

# 双极电化学发光-分子印迹传感器检测 水环境中全氟辛烷磺酸

黄声秀, 刘利阳, 杨伟强, 汪庆祥, 倪建聪

(闽南师范大学化学化工与环境学院, 漳州 363000)

**摘要** 结合分子印迹聚合物(MIP)的特异性识别能力及双极电化学发光传感(BPECL)的高灵敏、抗干扰特点, 构建了一种 MIP/BPECL 传感器, 用于水样中全氟辛烷磺酸(PFOS)的检测. 以 PFOS 为模板分子, 邻苯二胺(*o*-PD)为功能单体, 在双极电极的阴极端电聚合分子印迹聚合物以特异性识别 PFOS, 采用扫描电子显微镜(SEM)和循环伏安法(CV)对电极进行了表征; 在双极电极的阳极端以钌联吡啶/三正丙胺[Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/TPPrA]为输出信号, 构筑了传感与信号分离的 MIP/BPECL 传感体系. 在最优条件下, 该传感器对 PFOS 浓度在 1~1000 nmol/L 范围内呈现良好的线性关系, 检出限为 0.43 nmol/L(S/N=3). 将该传感器应用于实际环境水样的加标回收检测, 结果良好, 表明所构建的 MIP/BPECL 传感器具有灵敏度高、特异性好及抗干扰能力强的优点. 通过改变分子印迹的模板分子, 有望实现该传感器在其它环境污染物检测上的应用.

**关键词** 全氟辛烷磺酸; 分子印迹; 双极电极; 电化学发光

中图分类号 O657

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240106

## Detection of Perfluorooctane Sulfonate in Aqueous Environment Based on Molecular Imprinting Coupled Bipolar Electrochemiluminescence Sensor

HUANG Shengxiu, LIU Liyang, YANG Weiqiang, WANG Qingxiang, NI Jiancong\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Environment and Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

**Abstract** Combining the specific recognition ability of molecular imprinting polymer (MIP) and the high sensitivity and anti-interference characteristics of bipolar electrochemical luminescence sensing (BPECL), an MIP/BPECL sensor was constructed for the detection of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in sewage. Using PFOS as the template molecule and *o*-phenylenediamine (*o*-PD) as the functional monomer, the molecular-imprinted polymer was specifically identified by negative extreme electropolymerization of bipolar electrodes. The electrodes were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM) and cyclic voltammetry (CV). The MIP/BPECL sensing system was constructed with ruthenium bipyridine/tri-*n*-propylamine [Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/TPPrA] as the output signal at the positive extremity of the bipolar electrode. Under optimized conditions, the electrochemical sensor displayed a wide linear range from 1 nmol/L to 1000 nmol/L with a low limit of detection of 0.43 nmol/L (S/N=3). The sensor is applied to the actual sample of the environmental water labeling recovery test, and the result is good. The constructed MIP/BPECL sensor has the advantages of high sensitivity, good specificity and strong anti-interference ability. By changing the template molecule of molecular imprinting, it is expected to realize the application of this sensor in the detection of

收稿日期: 2024-03-05. 网络首发日期: 2024-04-17.

联系人简介: 倪建聪, 男, 博士, 副教授, 主要从事电化学发光传感分析技术方面的研究. E-mail: nijiancong@foxmail.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22376089)和福建省自然科学基金项目(批准号: 2021J01991)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22376089) and the Fujian Provincial Natural Foundation, China (No.2021J01991).

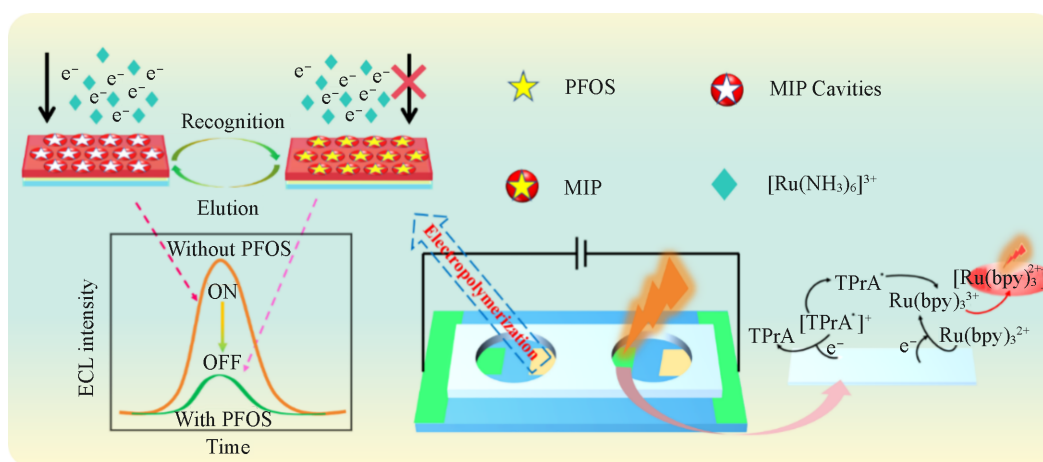
other environmental pollutants.

