

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.03.002

## 碳纤维基皮质醇电化学汗液选择电极的制备与表征

刘皓<sup>1,2,3</sup>, 李至洁<sup>1,2,3</sup>, 罗丹<sup>1,2,3</sup>, 李君<sup>1,2,3</sup>

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 纺织未来技术研究中心, 天津 300387; 3. 天津工业大学 智能可穿戴电子纺织品研究所, 天津 300387)

**摘要:** 为了开发一种高稳定性、高灵敏度的无探针皮质醇传感器以适用于可穿戴汗液监测, 设计了一种基于碳纤维(CF)的复合电极体系。通过电沉积普鲁士蓝(PB)和真空抽滤包覆壳聚糖(CS)构建CS-PB/CF基底, 并以邻苯二胺为功能单体制备分子印迹聚合物(MIP)层, 形成MIP/CS-PB/CF无探针电极。研究电极的形貌、电化学性能及柔性, 并将其用于人体汗液中定量皮质醇检测。结果表明: PB与CS协同作用显著提升电极导电性, MIP层实现高效识别, 所制备的MIP/CS-PB/CF无探针电极兼具高灵敏度、选择性和柔性稳定性, 检测限达0.235 nmol/L, 线性范围1~10<sup>5</sup> nmol/L, 且对类固醇类似物及常见代谢物抗干扰性强(选择系数>2); 电极在1 200次弯曲循环中电阻变化率<1%, 批间重复性RSD为3.01%, 7 d内信号衰减仅2.4%。

**关键词:** 碳纤维; 皮质醇; 分子印迹聚合物; 传感器; 电化学; 汗液

中图分类号: TP212; R318.08

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)03-0012-11

### Fabrication and characterization of cortisol-selective electrochemical sweat sensor based on carbon fiber substrate

LIU Hao<sup>1,2,3</sup>, LI Zhijie<sup>1,2,3</sup>, LUO Dan<sup>1,2,3</sup>, LI Jun<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Research Center for Future Textile Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. China Institute of Smart Wearable Electronic Textiles, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** To develop a high-stability and high-sensitivity probe-free cortisol sensor for wearable sweat monitoring, a carbon fiber (CF)-based composite electrode system was designed. A chitosan (CS)-Prussian blue (PB)/CF substrate was constructed through PB electrodeposition and CS coating via vacuum filtration. Subsequently, a molecularly imprinted polymer (MIP) layer was prepared using o-phenylenediamine as the functional monomer, ultimately forming a probe-free MIP/CS-PB/CF electrode. The morphology, electrochemical performance, and flexibility of the electrode were investigated. Results demonstrated that PB and CS synergistically enhanced electrode conductivity, while the MIP layer enabled efficient recognition. The sensor achieved a detection limit of 0.235 nmol/L with a linear range from 1 to 10<sup>5</sup> nmol/L, exhibiting strong anti-interference against steroid analogs and common metabolites (selectivity coefficient > 2). The electrode maintained stable performance with < 1% resistance variation after 1 200 bending cycles, demonstrated 3.01% relative standard deviation (RSD) in inter-batch repeatability, and showed only 2.4% signal attenuation over 7 d. This electrode combines high sensitivity, selectivity, and mechanical stability, providing a reliable technical solution for wearable health monitoring systems.

**Key words:** carbon fiber; cortisol; molecularly imprinted polymer; sensor; electrochemical; sweat

皮质醇作为人体应激反应的关键生物标志物, 其动态监测在健康管理、疾病诊断及压力评估中具有重

要意义<sup>[1-2]</sup>。生物电化学传感器结合了电化学技术的高效灵敏和生物识别过程的高度特异性, 在人体体液成

收稿日期: 2025-03-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(52203276); 天津市自然科学基金项目(18JCYBJC18500); 国家重点研发计划“科技冬奥”重点专项(2019YFF0302105)

通信作者: 刘皓(1977—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为智能服装服饰。E-mail: liuhao\_0760@163.com

分检测分析领域得到广泛应用<sup>[3-4]</sup>。当前,用于皮质醇电化学生物传感器的识别元件主要为抗体、适配体和分子印迹聚合物(MIP)<sup>[5-6]</sup>。抗体具有高特异性,但其生产成本较高,在极端条件下稳定性较差且可能引起免疫反应;适配体合成过程相对简单,但其稳定性和亲和力略低于抗体;MIP是一种通过功能单体、模板分子和溶剂之间的共价或非共价作用形成的具有分子选择性的聚合物,通过调整工艺参数可以调整所需的选择性<sup>[7-9]</sup>。MIP具有化学和热稳定性高、易于化学改性、结合力强等优势,被称为“人工抗体”。

近年来,无标记电化学传感策略通过引入内源性氧化还原活性物质(如普鲁士蓝(PB))作为信号源,克服了检测过程依赖外部探针实现信号转导的问题,显著简化了检测流程并提升了抗干扰能力<sup>[10-11]</sup>。然而,现有无标记电极仍面临活性层易脱落、界面电荷转移效率低及柔性适配性不足等挑战<sup>[12-13]</sup>。例如,基于PB的电极虽具备优异电催化性能,但其纳米颗粒在机械形变下易从基底剥离,导致信号衰减<sup>[10]</sup>。因此,开发兼具高导电性、机械柔性及稳定自支撑信号层的无标记电极体系,成为推动皮质醇传感技术实用化的关键。

同时,随着可穿戴设备的不断进步与发展,人们对产品舒适性的需求日益增长,以纱线为基底的传感器成为研究热点<sup>[14-15]</sup>。在众多纤维材料中,碳纤维因其出色的耐用性和高载流子迁移率而被广泛应用于超级电容器和导电传感器等领域<sup>[16-17]</sup>。

针对以上问题,本研究以碳纤维(CF)为柔性基底,通过PB纳米颗粒的电化学沉积与壳聚糖(CS)包覆构建高导电界面层,结合MIP技术制备无标记皮质醇选择电极(MIP/CS-PB/CF)<sup>[10-11]</sup>。利用SEM、FT-IR和电化学工作站对电极形貌、化学结构及电化学行为进行系统表征,揭示CS-PB协同增强导电性与MIP高选择性识别的机理;通过差分脉冲伏安法(DPV)测试验证电极的选择性和灵敏度;结合循环弯曲测试与长期稳定性实验,证实电极在动态形变与复杂环境下的可靠性能<sup>[18-19]</sup>,以期开发柔性可穿戴汗液皮质醇传感器提供兼具高灵敏度、优异选择性和机械稳定性的解决方案。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与设备

主要材料:碳纤维(12 K),上海力硕复合材料科技有限公司;氢化可的松,分析纯,天津浦洛凯化学科技有限公司;邻苯二胺,分析纯,合肥正帆电子材料有限公司;三氯化铁,分析纯,天津三江赛瑞达商贸有限公司;

