

# 诺氟沙星印迹电化学传感器的制备及检测性能

李嘉慧, 张 剑, 严 龙, 丰 芸, 章家立, 刘永鑫, 杨绍明  
(华东交通大学材料科学与工程学院, 南昌 330013)

**摘要** 针对诺氟沙星(NOR)的痕量检测, 利用电化学分析和分子印迹聚合物的选择性优势, 以掺杂高导电性材料的金属有机框架(MOF)为模拟酶, 构筑了对NOR具有高灵敏度和选择性的电化学传感器。其中, 分子印迹聚合物膜是以NOR为模板, 邻苯二胺为功能单体通过电聚合方法获得。研究表明, 制备的传感器对NOR的检测线性范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 线性回归方程为 $I(\mu\text{A}) = -30.682 - 37.505 \lg c(\text{mmol/L})$ , 相关系数为0.991, 且检出限达到 $3.2 \times 10^{-9}$  mol/L(S/N=3)。在实际样品检测中, 该传感器展现了高灵敏性(相对标准偏差为3.0%)和高准确性(回收率为96.6%~102.3%), 表明其在药品用量检测和环境监测方面的应用潜力。

**关键词** 电化学传感器; 金属有机框架; 分子印迹聚合物; 诺氟沙星

中图分类号 O657.15 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240322

## Preparation and Detection Performance of Norfloxacin Imprinted Electrochemical Sensor

LI Jiahui, ZHANG Jian, YAN Long, FENG Yun, ZHANG Jiali,  
LIU Yongxin, YANG Shaoming\*

(School of Material Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract** Aiming at the trace detection of norfloxacin (NOR), an electrochemical sensor with high sensitivity and selectivity for NOR was constructed by taking advantage of electrochemical analysis and the selectivity of molecularly imprinted polymers, and taking metal-organic framework (MOF) doped with highly conductive materials as a mimetic enzyme. Among them, the molecularly imprinted polymer membrane was obtained by electropolymerization with NOR as a template and o-phenylenediamine as a functional monomer. The results show that the linear range of the sensor is  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, the linear regression equation is  $I = -30.682 - 37.505 \lg c$ , the correlation coefficient is 0.987, and the detection limit reaches  $3.2 \times 10^{-9}$  mol/L. In the detection of actual samples, the sensor shows high sensitivity (relative standard deviation is 3.0%) and high accuracy (recovery rate is 96.6%—102.3%), which shows that it has application potential in drug dosage detection and environmental monitoring.

**Keywords** Electrochemical sensor; Metal-organic framework; Molecular imprinting; Norfloxacin

诺氟沙星(NOR)作为第三代氟喹诺酮类抗生素被广泛应用于医药界, 但近年来越来越多的NOR被过度使用而进入水体环境中<sup>[1]</sup>。这些水体中低浓度的NOR会引发耐药菌的进化, 威胁着人类和生态系统的健康<sup>[2]</sup>。因此, 对环境中痕量NOR的高灵敏检测十分重要。目前, 传统的抗生素检测方法有荧光法<sup>[3]</sup>、表面增强拉曼光谱法<sup>[4]</sup>和高效液相色谱法<sup>[5]</sup>等。这些检测方法通常需要昂贵的设备及专业操作

收稿日期: 2024-06-28. 网络首发日期: 2024-08-09.

联系人简介: 杨绍明, 男, 博士, 教授, 主要从事光电化学传感和防腐方面的研究. E-mail: yangsm79@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52361014)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52361014).

人员,操作繁琐,无法满足现场、快速检测的需求.电化学传感因具有高灵敏度、高准确度、成本低廉、操作快速简单易携带的特性,在抗生素检测中的应用越来越广泛.

构建高效的电化学传感器,关键在于灵敏度和选择性的优化.电化学传感器的高灵敏度多通过天然酶催化信号放大来实现,而天然酶较高的成本、较低的稳定性等缺点限制了其在电化学传感器中的发展.相比之下,具有类天然酶活性的模拟酶因其优异的催化性能、高储存稳定性及低廉成本在电化学传感领域备受关注.已被报道的具有模拟酶性能的材料包括金属氧化物<sup>[6]</sup>、碳基材料<sup>[7]</sup>、金属有机框架(MOF)<sup>[8]</sup>等,其中,MOF凭借大比表面积、可调的孔道结构、灵活的结合位点和优异的化学稳定性等优势成为最具潜力的模拟酶材料之一.迄今,种类繁多的过渡金属活性中心如Fe, Zr, Cu等已被用于制备不同结构和纳米尺寸的MOF模拟酶<sup>[9]</sup>.研究人员将不同种类金属离子进行掺杂,形成双金属MOF<sup>[10,11]</sup>,改善了MOF内金属位点的分散性<sup>[12]</sup>,同时不同金属之间还存在协同作用<sup>[13]</sup>,使其催化能力得到增强.Yang等<sup>[14]</sup>基于双金属有机框架MOF-808(Zr/Ce)模拟酶,制备了一种可用于丙溴磷(PFF)测定的电化学传感器.当PFF浓度在0.5~50 μg/L范围内,峰电流差值与浓度的对数呈线性关系,检出限可达191 ng/L(3σ/K),对环境痕量PFF的检测具有较大应用前景.

此外,为提高电化学传感器的选择性,大量研究引入了对目标分子具有特异识别的分子印迹聚合物(MIP).已有研究表明,分子印迹聚合物能有效提高电化学传感器的灵敏度与专一性<sup>[15]</sup>.Huang等<sup>[16]</sup>以灵芝酸A(GAA)为模板分子,构建了一种可特异识别GAA的分子印迹电化学传感器.定量分析结果显示, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 与GAA浓度对数的线性范围在1.0 pmol/L~1.0 μmol/L,检出限为0.21 pmol/L,表明基于MIP制备的电化学传感器可用于灵芝粉提取液中GAA的快速测定.