**Keywords** Perfluorooctane sulfonate; Molecular imprinting; Bipolar electrode; Electrochemiluminescence

全氟辛烷磺酸(PFOS)为一种疏水疏油的高效表面活性剂,被广泛应用于纺织、皮革及化妆品等生产生活领域<sup>[1]</sup>. 由于化学稳定性高,生产排放的PFOS会在生物体和环境中蓄积,对人体健康构成了重大威胁<sup>[2]</sup>. 研究表明,PFOS能够对人体肝脏和肾脏造成严重的功能损害,并对脂肪酸代谢、生殖系统和激素分泌系统产生不良影响<sup>[3-5]</sup>. PFOS作为一种持久性有机污染物,已成为当前水体监测的重要新型污染物<sup>[6]</sup>. 目前,PFOS的标准检测方法主要包括液相色谱-质谱法<sup>[7]</sup>和气相色谱-质谱法<sup>[8]</sup>,尽管这些方法灵敏度较高,但由于依赖昂贵的检测设备且样品前处理耗时长,难以满足环境样品中PFOS的高通量和现场检测. 电化学检测法具有操作简便和灵敏度高的特点. Dick等<sup>[9]</sup>在玻碳电极上制备分子印迹聚合物用于检测PFOS,检出限低至0.05 nmol/L,但电极界面易受复杂样品基质的干扰从而出现准确度下降、稳定性不足的问题. 因此,开发新型的电化学检测方法,实现环境中PFOS的灵敏、准确、便捷检测,具有重要的研究意义.

电化学发光(ECL)是一种经电化学反应产生光辐射的方法<sup>[10]</sup>,具有电化学操控性强、灵敏度高的特点,由于以发光信号作为定量依据同时兼具了信号背景低、特异性好的优势,因此在生物传感、食品安全和环境监测等领域得到广泛的研究和应用<sup>[11-13]</sup>. 但传统ECL传感检测与信号输出均发生在同一工作电极上,也存在样本基质干扰的问题. 为此,研究人员通过构建双极-电化学发光(BPECL)的方式将传感端和信号端分离,即将电化学发光信号[如Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/TPrA]置于信号池,将目标物识别反应过程置于传感池,通过连接两端的电极导体传导差异性电信号从而实现定量检测,同时避免了传感检测溶液与信号分子之间的化学干扰问题. 对小分子目标分析物而言,需要通过一定的技术实现传感端的特异性识别问题. 分子印迹是利用分子印迹聚合物(MIP)对特定分子能高度专一识别的技术<sup>[14]</sup>,它通过提供与目标分析物形状、大小和官能团完全匹配的印迹位点来特异性鉴定和检测分析物<sup>[15]</sup>,在分子识别<sup>[16]</sup>、色谱分离<sup>[17]</sup>、疾病诊断<sup>[18]</sup>和生物成像<sup>[19]</sup>等领域展现出良好的特异性识别能力. 将分子印迹技术与BPECL结合可有效提高传感检测的选择性与灵敏度<sup>[20]</sup>,也能解决PFOS的特异性识别问题.

本文基于BPECL的高灵敏、低背景将其与分子印迹技术的高特异性识别作用相结合,开发了一种快速灵敏的BPECL分子印迹(MIP/BPECL)传感器,用于水环境中PFOS含量的检测. 传感器基本原理如Scheme 1所示,在双极电极(BPE)阴极端修饰上MIP膜,将PFOS移除后留下分子印迹空腔(MIP cavities),外电压的驱动使BPE两端发生极化,电活性分子六氨合钌([Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>)能进入空腔被还原,诱导大量电子从BPE的阳极端流向阴极端,引发阳极端的Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>与TPrA发生氧化还原反应产生强烈的ECL信号. 当存在目标PFOS时,PFOS会特异性“填充”空腔从而阻断[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>进入,间接导致BPE阳极端的ECL信号减弱,信号变化值与PFOS浓度显著相关,从而建立了一种传感/信号分离的全氟辛烷磺酸检测新方法.



Scheme 1 Schematic diagram of MIP/BPECL sensor

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

全氟辛磺酸钾(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟丁酸(PFBA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、邻苯二胺(*o*-PD)和氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>),分析纯,上海麦克林化学试剂有限公司;三氯化六氨合钌[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>]、六水合氯化三(2'2'-联吡啶)钌[Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、三正丙胺(TPrA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)单体和固化剂,分析纯,上海阿拉丁化学有限公司;磷酸盐缓冲溶液(PBS),分析纯,国药控股试剂有限公司,其它化学试剂均为分析纯;氧化铟锡(ITO)导电玻璃(电阻≤15~20 Ω),华南湘城科技有限公司;AZP4620正性光刻胶,深圳市启耀光电有限公司;超纯水(电阻率为18.2 MΩ·cm).

CHI 660E型电化学工作站,上海辰华仪器公司;BPCL型微弱发光仪,北京亚泊斯仪器公司;pH 400型酸度检测仪,美国Kino公司;JSM-IT510型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社公司;KDC-40 RE-52AA型高速离心机,美国Varain公司;KQ-250 B型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;GD-125-1型真空等离子清洗机,上海轩仪环保科技有限公司;DZF-6050型真空干燥箱,上海驰唐实业有限公司;Direct-Q型超纯水仪,美国Millipore公司.

### 1.2 BPE电极的制备

PDMS盖片的制作:参照文献[21]方法,将PDMS单体与固化剂按质量比10:1混合均匀后置于4 °C冰箱中30 min,随后在真空容器中脱气处理30 min.将处理后的PDMS混合液缓慢倒入玻璃模具内,静置10 min后,置于60 °C加热板上固化1.5 h.将成型的PDMS片从玻璃模具内剥离,切成20 mm×40 mm的小块,并加工2个直径为10 mm的圆孔(PDMS盖片厚度约为2 mm),作为阳极和阴极储液池.