壳聚糖(800~1 000 mPa·s),天津麦丁科技有限公司。

主要设备:DZF-6020型真空干燥箱,天津科诺仪器设备有限公司;Regulus4800型冷场发射扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;CHI660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;柔性传感器性能测试系统,自制。

### 1.2 皮质醇选择电极(MIP/CS-PB/CF)的制备

#### 1.2.1 CS-PB/CF的制备

(1)碳纤维的预处理:碳纤维依次在乙醇、丙酮和去离子水中超声清洗后自然干燥备用。

(2)PB的沉积:PB电沉积溶液由3 mmol/L FeCl<sub>3</sub>、3 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]、0.1 mol/L HCl和0.1 mol/L KCl组成。以预处理碳纤维为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl为参比电极,通过循环伏安法(CV)在0.4~0.8 V电势范围内以50 mV/s扫速进行25圈电沉积。随后,用去离子水清洗电极并在35℃真空干燥箱中干燥2 h,制得均匀致密的PB/CF复合电极。

(3)CS的包覆:CS粉末溶于0.05 mol/L HCl,经水浴加热搅拌后,通过0.22 μm滤膜过滤,制备质量分数为0.04%的CS溶液。随后,将PB/CF材料垂直浸入CS溶液,并于真空干燥箱中静置5 min,缓慢恢复至常压。接着,将样品在40℃真空条件下静置2 h,以实现CS在材料表面的固化,最终形成改性电极CS-PB/CF。

#### 1.2.2 MIP/CS-PB/CF的制备

(1)预聚合溶液的制备:以3 mmol/L邻苯二胺(OPD)为功能单体、0.43 mmol/L氢化可的松(一种人工合成或提取的皮质醇,其化学结构与人体分泌的皮质醇完全一致)为模板分子、0.1 mol/L KCl为支持电解质配制MIP预聚合溶液,溶液环境由0.1 mol/L乙酸缓冲液(pH值为5.2)与0.1 mol/L 98%乙醇组成。同时,配制不含氢化可的松的NIP预聚合溶液作为对照。

(2)聚合:以CS-PB/CF为工作电极,以铂片为对电极,以Ag/AgCl为参比电极,浸入MIP预聚合溶液中。通过CV法进行电聚合,参数为电势0.2~1.0 V,扫速50 mV/s,灵敏度 $1 \times 10^{-3}$  A/V,循环25圈。同样条件下,在NIP预聚合溶液中电聚合制备NIP/CS-PB/CF对照样。聚合后,电极经去离子水清洗,并在35℃真空干燥箱中干燥2 h。同时,以CF为工作电极进行聚合制备MIP/CF作为对照。

(3)洗脱:将电极作为工作电极浸入0.1 mol/L的NaOH溶液中,通过CV法在-1~1 V电势范围内以50 mV/s扫速扫描3圈,以洗脱皮质醇模板分子。之后,用去离子水清洗样品并于35℃真空干燥2 h,制得MIP/CS-PB/CF电极。

图 1 为 MIP/CS-PB/CF 电极的结构示意。

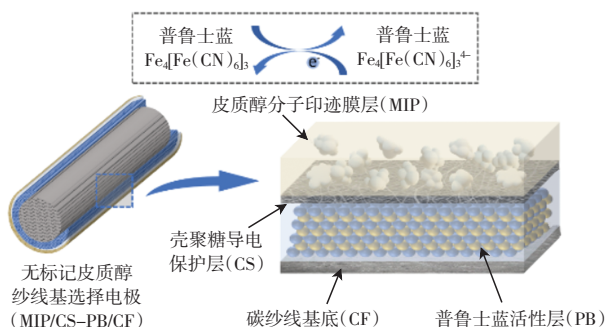


图 1 无标记皮质醇纱线选择电极 (MIP/CS-PB/CF) 的结构

Fig.1 Architecture of label-free cortisol-selective yarn electrode (MIP/CS-PB/CF)

### 1.3 测试与表征

采用 SEM 观察样品形貌;采用傅里叶变换红外光谱仪分析化学结构;采用电化学工作站分析电化学性能,循环伏安法(CV)电压范围为-0.4~0.8 V、扫描速率为 100 mV/s,电化学阻抗谱(EIS)测试频率为 0.1~10<sup>5</sup> Hz、振幅 5 mV/s,差分脉冲伏安法(DPV)测试电压为-0.3~0.6 V、电位增量为 4 mV、振幅 50 mV、脉冲宽度 0.05 s、脉冲周期 0.5 s;采用图 2 所示自制柔性传感器性能测试系统检测样品循环力学载荷下的实时电阻信号,考察其柔性。

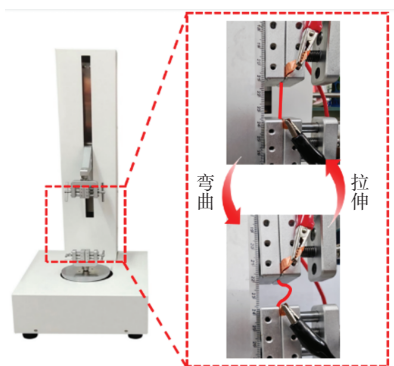


图 2 柔性传感器性能测试示意

Fig.2 Schematic diagram of performance test for flexible sensors

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面形貌表征

图 3 为 MIP/CS-PB/CF 无探针皮质醇选择电极制备过程中各试样的表面形貌特征。由图 3 可知,裸碳纤维基底表现为平滑均匀的纤维状结构,无显著颗粒或覆盖物;沉积 PB 后,电极表面形成规则且均匀的纳米颗粒层,但未浸渍 CS 导致 PB 负载不均;引入 CS 修饰层后,PB 颗粒被薄膜状物质包覆,形貌趋于平滑,局

部轻微褶皱;电聚合 OPD 后,电极表面呈现颗粒状粗糙结构,表明 MIP 层成功负载;洗脱处理使表面粗糙度增加,出现微米级孔隙;局部放大图显示洗脱后表面保持连续聚合物覆盖层,聚集颗粒与孔隙共存,表明洗脱过程调控了表面微观结构。图 3 所示形貌演变揭示了 PB 纳米颗粒负载、CS 层界面稳定化及 MIP 层可控聚合共同构建了高导电性、结构稳定性与高选择性识别能力的复合电极体系。

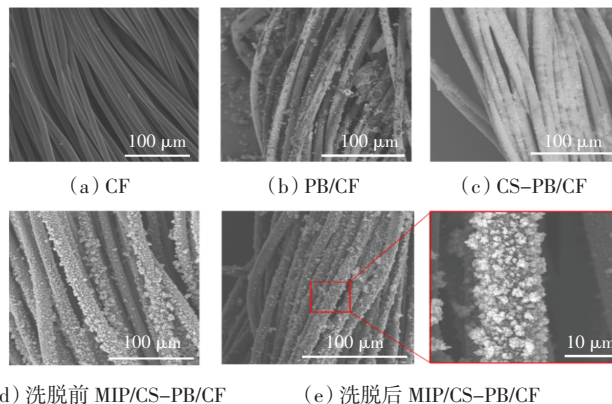


图 3 MIP/CS-PB/CF 电极制备过程中各试样的 SEM 图  
Fig.3 SEM images of various samples in fabrication process of MIP/CS-PB/CF electrode

