Gogotsi Y., *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 7633—7644
- [11] Wu Z., Shang T., Deng Y., Tao Y., Yang Q. H., *Adv. Sci.*, **2020**, *7*, 1903077
- [12] Xu B. Z., Zhu M. S., Zhang W. C., Zhen X., Pei Z. X., Xue Q., Zhi C. Y., Shi P., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 3333—3339
- [13] Anasori B., Lukatskaya M. R., Gogotsi Y., *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, *2*, 16098
- [14] Wang H., Wu Y., Yuan X. Z. H., Zeng G. M., Zhou J., Wang X., Chew J. W., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1704561

- [15] Ren C. E., Hatzell K. B., Alhabeb M., Ling Z., Mahmoud K. A., Gogotsi Y., *J. Phy. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 4026—4031
- [16] Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C. B., Anasori B., Hong S. M., Koo C. M., Gogotsi Y., *Science*, **2016** *353*, 1137—1140
- [17] Ghidui M., Lukatskaya M. R., Zhao M. Q., Gogotsi Y., Barsoum M. W., *Nature*, **2014**, *516*, 78—U171
- [18] Tang Q., Zhou Z., Shen P. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16909—16916
- [19] Dillon A. D., Ghidui M. J., Krick A. L., Griggs J., May S. J., Gogotsi Y., Barsoum M. W., Fafarman A. T., *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*, 4162—4168
- [20] Zhou S. J., Gu C. X., Li Z. Z., Yang L. Y., He L. H., Wang M. H., Huang X. Y., Zhou N., Zhang Z. H., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *498*, 143889
- [21] Ba Z. C., Liang D. X., Xie Y. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*, 1225—1240(巴智晨, 梁大鑫, 谢延军, 高等学校化学学报, **2021**, *42*, 1225—1240)
- [22] Liu J., Zhang H. B., Sun R., Liu Y., Liu Z., Zhou A., Yu Z. Z., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1702367
- [23] Zhang X., An D., Bi Z., Shan W., Zhu B., Zhou L., Yu L., Zhang H., Xia S., Qiu M., *J. Electroanal. Chem.*, **2022**, 911
- [24] Ma X., Tu X., Gao F., Xie Y., Huang X., Fernandez C., Qu F., Liu G., Lu L. M., Yu Y., *Sens. Actuators B: Chem.*, **2020**, *309*, 127815
- [25] Zhao F., Yao Y., Jiang C., Shao Y., Barceló D., Ying Y., Ping J., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *384*, 121358
- [26] Balkourani G., Brouzgou A., Tsiakaras P., *Carbon*, **2023**, *213*, 118281
- [27] Guo M., Li F., Ran Q., Zhu G., Liu Y., Han J., Wang G., Zhao H., *Microchem. J.*, **2023**, *190*, 108709
- [28] Balkourani G., Brouzgou A., Vecchio C. L., Aricò A. S., Baglio V., Tsiakaras P., *Electrochim. Acta*, **2022**, *409*, 139943
- [29] Jiang X., Mu Z., Wang J., Zhou J., Bai L., *Food Chem.*, **2024**, *436*, 137704
- [30] Tashima D., Yoshitama H., Otsubo M., Maeno S., Nagasawa Y., *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, 8941—8946
- [31] Wu Y., Yang M., Wang S., Hou S., Zou Y., Tao Y., Yang C., *J. Alloys Compd.*, **2023**, *962*, 171177
- [32] Zhang L., Su J. H., Chen X. T., Wang Q. J., *New Chem. Mater.*, **2020**, *48*, 60—63(张亮, 苏纪宏, 陈晓涛, 石斌, 王庆杰. 化工新型材料, **2020**, *48*, 60—63)
- [33] Deng H., Sun X. H., Lu L., Shi J. C., Xu H. F., *J. Dalian Jiaotong Univ.*, **2023**, *44*, 99-103+113(邓晗, 孙小卉, 卢璐, 史继诚, 徐洪峰. 大连交通大学学报, **2023**, *44*, 99-103+113)
- [34] Luo S., Kan X., *Food Chem.*, **2022**, *387*, 132922

(Ed.: F, K)