ITO电极的图案化:参照文献[22]方法,将ITO电极(40 mm×60 mm)分别在丙酮、乙醇和超纯水中各超声清洗10 min以去除表面杂质.用光刻胶旋转(6000 r/min)涂覆30 s,烘烤3 min(115 °C),冷却后将BPE图案的光掩模暴露在紫外光下4 min.在NaOH水溶液(0.7%)中显影8 min后,用去离子水冲洗并于90 °C烘烤5 min.使用HNO<sub>3</sub>/HCl/H<sub>2</sub>O刻蚀暴露出来的ITO层,超声处理20 min除去表面的光刻胶即可获得导电部分图案化的ITO双极电极.

电沉积纳米金(AuNPs):为了使电极具有更好的导电性,参照文献[23]方法,以0.5 mmol/L HAuCl<sub>4</sub>为电解液,ITO双极电极为工作电极,铂丝为对电极,Ag/AgCl(饱和KCl)为参比电极,采用恒电流法(-0.9 V, 800 s)在驱动电极负极和BPE阴极上电沉积纳米金制得AuNPs/ITO电极,经超纯水清洗后用氮气吹干,备用.

MIP/AuNPs/ITO电极的制备:参照文献[24]方法,称取PFOS模板分子和单体*o*-PD加入磷酸盐(0.1 mol/L, pH=5.8)缓冲溶液中,配制成含有10 mmol/L *o*-PD和1 mmol/L PFOS模板分子(摩尔浓度比为10:1)的混合溶液.将混合液搅拌均匀后超声反应1 h,通入氮气除氧得到分子印迹聚合物(MIP)前驱液,密封备用.在不加入PFOS模板分子条件下采用相同方法制得非印迹聚合物(NIP)前驱液,用于对照实验<sup>[25]</sup>.将电沉积纳米金后的双极电极阴极端置于10 mL前驱液中,采用循环伏安法(CV)扫描25圈进行电聚合,电位扫描范围0~1.0 V(*vs.* Ag/AgCl),起始电压0 V,终止电压1.0 V,扫描速度50 mV/s,电聚合时间1000 s.将所得电极浸于甲醇-超纯水(体积比9:1)溶液中,洗脱10 min以除去模板分子,即制得MIP/AuNPs/ITO和NIP/AuNPs/ITO电极.采用CV和SEM对修饰电极进行表征.

芯片封合:将钻有圆孔的PDMS盖片和已完成修饰的MIP/AuNPs/BPE电极放入等离子清洗机中处理10 s,再立即将PDMS盖片与电极导电面进行黏接使两者紧密贴合,即完成MIP/BPECL电极的制备.

### 1.3 分子印迹BPECL传感检测

将已电聚合MIP的BPE阴极端作为传感池,加入100 μL不同浓度的PFOS样品溶液(10 mmol/L PBS, pH=3.0)并孵育5 min.待样品溶液中PFOS与MIP充分结合后,倒掉样品溶液;在BPE的阴极端加入100 μL 0.5 mmol/L [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>,在BPE的阳极端加入100 μL 1 mmol/L Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>和5 mmol/L

TPrA的PBS溶液(10 mmol/L, pH=7.0);将传感器置于暗箱中进行ECL测试,每个样品均测试3次.检测条件:BPCL光电倍增管的工作电压为800 V, CV扫描电压范围为1.0~4.5 V(起始电压为1.0 V,终止电压为4.5 V)、扫描速率100 mV/s.以最小二乘法确定线性关系,检出限计算公式为 $LOD=lg(3\sigma/S)$ ( $\sigma$ 为5次空白样的检测值的标准偏差; $S$ 为线性斜率).

#### 1.4 实际样品的检测

实际水样取自九龙江漳州段(闽南师范大学流域采样点)的江水,取一定量的水样经加热煮沸后,用0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤3次,并用阳离子交换树脂除去样品中的阳离子,离心,取上层清液,用于检测其中残留的PFOS浓度.采用上述方法检测九龙江水样中PFOS,并进行加标回收实验,与LC-MS测试结果进行比较.

## 2 结果与讨论

### 2.1 BPE 阴极电聚合 MIP 过程

采用电化学循环伏安法(CV)分别考察了NIP(含有 $o$ -PD,不含模板分子)和MIP(含有 $o$ -PD和PFOS模板分子)在AuNPs/ITO的BPE阴极上的电聚合过程.由图1(A)可见,随着扫描圈数的增加,NIP前驱液电聚合的峰电流缓慢下降,说明不导电产物 $o$ -PD已聚合吸附在电极表面,抑制了后续电聚合过程.当聚合至25圈时,峰电流趋于消失,表明电极表面已完全被 $o$ -PD聚合膜覆盖.当电解液为MIP前驱液时[图1(B)],在相同的扫描次数下,随着圈数的增加 $o$ -PD峰电流强度快速降低,当聚合至5圈时峰电流趋于消失,这可能是因为在电聚合成膜过程中,MIP前驱液中的PFOS模板分子与 $o$ -PD通过非共价键连接作用掺入聚合膜中,不仅让不导电产物 $o$ -PD电聚合在电极表面,而且绝缘的PFOS也加速峰电流降低<sup>[24,26]</sup>,说明含PFOS模板分子的MIP已修饰在BPE阴极上.