本文结合电化学传感和分子印迹技术,以掺杂双金属Zr-Fe的MOF为模拟酶构筑了一种高灵敏电化学传感器,并将其用于对NOR的检测.以MOF为基底修饰分子印迹聚合物时,由于MOF具有较大的比表面积,可以延伸和扩展印迹薄膜<sup>[17]</sup>,使有效印迹位点的数量显著增加,从而提高传感器的灵敏度.首先合成了Zr-Fe MOF模拟酶,然后将具有优异导电性的乙炔黑<sup>[18,19]</sup>与Zr-Fe MOF复合以增强信号输出,采用滴涂的方法将其修饰在GCE上,得到GCE/ACET/Zr-Fe MOF修饰电极.再以NOR为模板分子,利用电聚合将功能单体邻苯二胺在电极表面制备MIP膜,得到GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP电化学分子印迹传感器.基于模拟酶的催化性能以及MIP的高选择性,制备的传感器实现了对NOR的高灵敏、高选择性检测,同时在现有药品(NOR胶囊)检测中,该传感器展示出较好的准确性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸(纯度98%)、氯化锆(纯度99%)、甲醇(分析纯)和乙酸(分析纯),西陇科学股份有限公司;六水合氯化铁(纯度99%)、30%过氧化氢(分析纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、乙炔黑(ACET,分析纯)、铁氰化钾(分析纯)、亚铁氰化钾(分析纯)、邻苯二胺(*o*-PD,分析纯)、对苯二酚(分析纯)和诺氟沙星(NOR,纯度>98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;全氟树脂溶液(Nafion),质量分数5%,上海麦克林生化科技有限公司;诺氟沙星胶囊(0.1 g),四川科伦药业股份有限公司.

CHI 660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;SU8010型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi有限公司;D8 Advance X型射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;Nicolet 5700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国热电尼高力公司XFlash 6160型能谱仪(EDS),德国布鲁克科技公司.

### 1.2 实验过程

**1.2.1 Zr-Fe MOF的制备** 分别称取26 mg氯化锆和60 mg 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸加至10 mL DMF中,超声至完全溶解后,加入26 mg六水合氯化铁,超声5 min使其全部溶解,与氯化锆溶液混合并超声10 min,将1.5 mL冰醋酸分3次缓慢滴入混合溶液中,滴加完毕转入反应釜中,于150 °C反应24 h,待体系冷却至室温,用乙醇和去离子水分别洗涤3次后,于40 °C真空干燥12 h,制得Zr-Fe MOF.

1.2.2 ACET/Zr-Fe MOF的制备 取4 mg Zr-Fe MOF和1 mg ACET加至4 mL无水乙醇中,加入40  $\mu$ L质量分数5% Nafion溶液,超声10 min后在室温下搅拌12 h,制得ACET/Zr-Fe MOF复合物溶液,置于冰箱冷藏室中储存备用.

1.2.3 诺氟沙星印迹电极的制备 玻碳电极的预处理:将玻碳电极(GCE)浸泡在无水乙醇中超声清洗,用粒径为0.05  $\mu$ m氧化铝抛光粉对其进行打磨抛光,依次用去离子水和无水乙醇清洗电极表面,以去除其表面的抛光粉和其它杂质,然后将其置于5 mmol/L [ $K_3Fe(CN)_6$ ]溶液(含有0.1 mol/L KCl)中进行循环伏安法(CV)扫描,直到出现标准可逆的氧化还原峰,将GCE取出并用无水乙醇清洗后自然晾干,备用.

取5  $\mu$ L ACET/Zr-Fe MOF复合物溶液滴涂到经预处理的GCE上,烘干后得到GCE/ACET/Zr-Fe MOF电极.将修饰后的电极置于含有7 mmol/L *o*-PD、1 mmol/L NOR的PBS缓冲液(0.1 mmol/L, pH=5.2)中,利用循环伏安法在0~0.8 V的电位范围内,以50 mV/s的扫速电聚合25圈,将得到的电极在洗脱液( $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{乙酸}}=9:1$ )中洗脱25 min,得到GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP分子印迹传感器.对于非印迹传感器(GCE/ACET/Zr-Fe MOF/NIP)的制备,除了不添加模板分子诺氟沙星外,其它操作步骤与分子印迹传感器相同.

1.2.4 电化学检测方法 电化学测试均在上海辰华CHI660E电化学工作站上进行,采用玻碳电极为工作电极,铂柱电极为对电极,Ag/AgCl为参比电极的三电极体系.采用循环伏安法(CV)、电化学交流阻抗法(EIS)和差分脉冲伏安法(DPV)测试GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP的电化学性能.采用CV法表征电极合成过程时,测试底液为5 mmol/L  $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液,电势扫描范围0.4~0.6 V,扫描速度0.1 V/s;采用CV法制备GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP电极时,测试底液为1 mmol/L NOR和7 mmol/L *o*-PD的PBS缓冲液(0.1 mmol/L, pH=5.2),电位范围0~0.8 V,扫描圈数25圈,扫速50 mV/s.采用EIS法的测试底液为5 mmol/L含有0.1 mmol/L KCl的 $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (体积比1:1)溶液,利用ZismDemo软件对测试数据拟合分析. DPV法的测试底液为含3 mmol/L对苯二酚和5 mmol/L  $H_2O_2$ 的磷酸缓冲溶液(0.1 mmol/L, pH=7.0),电势扫描范围-0.2~0.1 V,脉冲宽度0.05 s,振幅0.05 V,周期0.5 s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 GCE/ACET/Zr-Fe MOF的表征

利用SEM对ACET和ACET/Zr-Fe MOF修饰玻碳电极的表面形貌进行了表征.由图1(A)可见,ACET颗粒呈链状或葡萄状颗粒,粒径为80~100 nm,较小的粒径使其拥有更大的比表面积,表现出更高的电导率.图1(B)显示,ACET/Zr-Fe MOF电极具有良好的内部孔道,是由尺寸约80~100 nm的ACET与尺寸约150 nm的ZrFe MOF两种纳米球状颗粒组成的类似蜂窝结构,其中ZrFe MOF与文献[20]报道的ZrFe MOF形貌结构相似,表明ACET/Zr-Fe MOF复合物已成功制备.