### 2.2 傅里叶红外光谱表征 (FTIR)

图 4 为 MIP/CS-PB/CF 无探针皮质醇选择电极制备过程各阶段的 FTIR 图。

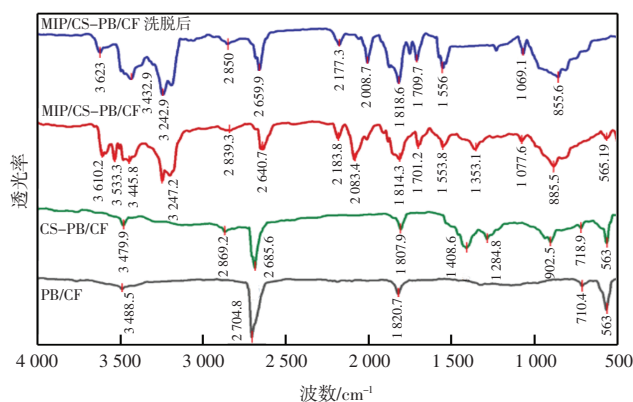


图 4 MIP/CS-PB/CF 电极的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectrum of MIP/CS-PB/CF electrode

由图 4 可知:PB/CF 光谱显示出 PB 中 Fe—C≡N—Fe 骨架的氰基振动峰(2 704.8 cm<sup>-1</sup>)和晶格水分子 O—H 峰(3 488.5 cm<sup>-1</sup>),以及 Fe—C 键的弯曲振动峰(710.4 cm<sup>-1</sup>),证实了 PB 在碳纤维表面的聚合。CS 引入后在 2 869.2、1 408.6 和 1 284.8 cm<sup>-1</sup> 处出现特征峰,证实了 CS 在 PB/CF 表面的均匀包覆。MIP/CS-PB/CF 光谱中,3 610.2~3 445.8 cm<sup>-1</sup> 范围内的峰分别归因于皮质醇羟基、聚 OPD 中 N—H 和 CS 的 O—H 振动,证

实了 OPD 单体电化学聚合形成的三维网络与模板分子的氢键作用<sup>[20]</sup>。洗脱后,皮质醇羟基峰蓝移且减弱,CS 的 O—H 峰微弱降低,氨基峰和 C=C 峰的变化反映了聚合物链构象的重组,而 C—H 面外振动峰的保留证明了聚 OPD 骨架的完整性<sup>[21]</sup>。以上结果说明,MIP 层的构建不仅实现了模板分子的洗脱,还通过 CS 层的稳定作用维持了 PB 的导电增强功能,形成了具有高选择性识别位点和高效电子传递通道的电极结构。

### 2.3 CS-PB/CF 电极的电化学行为表征

图 5 为 CF、PB/CF 及 CS-PB/CF 电极在 0.1 mol/L pH 值为 7.4 的 PBS 缓冲液中的 CV 和 EIS 表征。

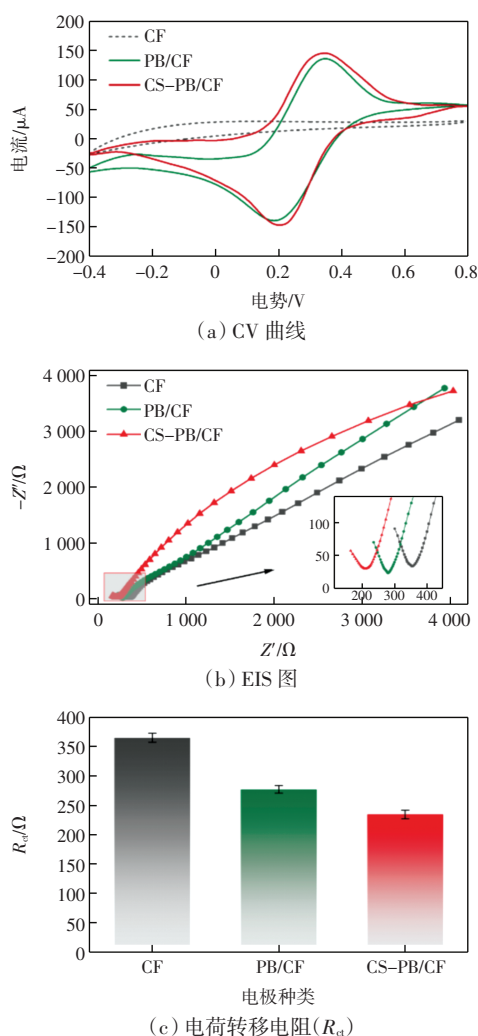


图 5 CS-PB/CF 制备过程电化学行为表征  
Fig.5 Characterization of electrochemical behavior during fabrication process of CS-PB/CF

由图 5(a)可知,原始 CF 电极 CV 曲线呈扁平状,无显著氧化还原峰,表明碳纤维基底缺乏电化学活性位点。引入 PB 后,PB/CF 电极在 0.340 V 处出现显著氧化峰,并在 0.186 V 处呈现还原峰,这归因于 PB 中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  氧化还原对的电化学可逆反应,验证了 PB 纳米颗

粒的成功负载并为电极构建了氧化还原活性层<sup>[22-23]</sup>。此外,CS 修饰的 CS-PB/CF 电极保持了 PB 的特征峰,且还原峰电流提升,电位正移至 0.202 V,表明 CS 层稳定了 PB 纳米颗粒,抑制了脱落。由图 5(b)和图 5(c)可知,CF 电极的界面电荷转移电阻  $R_{ct}$  为 365  $\Omega$ ,PB 负载后降至 277  $\Omega$ ,而 CS-PB/CF 进一步降低至 235  $\Omega$ ,这一梯度变化表明 PB 与 CS 的协同作用显著提升了电极的导电性。CS-PB/CF 电极的峰电流增加和峰电位差减小,表明 CS 修饰提高了 PB 颗粒的利用率和电极反应的可逆性。CV 和 EIS 分析结果证实了 CS-PB/CF 电极的成功制备及其界面特性提升,为分子印迹膜的无探针检测提供了理想的电化学基础。

### 2.4 CS/PB/CF 中 PB 层的运行稳定性测试

为验证 CS 作为保护层对 PB 电化学稳定性的强化作用,通过连续 90 次 CV 扫描测试了 CS-PB/CF 在 PBS 缓冲液中的长期运行稳定性。图 6 所示为 CS-PB/CF 和 PB/CF 电极的 90 次 CV 扫描曲线。