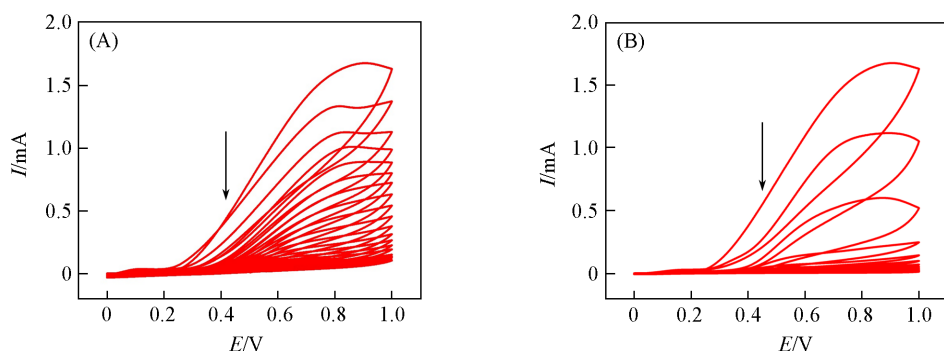


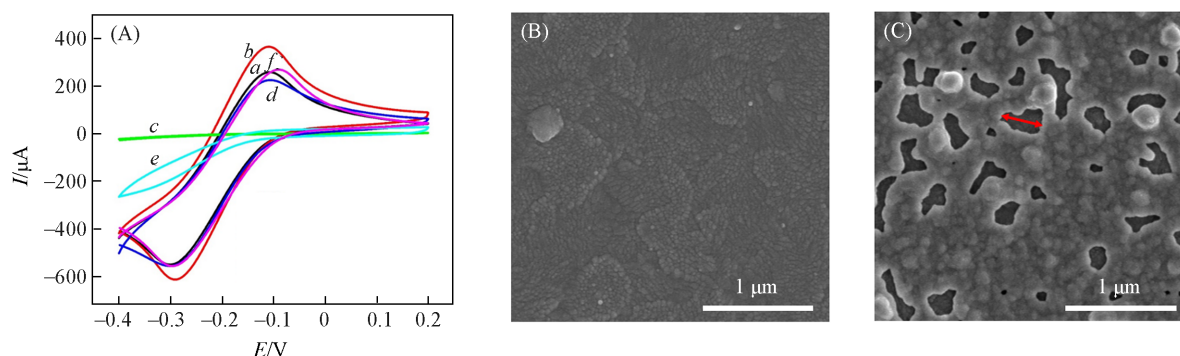
Fig. 1 CV curves of NIP(A) and MIP(B)

Scan rate: 50 mV/s, scan potential: 0—1.0 V, sweep cycle: 25, electropolymerization time: 1000 s.

### 2.2 MIP 修饰 BPE 阴极的表征

作为传感识别元件,修饰在BPE阴极端的MIP对传感器的性能有重要影响,因此采用CV和SEM对修饰电极进行了表征.图2(A)为不同修饰电极在0.5 mmol/L  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 溶液中的CV图,与裸ITO电极(曲线a)相比,电沉积上AuNPs的电极的峰电流显著增强(曲线b),当修饰上MIP后其氧化还原峰对消失(曲线c),说明MIP已经电聚合在电极表面.除去模板分子后重新呈现出明显氧化还原峰(曲线d),说明PFOS模板分子被移除后留下印迹位点在膜中.进一步考察了传感器对目标物的识别性能.将洗脱后的MIP/AuNPs/ITO电极置于1 mmol/L PFOS溶液中孵育5 min后,可以看出峰电流降低(曲线e),这是因为电极上的印迹位点能特异性识别并结合PFOS,从而阻碍了 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 靠近电极表面,表明MIP/AuNPs/ITO对PFOS具有特异性识别能力.再次洗脱PFOS后其信号恢复(曲线f),初步说明已制得分子印迹BPE传感电极.由图2(B)所示SEM照片可见,在洗脱前含有印迹模板分子PFOS的MIP/AuNPs/ITO电极表面有较为致密的薄膜,粗糙的表面为目标物的吸附提供了较大的表面积;图2(C)示出了洗脱模板分子PFOS后电极的表面形貌,可见存在一些亚微米级的一些空腔(红色双箭头所示),

这些空腔可能在洗脱过程中形成, 含有能与目标物结合的活性位点, 对应于图 2(A) 中的 CV 曲线 *d* 的峰电流恢复, 进一步表明模板分子已被洗脱从而获得印迹传感器<sup>[27,28]</sup>.

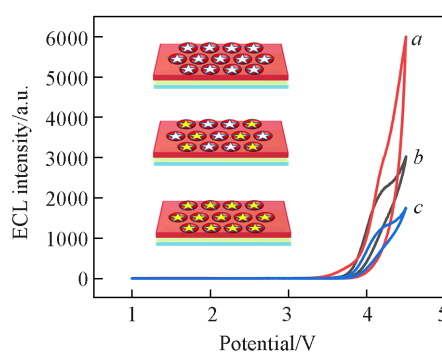


**Fig. 2** CV curves(A) and SEM images of MIP/AuNPs/ITO before(B) and after(C) elution of PFOS

(A) *a.* ITO; *b.* AuNPs/ITO; *c.* MIP/AuNPs/ITO; *d.* MIP/AuNPs/ITO (extraction); *e.* MIP/AuNPs/ITO (adsorption); *f.* MIP/AuNPs/ITO (extraction again). All in 0.5 mmol/L  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Scan rate: 50 mV/s; scan potential: -0.4—0.2 V.