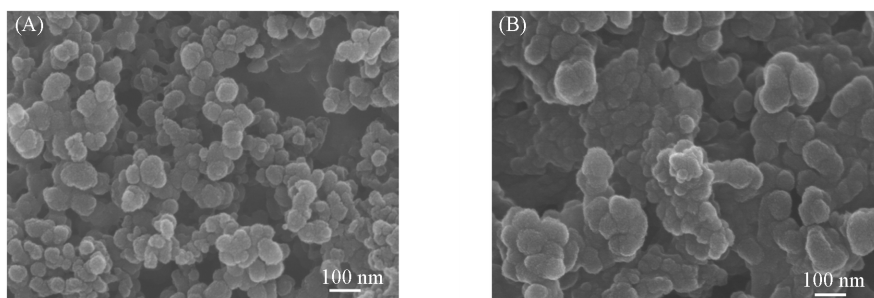


Fig. 1 SEM images of GCE/ACET(A) and GCE/ACET/Zr-Fe MOF(B)

复合材料ACET/Zr-Fe MOF的XRD谱图如图2所示,ACET的谱图与文献[21]相似,ACET/Zr-Fe MOF的谱图分别显示了ACET和Zr-Fe MOF衍射峰的位置,说明合成的ACET/Zr-Fe MOF复合物并未破坏两者结构.

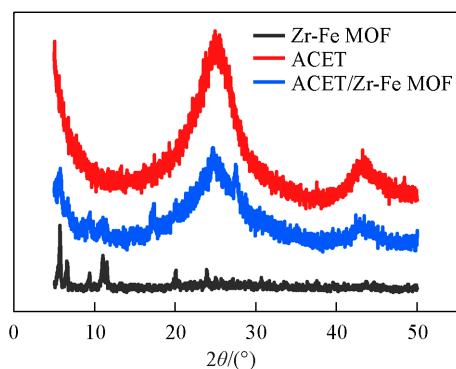


Fig. 2 XRD patterns of the Zr-Fe MOF, ACET and ACET/Zr-Fe MOF

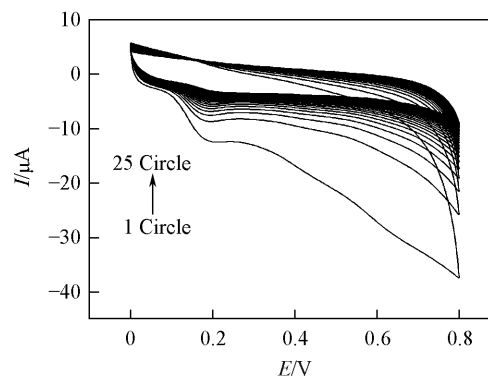


Fig. 3 Electropolymerization of *o*-PD by cyclic voltammetry on GCE/ACET/Zr-Fe MOF

聚合圈数会影响印迹膜的厚度,在一定聚合圈数范围内,圈数越小印迹膜越薄,洗脱过程中越容易被损坏,反之印迹膜越厚,洗脱时会由于电极表面模板分子浓度太高而难以去除,导致空穴大幅减少,降低检测效率.图3为GCE/ACET/Zr-Fe MOF电极表面电聚合分子印迹膜的循环伏安(CV)图,可见随着聚合圈数由0增加至25圈,功能单体*o*-PD的峰电流越来越小,并逐渐趋于稳定,这是因为在电极表面形成了聚邻苯胺聚合膜,阻碍了电子传递;20圈后的电流值趋于稳定,并在25圈基本保持不变,表明电聚合在25圈达到饱和,说明分子印迹膜MIP的成功制备.

## 2.2 不同修饰电极的循环伏安及交流阻抗表征

对分子印迹传感器的组装过程进行了探究,在5 mmol/L  $K_3[Fe(CN)_6]$ 测试底液中进行CV测试.如图4(A)所示,与裸GCE(谱线*a*)相比较,GCE/ACET(谱线*b*)的氧化还原峰的电流明显变大,表明ACET可以增强电极的导电性,而在GCE上修饰了Zr-Fe MOF后由于Zr-Fe MOF的导电性不良,使得GCE/Zr-Fe MOF电极(谱线*c*)的氧化还原峰的电流非常小,但加入ACET后(谱线*d*)电极的峰电流变大;当电聚合形成分子印迹膜时,GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP洗脱前电极(谱线*e*)的峰电流很小,可能是由于致密的分子印迹膜几乎完全阻碍了 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 的电子转移<sup>[22,23]</sup>,模板分子被洗脱后,探针离子通过特异性空穴到达电极表面,降低了电子传递的阻碍,使得GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP洗脱后(谱线*f*)电极的峰电流比洗脱前明显提升;当传感器在0.02 mmol/L NOR溶液中孵育30 min后,GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP孵育(谱线*g*)电极的氧化还原峰电流大幅降低,这是因为表面印迹膜中的印迹孔穴部分结合NOR,使得探针的通道减少,电流降低.同时,进行了NIP电极在洗脱前后及孵育后的CV分析.如图4(B)所示,这3种电极的电流曲线无明显变化,说明非印迹膜在洗脱后未出现分子印迹孔穴,始终覆盖着致密的聚合膜,证明洗脱和孵育对电极表面的影响可忽略.