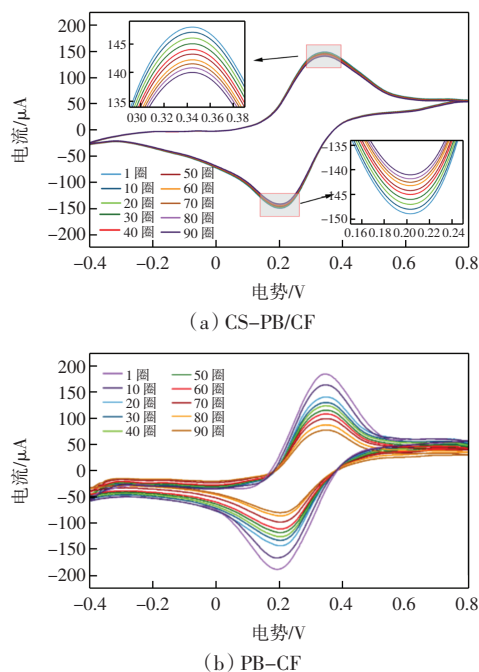


图 6 电极在 PBS 缓冲液中的 90 次 CV 扫描曲线  
Fig.6 CV profiles of electrode in PBS buffer across 90 consecutive scans

由图 6(a)可知,CS-PB/CF 电极的氧化峰电流( $I_{pa}$ )从初始的 147.96  $\mu\text{A}$  经 90 次循环后降至 140.04  $\mu\text{A}$ ,仅衰减 5.4%;还原峰电流( $I_{pc}$ )由 -148.90  $\mu\text{A}$  变化至 -140.99  $\mu\text{A}$ ,衰减幅度为 5.3%,且峰电位未发生显著偏移,表明 PB 活性物质的氧化还原反应在 CS 包覆下保持高度可逆性。作为对照,PB/CF 的 CV 测试显示(图 6(b)),电极的初始峰电流较高( $I_{pa} = 189.90 \mu\text{A}$ ),但随着圈数的增多表现出严重的性能衰减,其  $I_{pa}$  从初始

的 189.90  $\mu\text{A}$  降至第 90 圈的 78.03  $\mu\text{A}$  (衰减 58.9%),  $I_{pc}$  则从 -193.01  $\mu\text{A}$  衰减至 -80.03  $\mu\text{A}$  (衰减 58.5%), 同时伴随峰电位的偏移, 表明 PB 的持续流失和界面电荷转移受阻。而 CS-PB/CF 相对较低的初始电流 ( $I_{ps} = 147.96 \mu\text{A}$ ) 可能源于 CS 层对部分 PB 活性位点的物理覆盖, 但该覆盖层仍能保持足够的离子渗透性, 从而在长期循环中展现出更优的稳定性与耐久性。

### 2.5 MIP/CS-PB/CF 电极的传感机理分析

基于 MIP 的选择电极的制造通常涉及 3 个阶段: 电聚合、模板洗脱和检测。图 7 为 MIP/CS-PB/CF 电极传感过程示意。

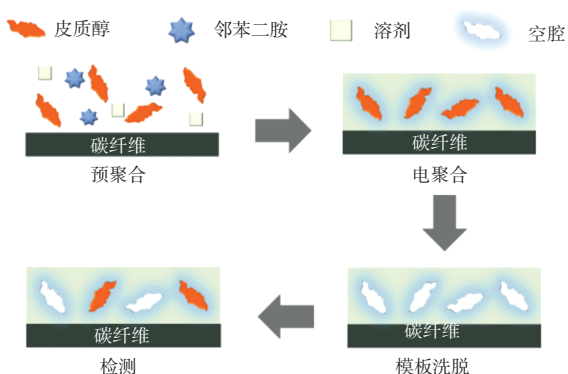


图 7 MIP/CS-PB/CF 电极传感示意

Fig.7 Schematic illustration of sensing process of MIP/CS-PB/CF electrode

在电聚合过程中, 目标分子(皮质醇)被加入到含功能单体(OPD)的溶液中, 并通过 CV 技术在碳纱线基底上沉积一层 MIP, 由于皮质醇和 OPD 的电子转移能力较差, 当碳纱线表面沉积上皮质醇-OPD 复合物后, 其导电性会显著减弱。之后, 洗脱阶段将皮质醇分子从聚合物网络中去除, 使聚合物中留下与模板分子互补的空腔结构, 这些空腔有利于增强电极的导电性。当 MIP 暴露在含有皮质醇的溶液中时, 皮质醇分子与空腔选择性结合, 导致电极的导电性再次降低。

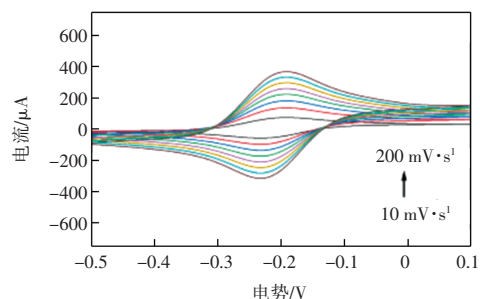
为了验证电极的响应是由目标物质的扩散主导, 而非表面吸附等过程, 以 1 mmol/L  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  和 0.1 mol/L KCl 的混合溶液为电解质, 在 -0.5~0.1 V 范围内、不同扫速下对 MIP/CF 和 MIP/CS-PB/CF 电极进行 CV 扫描, 通过峰电流与扫速的关系判断其响应控制机制。同时, 使用 Randles-Sevcik 方程(式(1))计算 MIP/CF 和 MIP/CS-PB/CF 的活性表面积<sup>[24]</sup>。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{2/3} A \sqrt{D} C \sqrt{v} \quad (1)$$

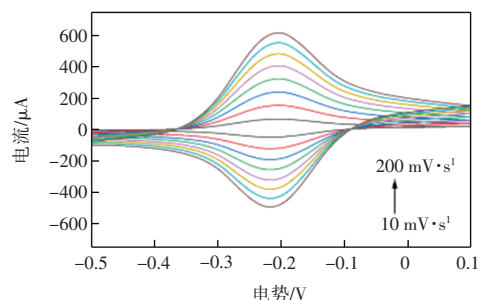
式中:  $I_p$  为氧化峰电流 (A);  $n$  为氧化还原物质的转移电子数;  $A$  为电极的活性面积 ( $\text{cm}^2$ );  $D$  为扩散系数

( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $C$  为浓度 ( $\text{mol/L}$ );  $v$  为扫速 ( $\text{V/s}$ )。在本文实验条件下,  $D = 9.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $n = 1$ ,  $C = 1 \text{mmol/L}$ <sup>[24-25]</sup>。