### 2.3 MIP/BPECL 传感器的可行性检测

为探究所构建的传感器对水环境中 PFOS 含量检测的可行性, 在上述分子印迹 BPE 电极的传感端加入目标 PFOS 溶液孵育后进行了 ECL 测试, 结果如图 3 所示. 当待测液中不含目标物 PFOS 时, 印迹空腔未被 PFOS 填充,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  发生还原反应并进行电子传递, 此时阳极端出现一个较强的 ECL 信号响应; 当待测液中含有 PFOS 时, 由于 PFOS 与 MIP 中部分空腔结合阻碍了电子传递, 此时阳极端 ECL 信号明显降低, 当待测液中 PFOS 浓度持续增加时, 大量的 PFOS 与印迹空腔结合, 基本阻断了电子传递, 阳极端 ECL 信号急剧降低, 表明所设计的 MIP/BPECL 传感器对 PFOS 的检测是可行的.



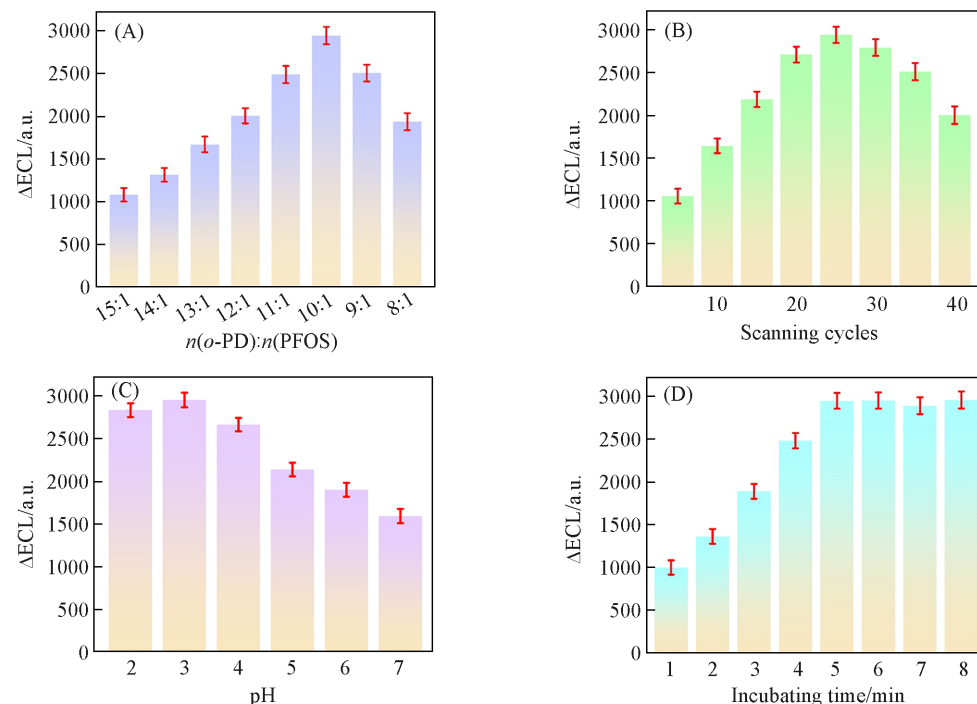
**Fig. 3** ECL response of different concentrations of PFOS

Sensing pole: *a.* 0 nmol/L PFOS, *b.* 100 nmol/L PFOS, *c.* 1000 nmol/L PFOS; signal pole: 1 mmol/L  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and 5 mmol/L TPPrA. Scan rate: 100 mV/s, scan potential: 1.0—4.5 V, photomultiplier tube voltage: 800 V.

### 2.4 传感条件的优化

为了获得最佳性能的传感器, 对相关影响因素进行了优化. 功能单体与模板分子的用量比例会影响印迹膜的厚度及印迹空腔的数量, 是影响 MIP 电极响应灵敏度的重要因素. 如图 4(A) 所示, 当单体浓度过高时, PFOS 分子完全被 *o*-PD 包裹, 无法完全洗脱 PFOS 形成足够的印迹空腔; 单体浓度过低时, PFOS 会在电极表面氧化结垢污染电极, 导致无法与 *o*-PD 形成致密的聚合膜. 当 *o*-PD 与 PFOS 摩尔浓度比为 10:1 时, 目标物加入前后的 ECL 差值 ( $\Delta\text{ECL}$ ) 达到最大值, 为制备 MIP 的最佳配比. 聚合物膜的厚度会影响电化学传感器的性能, 在电聚合液中聚合不同圈数对分子印迹聚合物膜的影响也会直接导致信号端 ECL 信号强度发生变化. 图 4(B) 表明, 电聚合 25 圈时该 MIP 对 PFOS 吸附性能最好,  $\Delta\text{ECL}$  达到最大值, 这是因为此时电极上聚合物膜的厚度较大, 聚合物膜均匀且稳定性高. 当印迹膜过薄时, 聚合膜无法在电极表面形成致密结构导致存在的印迹空腔较少; 而电聚合 30 圈时印迹膜过厚, 致使印迹空腔被新生长的 *o*-PD 覆盖, PFOS 不易被洗脱, 降低了物质传输速率. PFOS 是一种带负电荷的强电解质, *o*-PD 膜表面含有大量亚胺基团, 在酸性条件下易质子化带正电荷, 不同溶液 pH 值会影响基团的带电性, 从而影响与 PFOS 静电吸附<sup>[28]</sup>. 如图 4(C) 所示, 在 pH=2.0~7.0 范围内, 随着 pH 值降低  $\Delta\text{ECL}$  增大并在 pH=3.0 时达到最大值, 而后趋于稳定, 说明酸度会影响 PFOS 吸附, 基于此选择