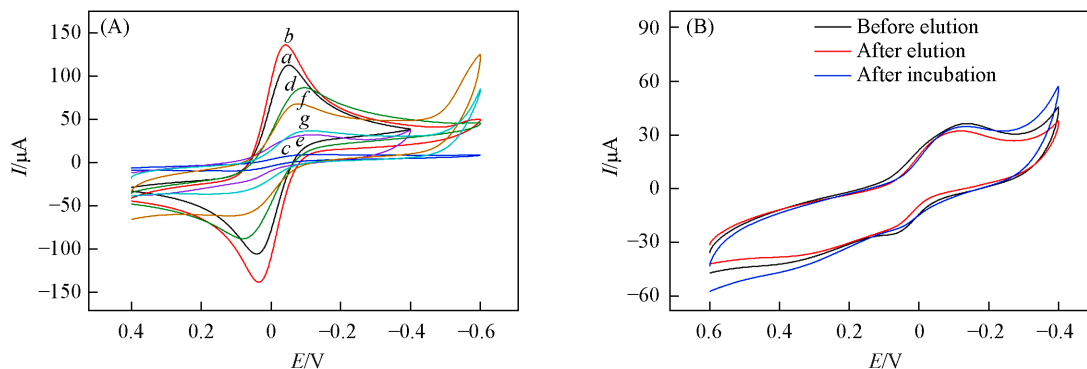


Fig. 4 CV diagrams of GCE(*a*), GCE/ACET(*b*), GCE/Zr-Fe MOF(*c*), GCE/ACET/Zr-Fe MOF(*d*), GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP before elution(*e*), GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP after elution(*f*), GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP after incubation(*g*)(A) and CV diagrams of GCE/ACET/Zr-Fe MOF/NIP before elution, after elution and after incubation(B)

电化学交流阻抗(EIS)法也常被用于评估电极表面的电子转移性能<sup>[24]</sup>,由EIS结果[图5(A)]可见,以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 为探针分子,当Zr-Fe MOF修饰在电极上时,导电性比裸电极相对较差,将ACET/Zr-Fe MOF修饰到电极上时,阻抗值显著变小,表明ACET良好的导电性大幅提高了MOF骨架的导电能力.当复合分子印迹膜后[图5(B)],探针分子的传递受阻,致使ACET/Zr-Fe MOF/MIP洗前电极比ACET/Zr-Fe MOF电极的阻抗明显增大,当模板分子被洗脱后,形成的孔穴为电子转移提供了通道,降低了探针分子传递的阻碍,使得洗脱后电极的阻抗明显减小,ACET/Zr-Fe MOF/MIP孵育电极由于大量孔道与NOR结合使其阻抗大幅提升.

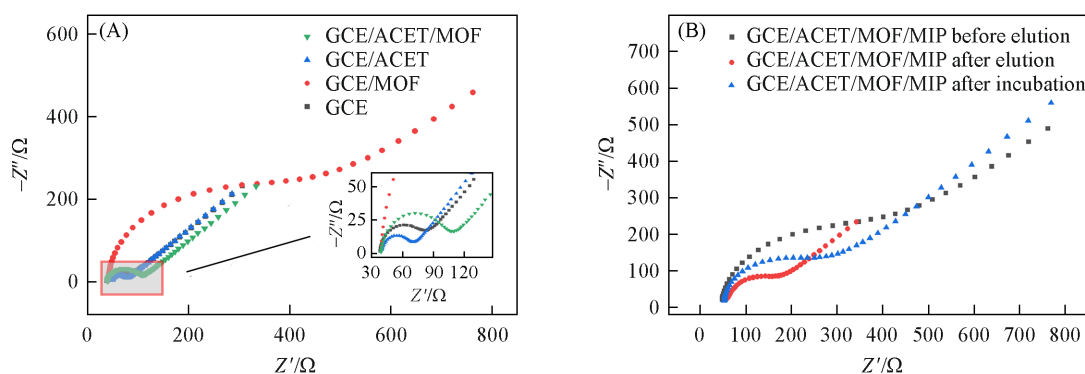


Fig. 5 EIS diagrams of GCE, GCE/MOF, GCE/ACET, GCE/ACET/MOF(A) and EIS diagrams of GCE/ACET/MOF before elution, after elution, after incubation(B)

(A) Inset: partial enlarged images.

## 2.3 电极条件优化

2.3.1 洗脱液的选择 模板分子的去除效果直接影响印迹膜上孔穴的生成数量,从而改变电流响应.因此,洗脱过程中对洗脱液的选择是探究模板分子去除效果的重点之一.实验中选择了6种洗脱液:甲醇/乙酸(体积比9:1)、甲醇、乙酸、乙醇、乙醇/乙酸(体积比1:1)和0.1 mol/L NaOH.分别采用这6种洗脱液进行洗脱后,利用差分脉冲伏安法测试了电流响应.如图6(A)所示,经甲醇/乙酸(体积比9:1)洗脱后的电流响应最大,洗脱效果最好.