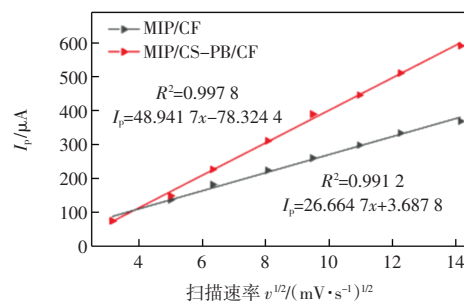
图 8 展示了 MIP/CF 和 MIP/CS-PB/CF 电极在不同扫描速率下的 CV 响应、扫描速率与峰电流的拟合关系, 以及计算得出的活性面积。



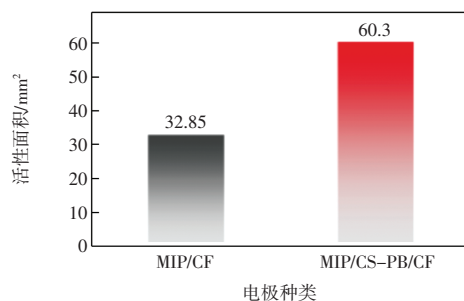
(a) MIP/CF 不同扫速下的 CV 响应



(b) MIP/CS-PB/CF 不同扫速下的 CV 响应



(c) 峰电流  $I_p$  与  $v^{1/2}$  的线性关系



(d) MIP/CF 和 MIP/CS-PB/CF 电极表面活性面积比较

图 8 电极扩散主导传感机制分析

Fig.8 Investigation of diffusion-dominated sensing mechanism in electrode system

将图 8(a) 所示 MIP/CF 扫速与  $I_p$  的关系拟合为式(2):

$$I_p = 26.6647\sqrt{v} + 3.6878 \quad (2)$$

将图 8(b)所示 MIP/CS-PB/CF 扫速与  $I_p$  的关系拟合为式(3):

$$I_p = 48.9417\sqrt{v} - 78.3244 \quad (3)$$

由图 8(c)可知,MIP/CS-PB/CF 的  $I_p$  随  $v^{1/2}$  呈高度线性关系( $R^2=0.9978$ ),其拟合斜率达  $48.94\mu\text{A}/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})^{1/2}$ ,显著高于 MIP/CF( $26.66\mu\text{A}/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})^{1/2}$ )。计算得出两者的活性表面积分别为  $60.30\text{mm}^2$  和  $32.85\text{mm}^2$ ,这一差异表明,PB/CS 层的引入不仅实现了活性面积的倍增,还增强了电极的电化学信号强度。其中 PB 提供高密度活性位点,CS 包覆抑制了 PB 颗粒脱落并促进了  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  对的扩散<sup>[11,25]</sup>。

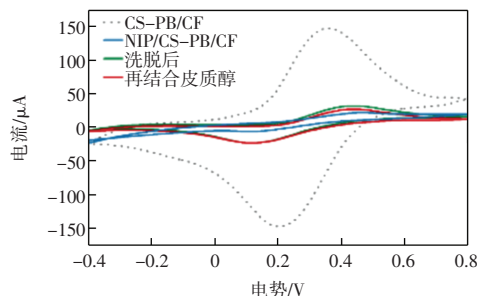
此外,2 种电极的  $I_p-v^{1/2}$  线性关系均符合扩散主导机制( $R^2 > 0.99$ ),表明信号强度( $I_p$ )与反应物的扩散速率直接相关,而扩散速率又与待测液中皮质醇的浓度呈正比,证明所构建的电极对目标分子的浓度变化具有高灵敏度。

## 2.6 MIP/CS/PB/CF 电极的电化学行为表征

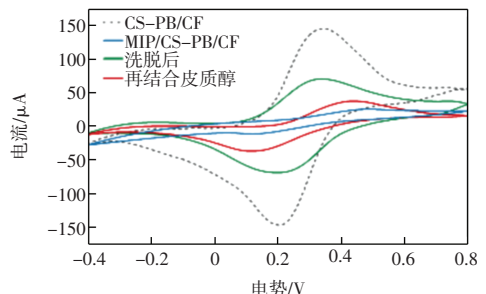
图 9 显示了 MIP/CS-PB/CF 与 NIP/CS-PB/CF 电极在修饰、洗脱及再结合  $1\mu\text{mol/L}$  皮质醇过程中的电化学响应。

由图 9 可知,原始 CS-PB/CF 电极在  $0.34\text{V}$  和  $0.19\text{V}$  处呈现显著的氧化还原峰( $I_{pa} = 146.67\mu\text{A}$ ,  $I_{pc} = -144.6\mu\text{A}$ ,  $R_{ct} = 205\Omega$ ),表明 PB 层具有高效的电子传递能力。修饰 MIP 层(OPD-皮质醇复合物)后,CV 曲线显著扁平化,氧化还原峰几乎消失, $R_{ct}$  增至  $1348\Omega$ ,这归因于非导电性印迹层对 PB 的屏蔽作用及交联网络对离子扩散的阻碍<sup>[26-27]</sup>。洗脱后,MIP 电极的氧化还原峰部分恢复( $I_{pa} = 72.33\mu\text{A}$ ,  $I_{pc} = -68.3\mu\text{A}$ ), $R_{ct}$  降至  $634\Omega$ ,表明模板分子移除形成的选择性空腔部分恢复了 PB 与电解液的接触,并为离子传输提供了通道。结合  $1\mu\text{mol/L}$  皮质醇后,氧化还原峰电流进一步下降( $I_{pa} = 40.20\mu\text{A}$ ,  $I_{pc} = -36.17\mu\text{A}$ ), $R_{ct}$  回升至  $1120\Omega$ ,证实目标分子选择性占据空腔,并通过空间位阻效应及构象变化增加电荷转移阻力<sup>[27]</sup>。而 NIP 电极在洗脱后氧化还原峰恢复微弱, $R_{ct}$  变化不显著,表明缺乏有效空腔形成,无法实现选择性识别。此外,MIP 电极洗脱后的  $R_{ct}$ ( $634\Omega$ )显著低于 NIP 洗脱后的  $R_{ct}$ ( $1214\Omega$ ),进一步验证了空腔的形成对离子传输的改善。

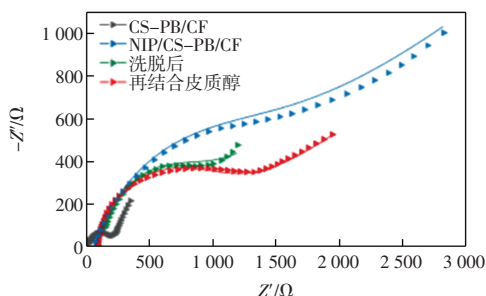
这一系列结果表明,MIP/CS-PB/CF 电极通过印迹空腔与皮质醇选择性结合,内置 CS-PB 层作为稳定氧化还原探针,实现了无需外源性探针的电信号转化。