pH=3.0 进行后续实验. 目标分子在溶液中的孵育时间也是影响印迹电极检测信号的重要因素. 图4(D)表明, 随着孵育时间的延长, MIP 逐渐吸附更多的 PFOS 直至达到饱和,  $\Delta\text{ECL}$  逐渐增大并在 5 min 后趋于稳定, 表明印迹电极对 PFOS 分子的吸附已达平衡, 因此选择最佳孵育时间为 5 min.

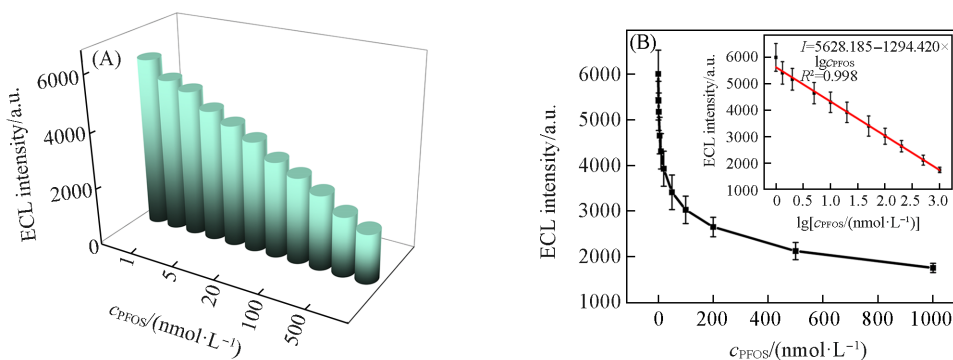


**Fig. 4** Effects on the MIP/BPECL sensor performances of *o*-PD: PFOS molar ratio(A), scanning cycles(B), pH(C) and incubating time(D)

Sensing pole: 0.5 mmol/L  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , signal pole: 1 mmol/L  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  and 5 mmol/L TPrA.  $\Delta\text{ECL}$  is the ECL intensity difference before and after adding PFOS ( $\Delta\text{ECL} = \text{ECL}_0 - \text{ECL}_1$ ,  $\text{ECL}_0$  is the ECL intensity before add PFOS,  $\text{ECL}_1$  is the ECL intensity after add 100 nmol/L PFOS)

## 2.5 传感性能分析

在上述最优条件下, 对不同浓度的 PFOS 进行了测试. 图 5(A) 和 (B) 表明, 随着 BPE 传感端中 PFOS 浓度增大, 信号端 ECL 响应逐渐减小. 以 ECL 信号强度 ( $I$ ) 为纵坐标, PFOS 浓度的对数值  $[\lg c_{\text{PFOS}}/(\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1})]$  为横坐标绘制工作曲线, ECL 强度值与 PFOS 浓度的对数值在 1~1000 nmol/L 呈线性关系 [图 5(B) 插图], 线性方程为  $I(\text{counts}) = 5628.185 - 1294.420 \times \lg c_{\text{PFOS}}$ , 相关系数  $R^2 = 0.998$ , 检出限为 0.43 nmol/L ( $S/N=3$ ). 由表 1 可见, 与文献报道的其它 PFOS 检测传感方法相比, MIP/BPECL 传感器具有更低的检出限和更宽的线性范围, 体现了电化学发光技术的高灵敏度.



**Fig. 5** ECL response of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  on the anode with different concentrations of PFOS(A) and the corresponding standard curve(B)

The inset of (B) shows the logarithm of the PFOS concentration.

Table 1 Performance of different electrochemical sensors for the determination of PFOS

Sensor	LOD/(nmol·L <sup>-1</sup> )	Linear range/(μmol·L <sup>-1</sup> )	Reference
Fluorescent sensor	12.8	0.05—10	[29]
Colorimetric sensor	8.6	0.1—12.5	[30]
MIP sensor	100	10—10 <sup>4</sup>	[31]
MIP/BPECL sensor	0.43	0.001—1	This work

## 2.6 传感器的选择性、重现性与稳定性

为了探索该传感器的选择性,在传感端加入 10 μmol/L 的 PFOA, PFHxA, PFHxS, PFBA 及 PFBS 等潜在干扰物与 100 nmol/L PFOS 及其混合水样进行对比,考察它们对阳极 ECL 信号的影响. 由图 6(A) 可见,该传感器在空白样及 PFOA, PFHxA, PFHxS, PFBA 和 PFBS 溶液孵育下,仍具有较强的 ECL 响应,而在含有 PFOS 及其混合水样中 ECL 信号值较低,说明该传感器具有良好的选择性. 归因于分子印迹(MIP)对特定分子高度识别的独特优势,使其相对于其它检测 PFOS 的方法具备更优良的特异性<sup>[32,33]</sup>. 实验还考察了该传感器的重现性和稳定性. 如图 6(B) 所示,在传感端中加入 100 nmol/L PFOS 目标物进行 8 次连续扫描均获得了稳定的 ECL 信号,相对标准差(RSD)值为 3.21%,表明该传感器具有良好的稳定性. 在传感端分别加入 10, 100 和 1000 nmol/L PFOS 进行了 3 次检测,结果如图 6(C) 所示,不同浓度下的 ECL 响应信号 RSD 分别为 3.2%, 2.4% 和 1.4%,说明该分子印迹传感器具有良好的重现性. 本方法采用信号传感分离检测 PFOS,相比于传统 ECL 传感检测与信号输出均发生在同一工作电极存在的基质干扰问题<sup>[24,34]</sup>,避免了检测溶液与信号分子之间的化学干扰,因此具有更优良的稳定性能.