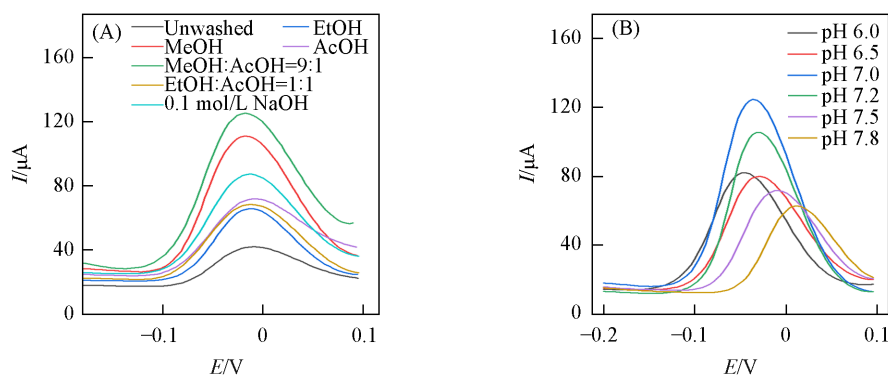


Fig. 6 DPV currents of the electrodes at different eluents(A) and pH values(B)

2.3.2 测试底液pH值的选择 传感器的性能也会受电解液pH值的影响<sup>[25]</sup>,实验选择了6种不同pH值(6.0, 6.5, 7.0, 7.2, 7.5和7.8)的磷酸缓冲溶液,通过DPV法测试了GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP电极的性能变化.如图6(B)所示,在测试的pH值范围内,电流值随pH值先增加后降低.这可能因为DPV峰电流与电活性物质的扩散系数 $D^{1/2}$ 成正比<sup>[26]</sup>,在中性(pH=7.0)时电活性物质受氢离子和氢氧根离子的影响小,扩散系数较大.所以,最佳的测试底液pH值为7.0.

2.3.3 洗脱时间的选择 在确定最佳的洗脱液后,探究了洗脱时间对GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP电化学分子印迹传感器性能的影响.选择5, 10, 15, 20, 25, 30和35 min 7个洗脱时间,将该电极浸泡在甲

醇/乙酸(体积比9:1)溶液中,洗脱后利用差分脉冲伏安法测试电流响应.如图7(A)和(B)所示,当洗脱时间在25 min 及以后,电流变化 $\Delta I(I_{\text{洗后}}-I_{\text{洗前}})$ 趋于平缓,这是因为此时模板分子已经最大程度被洗脱,不能产生新的孔穴,说明洗脱25 min 后已达到最佳的洗脱时间.

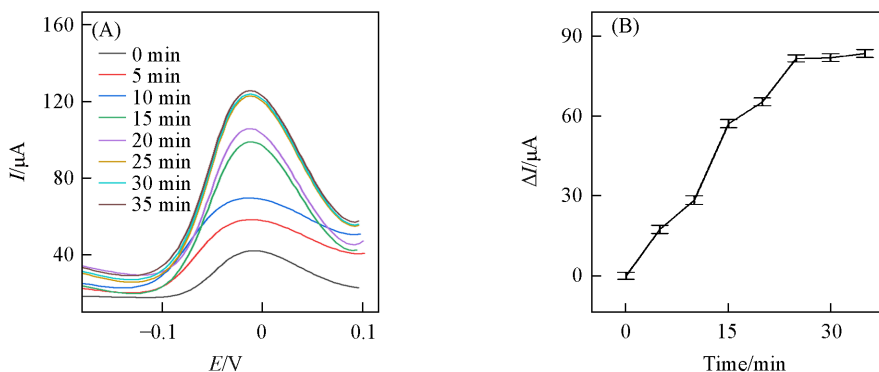


Fig. 7 DPV currents of the electrode(A) and current responses(B) of the electrode on eluent time

2.3.4 功能单体与模板分子比例的优化 合成分子印迹膜底液中包含模板分子NOR 和功能单体 *o*-PD, 这两种分子共同组成了MIP膜, 模板分子与功能单体的比例决定了电聚合形成的印迹膜中印迹位点的数量<sup>[27]</sup>. 实验选择6种不同的功能单体与模板分子摩尔比(1:1, 3:1, 5:1, 7:1, 9:1 和 11:1)作为电聚合底液制备GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP电极, 然后在最佳洗脱液和洗脱时间条件下, 利用DPV法测试了传感器性能. 当功能单体与模板分子的摩尔比为7:1时, 具有最大的电流响应[图8(A)和(B)].

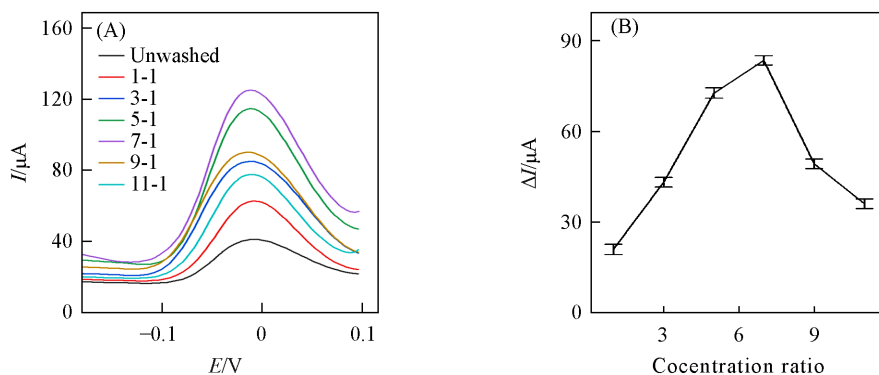


Fig. 8 DPV currents(A) and current responses(B) of the electrode on the functional monomer/template ratios

2.3.5 孵育时间的选择 目标分子进入分子印迹膜的孔穴并达到吸附平衡需要一定的时间, 为提高GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP电化学传感器对NOR的响应的准确性, 实验探究了孵育时间的影响. 如图9(A)所示, 将GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP在一定浓度的NOR溶液中孵育不同时间, 利用DPV法检测