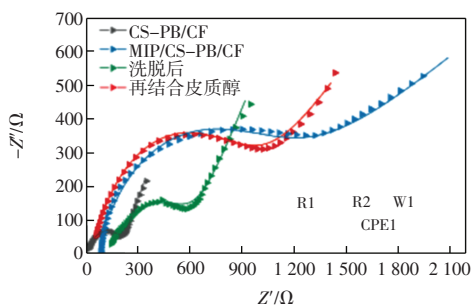
(a) NIP/CS-PB/CF 电极的 CV 过程曲线



(b) MIP/CS-PB/CF 电极的 CV 过程曲线



(c) NIP/CS-PB/CF 电极的 EIS 图



(d) MIP/CS-PB/CF 电极的 EIS 图

图 9 MIP/CS-PB/CF、NIP/CS-PB/CF 电极不同阶段的电化学性能表征

Fig.9 Characterization of electrochemical performance of MIP/CS-PB/CF and NIP/CS-PB/CF electrodes at different stages

## 2.7 MIP/CS/PB/CF 对皮质醇的定量检测

通过 DPV 响应评估 MIP/CS-PB/CF 与 NIP/CS-PB/CF 在无探针情况下对皮质醇的定量检测性能,结果分别如图 10、图 11 所示。

由图 10 可知,MIP/CS-PB/CF 电极在  $1\sim 10^5\text{nmol/L}$  浓度的皮质醇 PBS 缓冲液中, $I_p$  从  $52.1\mu\text{A}$  (空白)线

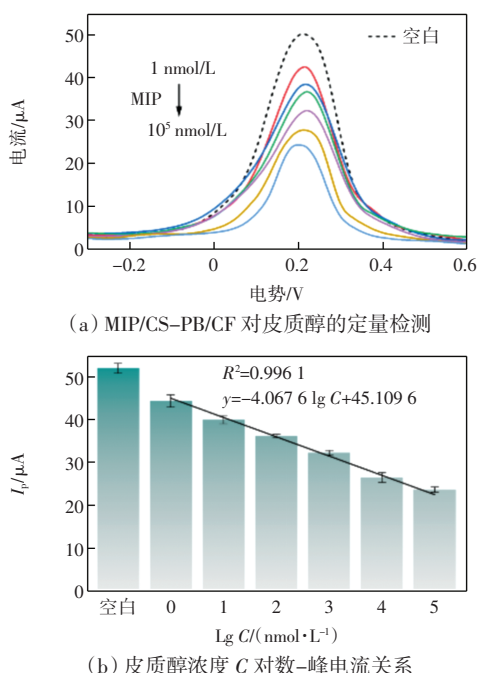


图 10 MIP/CS-PB/CF 电极对不同浓度皮质醇的定量检测

Fig.10 Quantitative detection of cortisol with different concentrations by MIP/CS-PB/CF electrode

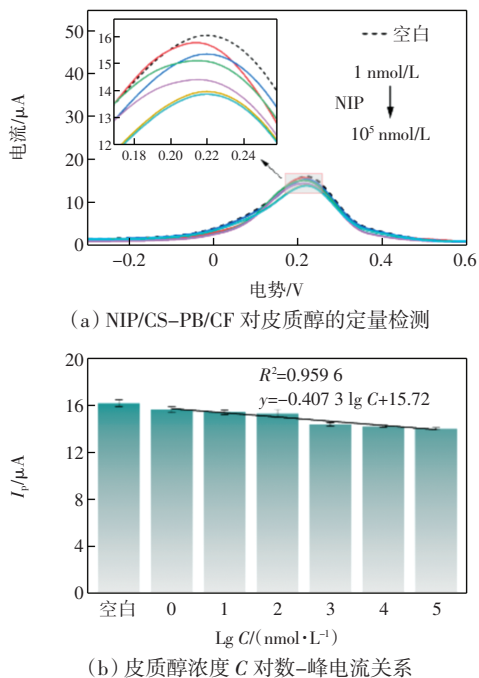


图 11 NIP/CS-PB/CF 电极对不同浓度皮质醇的定量检测

Fig.11 Quantitative detection of cortisol with different concentrations by NIP/CS-PB/CF electrode

性下降至  $23.72 \mu\text{A}$  ( $10^5 \text{ nmol/L}$ ), 其皮质醇浓度( $C$ )对数-峰电流关系符合式(4):

$$I_p = -4.0676 \lg C + 45.1096 \quad (4)$$

灵敏度为  $4.0676 \mu\text{A}/\lg(\text{nmol/L})$ , 经计算, 检测限(LOD)低至  $0.235 \text{ nmol/L}$ <sup>[21,23]</sup>。该高灵敏性源于皮质醇

与印迹空腔的选择性结合阻碍电解质扩散至 PB 活性位点, 并增加界面阻抗。峰电位随浓度增加, 从  $0.212 \text{ V}$  负移至  $0.196 \text{ V}$ , 这可能和皮质醇与 PB 的配位作用改变界面电子状态有关。

相比之下, NIP/CS-PB/CF 的 DPV 响应(图 11)电流变化微弱, 其皮质醇浓度( $C$ )对数-峰电流关系符合式(5):

$$I_p = -0.4073 \lg C + 15.72 \quad (5)$$

式(5)NIP 线性方程斜率仅为 MIP 的 10%, 表明 NIP 层缺乏印迹空腔, 无法有效调制扩散与电子转移。NIP 电极峰电位无偏移, 证实其非选择性结合未引起显著界面变化。

MIP 电极在不含氧化还原探针的测试液中的检测范围( $1 \sim 10^5 \text{ nmol/L}$ )已完全覆盖人体汗液中皮质醇的生理浓度( $22.5 \sim 390.9 \text{ nmol/L}$ )<sup>[4,28]</sup>, 这得益于 PB 作为内置氧化还原探针, 通过  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  电对将分子识别事件转化为可读信号, 而 PB 与 CS 的协同作用又保障了长期检测的可靠性。

### 2.8 MIP/CS-PB/CF 电极的选择性和抗干扰性分析

选取孕酮、脱氢表雄酮(DHEA)、雌三醇和  $\beta$ -雌二醇 4 种类固醇类似物, 以及人类汗液中常见的葡萄糖、尿素和乳酸作为干扰物质, 评估 MIP/CS-PB/CF 电极对皮质醇检测的抗干扰能力<sup>[29-30]</sup>。在  $1 \mu\text{mol/L}$  的待测物溶液中进行 DPV 测试, 结果如图 12 所示。