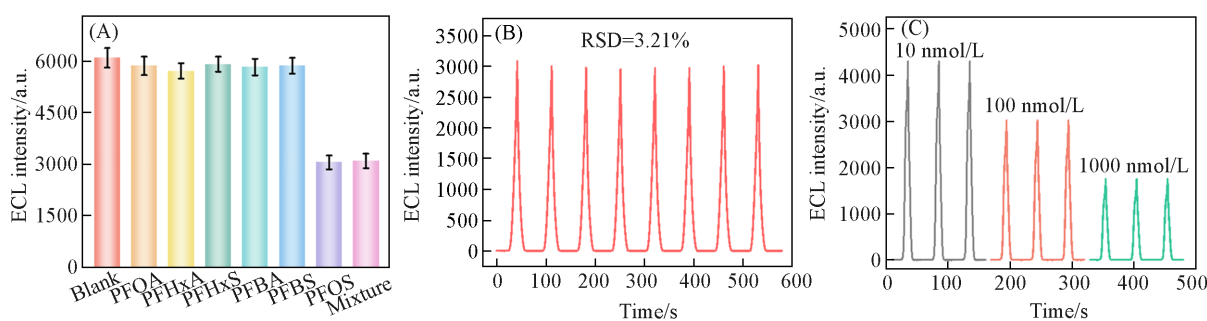


Fig. 6 Selectivity(A), stability(B) and reproducibility(C) of the proposed MIP/BPECL sensor

## 2.7 实际水样的加标回收实验

利用所构建传感器测试了九龙江实际水样中的 PFOS 浓度,并进行了加标回收实验,将测试结果与 LC-MS 方法进行比较分析,以验证该传感器对实际样品的检测性能. 结果如表 2 所示,该传感器测试回收率>85%, RSD<11.9%. 该方法测试结果与 LC-MS<sup>[35]</sup>测试结果几乎一致,表明所构建的 MIP/BPECL 传感器能较为准确地测定环境水样中的 PFOS 浓度.

Table 2 Recovery of PFOS in tap water by adding standard

Sample	Spiked/(nmol·L <sup>-1</sup> )	MIP/BPECL			LC-MS
		Measured/(nmol·L <sup>-1</sup> )	Recovery*	RSD(%)	Measured/(nmol·L <sup>-1</sup> )
Water 1	0	0	0	0	0
Water 2	50	42.6	85.1	10.3	41.2
Water 3	200	182.4	91.2	11.9	179.8
Water 4	500	472.5	94.5	8.7	468.5

\* The results are the average values of 3 parallel tests.

## 3 结 论

新型环境污染物 PFOS 的电化学快速检测可以为环境污染预警和治理修复提供重要的技术支持,对保护环境和人类健康具有重要意义. 本文将双极电化学发光与分子印迹技术结合,构建了可用于于检