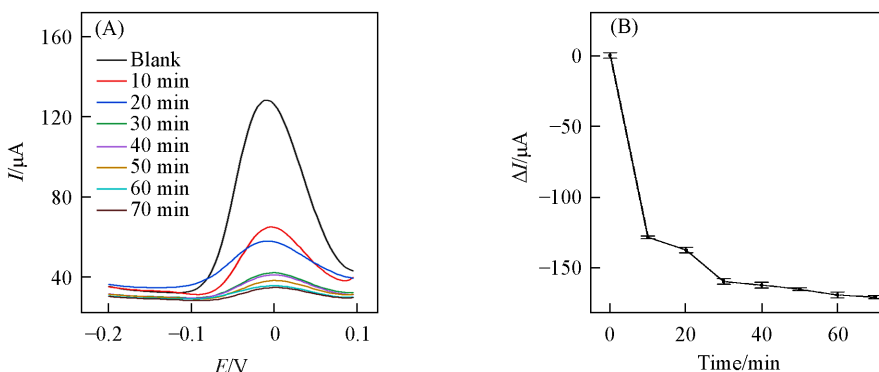


Fig. 9 DPV currents(A) and current responses(B) of the electrode on the incubation time

电流响应,越来越多的孔穴随孵育时间的增加被NOR分子占据,致使电流越来越小,当孵育时间达到30 min后[图9(B)],电流变化趋于平缓,几乎达到定值,表明此时印迹传感器已达到吸附平衡.因此,选择最佳孵育时间为30 min.

#### 2.4 GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP传感器的检测性能

在最优条件下制备了性能最佳的GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP传感器,用于检测其在不同浓度NOR溶液中孵育后的电流响应.如图10(A)所示,响应电流随NOR溶液浓度的升高而降低,说明模板分子与传感器印迹位点的结合阻碍了电极表面的电子传输<sup>[24]</sup>.图10(B)为电流与NOR浓度的对数之间的线性关系图,经拟合后可得出传感器的光电响应对NOR浓度在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L范围内呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $I(\mu\text{A}) = -30.682 - 37.505 \lg c(\text{mmol/L})$ .随着诺氟沙星浓度的不断升高,线性方程的斜率逐渐降低,说明高浓度下传感器有限的印迹位点逐渐被模板分子占据,使得其动力学吸附速率逐渐降低<sup>[28]</sup>,相关系数为0.991,检出限为 $3.2 \times 10^{-9}$  mol/L(S/N=3).

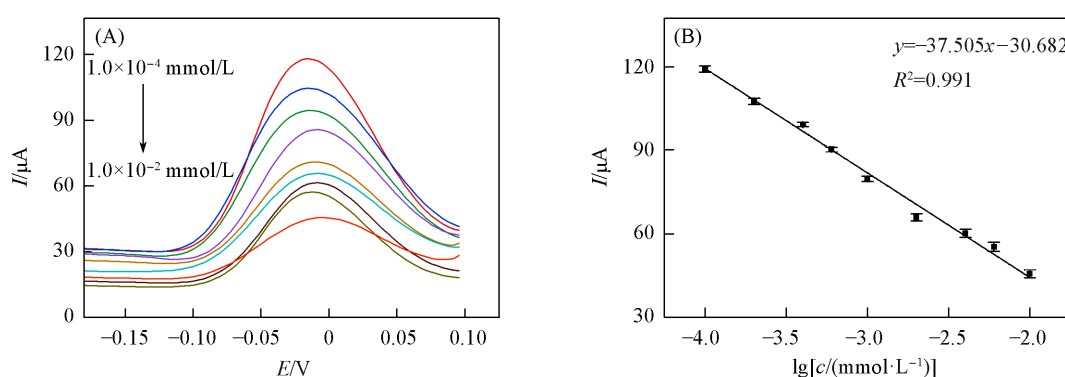


Fig. 10 DPV response of GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP electrochemical molecularly imprinted sensor to different concentrations of NOR(A) and the linear fitting curve(B)

将GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP传感器检测NOR的性能(检出限、检测范围)与文献结果进行了比较.如表1所示,GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP传感器表现出较低的检出限和较宽的线性范围,其主要原因如下:一方面,具有特异性识别的分子印迹技术能有效提高电化学传感器的灵敏度与选择性;另一方面,Zr/Fe双金属复合MOF模拟酶具有大的比表面积和优异的催化性能,作为载体时不仅有利于电流信号的增强,而且为印迹膜的修饰提供了大的比表面积.两方面的协同作用显著增强了传感器对NOR的检测性能.

Table 1 Comparison of different methods for NOR detection

| Method                | Material  | Detection limit/(mol·L <sup>-1</sup> ) | Detection range/(mol·L <sup>-1</sup> )      | References |
|-----------------------|---|--|---|------------|
| FD <sup>a</sup>       | CdTe quantum dots                                       | $1.8 \times 10^{-7}$                   | —   | [3]        |
| SERS <sup>b</sup>     | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO/Ag-MIPs <sup>d</sup> | $1.0 \times 10^{-8}$                   | $1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-8}$   | [4]        |
| HPLC-DAD <sup>c</sup> | Silica polymers   | $6.26 \times 10^{-9}$                  | $3.13 \times 10^{-6} - 3.13 \times 10^{-8}$ | [5]        |
| PEC method            | MIP/CuNC/GCE <sup>e</sup>                               | $3.3 \times 10^{-9}$                   | $1 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-7}$       | [29]       |
| PEC method            | GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP                                  | $3.2 \times 10^{-9}$                   | $1.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-7}$   | This study |

a. FD: fluorescence method; b. SERS: surface enhanced raman spectroscopy; c. HPLC-DAD: high performance liquid chromatography with diode array detector; d. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/Ag: graphene oxide attached with ferrous oxide and silver particles; e. CuNC: Cu doped porous carbon.