图 12 显示, 当电极暴露于  $1 \mu\text{mol/L}$  皮质醇时,  $I_p$  从初始的  $50.15 \mu\text{A}$  显著降至  $36.72 \mu\text{A}$  ( $\Delta I_p = 13.32 \mu\text{A}$ ), 而 4 种类固醇类似物的  $\Delta I_p$  值仅为皮质醇响应的 10.7%~35.8%, 即使对结构最接近的孕酮(同为 21 碳类固醇), 其  $\Delta I_p$  值仍不足皮质醇的 40%, 验证了印迹空腔的高选择性<sup>[30]</sup>。此外, 针对汗液中常见代谢物(葡萄糖、尿素、乳酸)的干扰测试显示, 3 种干扰物对应的电流变化幅度仅为皮质醇的 1.9%~9.9%, 表明非类固醇分子几乎无法产生电化学信号。

为进一步表征电极的选择性, 引入印迹因子(IF)和选择系数( $K$ )2 个参数, IF 和  $K$  的计算公式为:

$$\text{IF} = \frac{I_{\text{paMIP}}}{I_{\text{paNIP}}} \quad (6)$$

$$K = \frac{\text{IF}_{\text{皮质醇}}}{\text{IF}_{\text{干扰物}}} \quad (7)$$

式中:  $I_{\text{paMIP}}$  和  $I_{\text{paNIP}}$  分别为 MIP/CS-PB/CF 和 NIP/CS-PB/CF 电极对  $1 \mu\text{mol/L}$  待测物质的响应氧化峰值电流;  $\text{IF}_{\text{皮质醇}}$  和  $\text{IF}_{\text{干扰物}}$  分别为电极关于皮质醇和干扰物的印迹因子。MIP/CS-PB/CF 对皮质醇与 4 种干扰物质的 IF 和  $K$  值如表 1 所示。

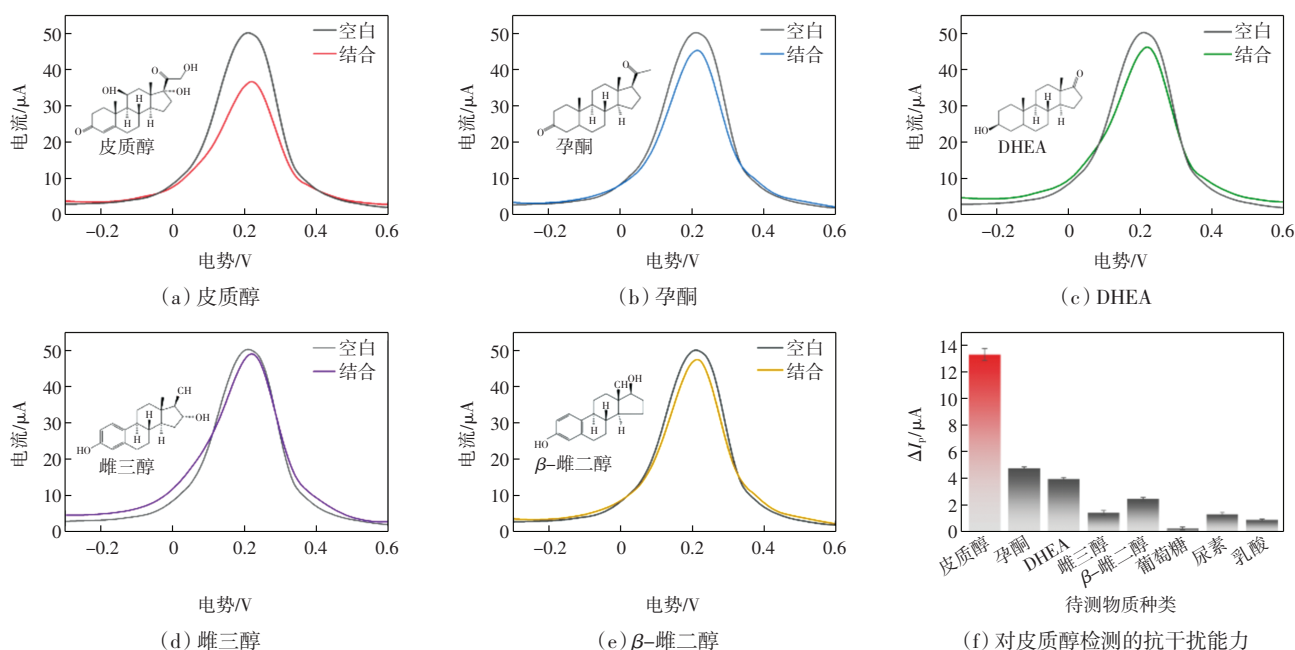


图 12 MIP/CS-PB/CF 的抗干扰测试

Fig.12 Anti-interference test of MIP/CS-PB/CF

表 1 MIP/CS-PB/CF 对不同物质的印迹因子与选择系数

Tab.1 Imprinting factor and selectivity coefficient evaluation of MIP/CS-PB/CF toward various target substances

参数	皮质醇	孕酮	DHEA	葡萄糖	尿素
IF	2.58	1.13	1.05	0.9	0.97
K	-	2.28	2.46	2.87	2.66

由表 1 可知, MIP/CS-PB/CF 电极对皮质醇的 IF 值为 2.58, 证实了 MIP 的有效印迹, 且干扰物的 IF 值均接近或小于 1, 证明印迹电极对干扰物的响应接近或低于非印迹(NIP)电极, 表明印迹空腔对目标分子具有高效选择性。K 值进一步量化了这种选择性优势, 皮质醇与孕酮、DHEA 的 K 值分别为 2.28 和 2.46, 验证了其对于类固醇类似物的区分能力, 而对葡萄糖和尿素的更高 K 值则凸显了电极的抗代谢物干扰性能。

综上, MIP/CS-PB/CF 电极在复杂基质中对皮质醇的高选择性捕获与检测能力得到验证, 为其实际应用于汗液分析提供了关键性能支撑。

## 2.9 MIP/CS/PB/CF 在人体汗液样品中的应用

为评估所制备的 MIP/CS-PB/CF 对实际人体汗液中皮质醇的定量检测性能。选取 4 名健康志愿者(2 男 2 女), 通过体表加热诱导静息状态被动出汗, 采集汗液样本。间隔 1 h 后, 志愿者进行持续 20 min 的壶铃运动, 再次采集运动后汗液样本。以所制备的 MIP/CS-PB/CF 为工作电极, 通过 DPV 对样本进行电化学检测, 利用式(4)计算测得的皮质醇浓度如图 13 所示。