测环境水中PFOS的双极电极-电化学发光分子印迹传感器,该传感器结合了MIP高特异性与BPECL高灵敏的独特优势,获得了良好的选择性、稳定性和重复性.用该传感器检测PFOS的线性范围为1~1000 nmol/L,检出限为0.43 nmol/L(S/N=3).对九龙江水实际样品的加标回收测试结果表明,所开发的MIP/BPECL传感器可应用于环境水体中PFOS的检测且性能良好.通过改变分子印迹的模板分子,还有望实现该传感器对其它污染物的分析检测.尽管该传感器对PFOS具有较良好的检测性能,但只能检测单一物种,且猝灭型的方法使得检测信号空间受限,因此开发多种目标物同时检测的信号放大型传感器分析环境中氟化物是未来重要的研究方向.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Langberg H. A., Breedveld G. D., Slinde G. A., Gronning H. M., Hoisaeter A., Jartun M., Rundberget T., Jenssen B. M., Hale S. E., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*(20), 13077—13089
- [ 2 ] Gao X., Ni W., Zhu S., Wu Y., Cui Y., Ma J., Liu Y., Qiao J., Ye Y., Yang P., Liu C., Zeng F., *Environ. Res.*, **2021**, *201*, 111632
- [ 3 ] Chou W. C., Lin Z. M., *Environ Int.*, **2020**, *137*, 105581
- [ 4 ] Liu L. F., Liu Y., Gao B., Ji R., Li C. L., Wang S. S., *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **2019**, *50*(22), 2379—2414
- [ 5 ] Tian Z. X., Kim S. K., Shoeib M., Oh J. E., Park J. E., *Sci. Total Environ.*, **2016**, *553*, 266—275
- [ 6 ] GB 5749-2022, *Standards for Drinking Water Quality*, Standards Press of China, Beijing, **2022**(国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会, GB 5749-2022, 生活饮用水卫生标准, 北京: 中国标准出版社, **2022**)
- [ 7 ] Hu H., Liu M., Shen L., Zhang L., Zhu H., Wu Q., *J. Chromatogr. B: Analyt. Technol. Biomed Life Sci.*, **2023**, *1224*, 123736
- [ 8 ] Harada K. H., Fujii Y., Zhu J., Zheng B., Cao Y., Hitomi T., *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2020**, *7*, 259—265
- [ 9 ] Kazemi R., Potts E. I., Dick J. E., *Anal. Chem.*, **2020**, *92*(15), 10597—10605
- [ 10 ] Zhang N., Gao H., Xu C. H., Cheng Y., Chen H. Y., Xu J. J., *Anal. Chem.*, **2019**, *91*(19), 12553—12559
- [ 11 ] Mo G., He X., Zhou C., Ya D., Feng J., Yu C., Deng B., *Biosens. Bioelectron.*, **2019**, *126*, 558—564
- [ 12 ] Zhang N., Gao H., Xu C. H., Cheng Y. X., Chen H. Y., Xu J. J., *Anal. Chem.*, **2019**, *91*(19), 12553—12559
- [ 13 ] Zou Y., Zhang H., Wang Z., Liu Q., Liu Y., *Talanta*, **2019**, *198*, 39—44
- [ 14 ] Jia M. F., Zhang Z., Li J. H., Ma X., Chen L. X., Yang X. B., *TrAC*, **2018**, *106*, 190—201
- [ 15 ] Xiao N., Deng J., Cheng J., Ju S., Zhao H., Xie J., Qian D., He J., *Biosens. Bioelectron.*, **2016**, *81*, 54—60
- [ 16 ] Piletsky S., Canfarotta F., Poma A., Bossi A. M., Piletsky S., *Trends Biotechnol.*, **2020**, *38*(4), 368—387
- [ 17 ] Song Z. H., Li J. H., Lu W. H., Li B. W., Yang G. Q., Bi Y., Arabi M., Wang X. Y., Ma J. P., Chen X., *TrAC*, **2022**, *146*, 116504
- [ 18 ] Mustafa Y. L., Keirouz A., Leese H. S., *J. Mater. Chem. B*, **2022**, *10*(37), 7418—7449
- [ 19 ] Qin Y. T., Feng Y. S., Ma Y. J., He X. W., Li W. Y., Zhang Y. K., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(22), 24585—24598
- [ 20 ] Zhao W. Y., Ma Y., Ye J. S., *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, *888*, 115215
- [ 21 ] Wu M. S., Xu N., Qiao J. T., Chen J. H., Jin L. S., *Analyst*, **2019**, *144*, 4633—4638
- [ 22 ] Woo J. H., Kim J., Kim J., *J. Electroanal. Chem.*, **2022**, *906*, 115998
- [ 23 ] Hu Q. Y., Yang J. Y., Zheng Z. Y., Ding Y. P., Chen Y. W., Gao W. H., *Biosens. Bioelectron.*, **2019**, *143*, 111627
- [ 24 ] Lu D. N., Zhu D. Z., Gan H. H., Yao Z. Y., Luo J. Y., Yu S. R., Kurup P., *Sensor Actuat B: Chem.*, **2022**, *352*, 131055
- [ 25 ] Couto R. A. S., Costa S. S., Mounsséf B., Pacheco J. G., Fernandes E., Carvalho F., Rodrigues C. M. P., Delerue-Matos C., Braga A. A. C., Moreira G. L., Quinaz M. B., *Sensor Actuat B: Chem.*, **2019**, *290*, 378—386
- [ 26 ] Huang G. Z., Zhan F. P., Wang Q. X., Wei L., Chen J. M., Zheng W. R., *Food & Machinery*, **2023**, *39*(1), 24—30(黄桂珍, 詹峰萍, 汪庆祥, 魏岚, 陈金美, 郑婉榕. 食品与机械, **2023**, *39*(1), 24—30)
- [ 27 ] El H. O., García-Guzmán J. J., Palacios-Santander J. M., Digua K., Amine A., Cubillana-Aguilera L., *Chemosphere*, **2024**, *350*, 141039
- [ 28 ] Yu Q., Deng S. B., Yu G., *Water Res.*, **2008**, *42*(12), 3089—3097
- [ 29 ] Cheng Z., Du L. L., Zhu P. P., Chen Q., Tan K. J., *Spectrochim Acta A: Mol. Biomole Spectrosc.*, **2018**, *201*, 281—287
- [ 30 ] Liu J., Du J. Y., Su Y., Zhao H. M., *Microchem. J.*, **2019**, *149*, 104019
- [ 31 ] Fang C., Chen Z. L., Megharaj M., Naidu R., *Environ. Technol. Innovation.*, **2016**, *5*, 52—59
- [ 32 ] Lei S. N., Cong H., *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, *33*(3), 1493—1496
- [ 33 ] Menger R. F., Beck J. J., Borch T., Henry C. S., *ACS ES&T Water.*, **2022**, *2*(4), 565—572
- [ 34 ] Clark R. B., Dick J. E., *ACS Sens.*, **2020**, *5*(11), 3591—3598
- [ 35 ] GB 31604.35-2016, *Food Contact Materials and Products-Determination of Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA)*, National Standards for Food Safety, Beijing, **2016**(中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, GB 31604.35-2016, 食品接触材料及制品——全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定, 北京, 食品安全国家标准, **2016**)

(Ed.: N, K)