#### 2.5 GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP传感器的重现性、稳定性及选择性

在相同的最优条件下制备了7根GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP电极,并将其孵育在相同浓度的NOR溶液中,孵育后进行了DPV测试.如图11(A)所示,所得结果的相对偏差(RSD)为3.00%,具有良好的重现性.为了探究传感器的稳定性,将最优条件下制备的GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP电极孵育于一定浓度的NOR溶液中,然后连续进行6次DPV测试.如图11(B)所示,6次测定的结果非常接近,表现出

良好的稳定性. 在探究传感器的选择性时, 选择与 NOR 结构相似的 4 种抗生素(环丙沙星、洛美沙星、左氧氟沙星和加替沙星)溶液作为孵育底液. 将 GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP 电极孵育在 5 种相同浓度的溶液中, 孵育后进行 DPV 测试. 如图 11(C)和(D)所示, 与空白底液相比, 仅在 NOR 底液中孵育后电流明显下降, 而其它几种溶液孵育后的光电响应均与空白液相近, 这是因为分子印迹孔穴可与 NOR 分子结合, 其它分子难以结合, 因此不会填上孔穴阻碍电子传递, 光电流变化微乎其微, 表明了 GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP 传感器对 NOR 分子具有良好的选择性.

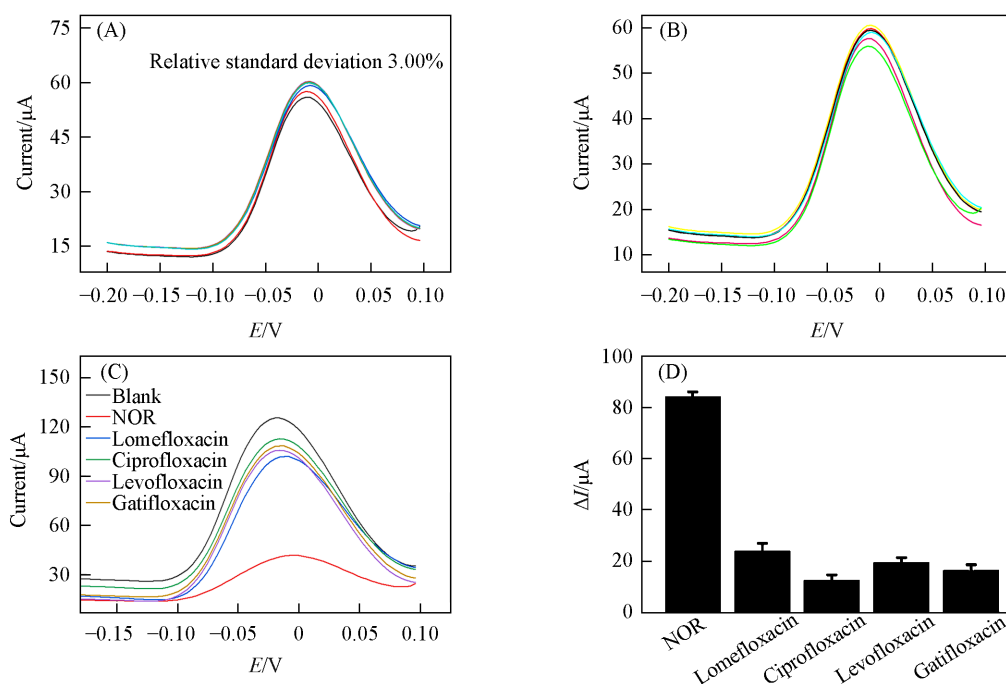


Fig. 11 Reproducibility(A), stability(B), and selectivity(C, D) of GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP sensor

## 2.6 实际样品的检测

为了检验 GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP 传感器在实际样品检测中的效果, 选择诺氟沙星胶囊进行了测试. 首先, 将其溶解并稀释到线性检测范围内, 确定浓度后再进行加标回收实验, 结果如表 2 所示, 回收率在 96.6% ~ 102.3% 之间, 具有良好的准确性, 有望用于实际样品的检测.

Table 2 Recovery of norfloxacin

| Sample              | $c_{\text{original}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c_{\text{add}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ | $c_{\text{found}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$ | Recovery(%) |
|---------------------|---|--|--|-------------|
| Norfloxacin capsule | $2.34\times 10^{-3}$                                  | $1.0\times 10^{-3}$                              | $3.36\times 10^{-3}$                               | 102.3       |
|                     |   | $5.0\times 10^{-3}$                              | $7.44\times 10^{-3}$                               | 101.9       |
|                     |   | $1.0\times 10^{-2}$                              | $1.19\times 10^{-2}$                               | 96.6        |

## 3 结 论

通过搅拌的方法合成 ACET/Zr-Fe MOF 复合材料; 然后, 采用滴涂的方法将其修饰在玻碳电极 GCE 上, 形成 GCE/ACET/Zr-Fe 复合电极; 最后, 以 NOR 为模板分子, o-PD 为功能单体, 在电极表面通过电聚合制备 MIP 膜, 洗脱模板分子 NOR 后制得 GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP 电化学分子印迹传感器. 利用 SEM 和 XRD 对复合材料进行了表征, 并对电极进行 CV 和 EIS 电化学表征, 在优化实验条件后, 制备 GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP 传感器的 DPV 响应在  $1.0\times 10^{-7}\sim 1.0\times 10^{-5}$  mol/L NOR 浓度范围呈良好的线性关系, 线性回归方程为  $I(\mu\text{A})=-30.682-37.505\lg c(\text{mmol/L})$ , 相关系数为 0.991, 检出限为  $3.2\times 10^{-9}$  mol/L (S/N=3), 实现了对诺氟沙星的高灵敏度和高选择性检测. 考察所制备的传感器的实用性, 得到满意结果. 本文开发的 GCE/ACET/Zr-Fe MOF/MIP 电化学传感器为 NOR 的检测提供了一种高效、可靠的检测手段.

参 考 文 献

- [ 1 ] Zhang M. Z., Lin Z., Li Z. L., *J. Zhejiang Univ. (Science Edition)*, **2024**, *51*(3), 370—380(张明志, 林智, 厉子龙. 浙江大学学报(理学版), **2024**, *51*(3), 370—380)
- [ 2 ] Cai T. G., Zhang L., Zhang J. D., *Chinese J. Appl. Ecology*, **2022**, *33*(5), 1435—1440(蔡天贵, 张龙, 张晋东. 应用生态学报, **2022**, *33*(5), 1435—1440)
- [ 3 ] Shi T., Fu H., Tan L., Wang J., *Microchim. Acta*, **2019**, *186*, 1—8
- [ 4 ] Li X. X., Li L. J., He Y. H., *J. Anal. Sci.*, **2020**, *36*(4), 477—483(李笑轩, 李利军, 何雨涵. 分析科学学报, **2020**, *36*(4), 477—483)
- [ 5 ] Qin D., Zhao M., Wang J. T., Lian Z. R., *Marine Pollution Bulletin*, **2020**, *150*, 110677
- [ 6 ] Zhao S. Z., Yu X. J., Qian Y. N., Chen W., Shen J. L., *Theranostics*, **2020**, *10*(14), 6278—6309
- [ 7 ] Lin T. R., Zhong L. S., Wang J., Guo L. Q., Wu H. Y., Guo Q. Q., Fu F. F., Chen G. N., *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, *59*, 89—93
- [ 8 ] Xie X. Y., Zhao Y. X., Zhao L. Z., Li R. S., Wu D. H., Ye H., Xin Q. P., Li H., Zhang Y. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(8), 1776—1784(谢兴钰, 赵雅香, 赵莉芝, 李日舜, 吴迪昊, 叶卉, 辛清萍, 李泓, 张玉忠. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(8), 1776—1784)
- [ 9 ] Ma L., Jiang F. B., Fan X., Wang L. Y., He C., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(49), 2003065
- [ 10 ] Chen S. Y., Xu X. L., Gao H. Y., Wang J. J., Li A., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*(17), 9200—9209
- [ 11 ] Janjani P., Bhardwaj U., Gupta R., Kushwaha H. S., *Anal. Chim. Acta*, **2022**, *1202*, 339676
- [ 12 ] Wang A. M., Luo M., Lv B., *Indust. Engineer. Chem. Res.*, **2022**, *61*(11), 3941—3951
- [ 13 ] Dhakshinamoorthy A., Asiri A. M., Garcia H., *Catalysis Science and Technology*, **2016**, *6*(14), 5238—5261
- [ 14 ] Yang G. W., Li J. P., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2023**, *51*(7), 1112—1121(杨光伟, 李建平. 分析化学, **2023**, *51*(7), 1112—1121)
- [ 15 ] Kazemi E., Dadfarnia S., Shabani A. M. H., *Food Chemistry*, **2017**, *237*, 921—928
- [ 16 ] Huang G. Z., Wang Q. X., Chen J. M., *Food and Machinery*, **2023**, *39*(1), 24—30(黄桂珍, 汪庆祥, 陈金美. 食品与机械, **2023**, *39*(1), 24—30)
- [ 17 ] Ye C. Z., *Construction and Application of Norfloxacin Molecularly Imprinted Sensor Based on CoFe-MOFs/AuNPs*, Nanchang University, Nanchang, **2022**(叶璀璨. 基于CoFe-MOFs/AuNPs的诺氟沙星分子印迹传感器构建及其应用. 南昌: 南昌大学, **2022**)
- [ 18 ] Yang X. B., Hu X. N., Sun X., *Chinese J. Inorgan. Chem.*, **2021**, *37*(12), 2203—2208(杨学兵, 胡晓娜, 孙旭. 无机化学学报, **2021**, *37*(12), 2203—2208)
- [ 19 ] Liu X. W., Niu Y., Cao R. X., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2022**, *38*(2), 101—109(刘学伟, 牛莹, 曹瑞雄. 物理化学学报, **2022**, *38*(2), 101—109)
- [ 20 ] Liu S., Huo Y. P., Hu Z. Y., Cao G. F., Gao Z. X., *Microchim. Acta*, **2024**, *191*(1), 57
- [ 21 ] Cao M. H., Zhang Q., Li L. C., *Battery Bimonthly*, **2024**, *54*(3), 348—353(曹米红, 张骞, 李路成. 电池, **2024**, *54*(3), 348—353)
- [ 22 ] Liu W. L., Cui F., Li H. F., *Sensors and Actuators B: Chem.*, **2020**, *323*, 128669
- [ 23 ] Ma X. H., Li M., Tong P., *Biosens. Bioelectron.*, **2020**, *156*, 112150
- [ 24 ] Xiong Y. Q., *Construction and Application of Norfloxacin Sensor with Mixed Recognition Sites of Peptide and Molecular Imprinting*, Nanchang University, Nanchang, **2024**(熊源钱. 具有多肽和分子印迹混合识别位点的诺氟沙星电化学传感器的构建及应用. 南昌: 南昌大学, **2024**)
- [ 25 ] Ding S. C., Lyu Z. Y., Li S. Q., *Biosens. Bioelectron.*, **2021**, *191*, 113434
- [ 26 ] Wuhan University, *Analytical Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2018**, 386—387(武汉大学. 分析化学, 北京: 高等教育出版社, **2018**, 386—387)
- [ 27 ] Wang L., Liu Y. Y., Yang R., *Microchem. J.*, **2020**, *159*, 105567
- [ 28 ] Roushani M., Rahmati Z., *J. Iranian Chem. Soc.*, **2019**, *16*(5), 999—1006
- [ 29 ] Wang Q. T., Cheng S. N., Ren S. F., *Microchem. J.*, **2022**, *183*, 107963

(Ed.: N, K)