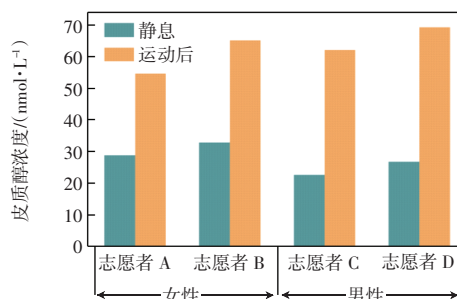


图 13 MIP/CS-PB/CF 在汗液样本中的皮质醇检测

Fig.13 Cortisol detection in sweat samples using MIP/CS-PB/CF

由图 13 可知, 静息状态下女性志愿者 A、B 的汗液皮质醇浓度分别为 28.69、32.83 nmol/L, 男性志愿者 C、D 分别为 22.62、26.76 nmol/L, 与文献报道的静息汗液皮质醇水平相符<sup>[28,31]</sup>。运动后, 所有志愿者皮质醇水平平均显著升高, 志愿者 A、B、C、D 分别增至 54.62、65.11、62.07、69.25 nmol/L, 这一变化趋势与文献报道的运动诱导皮质醇分泌增强的规律一致<sup>[31-32]</sup>。

实验进一步显示, 静息状态下男性志愿者皮质醇水平略低于女性志愿者; 同时, 男性和女性志愿者运动后平均皮质醇水平增幅分别为 167%与 94%, 男性增幅显著高于女性, 该现象与汗液皮质醇性别二态性特征的研究结论相符。且静息与运动状态间的浓度差异量级(> 25 nmol/L)远超传感器工作电极的检测限(0.23 nmol/L), 表明该传感器能够有效区分不同生理状态的浓度变化, 证明所制备纱线基传感器可以用于

实际汗液中皮质醇的检测。

### 2.10 MIP/CS-PB/CF 电极的再现性、稳定性分析

MIP/CS-PB/CF 电极的批间再现性通过 7 个独立批次电极(#1-#7)对  $1 \mu\text{mol/L}$  皮质醇的 DPV 响应进行评估,结果如图 14 所示。

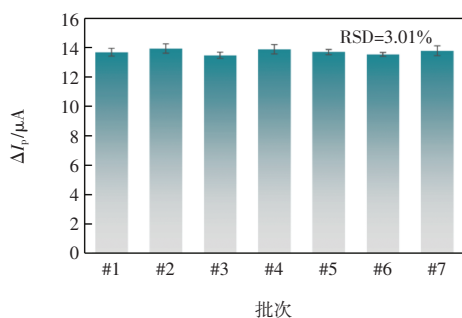


图 14 7 个批次 MIP/CS-PB/CF 对  $1 \mu\text{mol/L}$  皮质醇的 DPV 峰值电流差值柱状图

Fig.14 DPV current response variations for  $1 \mu\text{mol/L}$  cortisol across seven MIP/CS-PB/CF electrode batches

由图 14 可知,各批次电极结合皮质醇前后的 DPV 峰值电流差 ( $\Delta I_p$ ) 在  $(13.46 \pm 0.20) \mu\text{A}$  至  $(13.92 \pm 0.32) \mu\text{A}$  范围内波动,极差为  $0.46 \mu\text{A}$ ,批间重复性(RSD)为 3.01%。表明不同批次电极间的信号差异较小,重复性优良。尽管批次内部的标准偏差( $0.14 \sim 0.33 \mu\text{A}$ )略有波动,但其整体一致性较高,考虑到电极结构中引入了 CS 和 PB 两种功能组分,工艺复杂性增加下仍能维持  $\text{RSD} < 5\%$  的工业级标准,充分表明了该电极的可靠再现性<sup>[31]</sup>。

通过连续 7 d 对同一 MIP/CS-PB/CF 电极的重复传感测试,表征其长期稳定性,结果如图 15 所示。

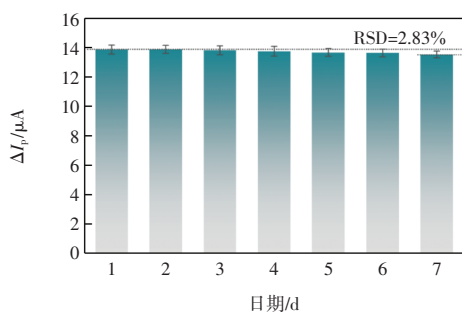


图 15 同一电极样品 7 d 的重复传感测试

Fig.15 Reproducibility of electrode performance over 7 d testing period

由图 15 可知, $\Delta I_p$  从第 1 天的  $(13.86 \pm 0.30) \mu\text{A}$  逐渐降至第 7 天的  $(13.53 \pm 0.23) \mu\text{A}$ ,整体降幅仅为 2.4%,且 7 d 内 RSD 为 2.83%。前 5 天  $\Delta I_p$  稳定维持在  $13.66 \sim 13.87 \mu\text{A}$  区间(RSD = 0.73%),第 6~7 天虽略有

下降(分别降低 1.5%和 0.9%),但最终仍保持初始值的 97.6%。这表明 CS 和 PB 复合修饰显著增强了电极的机械稳定性和环境抗干扰能力。此外,每日测试标准偏差( $0.23 \sim 0.33 \mu\text{A}$ )始终低于批次间差异,说明电极性能衰减主要由时间累积效应引起。综上,该电极在无探针条件下仍能保持长达一周的高稳定性,确保了其应用可靠性。

### 2.11 MIP/CS-PB/CF 电极的柔性分析

对所制备的 MIP/CF 和 MIP/CS-PB/CF 电极在 1 200 次弯曲往复运动中的电阻变化率进行测试,考察其柔性,结果如图 16 所示。

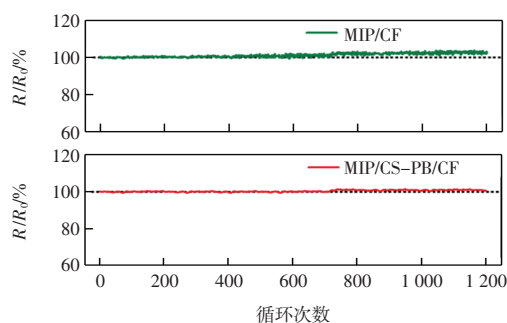


图 16 MIP/CF 和 MIP/CS-PB/CF 电极在 1 200 次弯曲往复运动中的电阻变化率

Fig.16 Resistance change rate of MIP/CF and MIP/CS-PB/CF electrodes during 1 200 bending reciprocating motions

由图 16 可知,MIP/CF 与 MIP/CS-PB/CF 电极的电阻变化率( $R/R_0$ )随循环次数表现出不同的演变趋势。MIP/CF 的曲线整体呈现更大幅度的波动,且随循环次数增加呈现渐进式上升趋势。在初始 100 次循环内,其  $R/R_0$  从 100.57%下降至 99.68%,随后在 200 次循环时回升至 100.17%,至 1 200 次循环时达到 102.55%,累计变化幅度达 2.98%。相比之下,MIP/CS-PB/CF 的曲线波动范围显著收窄,初始 100 次循环内  $R/R_0$  降幅仅 0.08%,200 次循环时稳定于 100.12%,最终 1 200 次循环时仅微增至 100.53%,累计变化幅度不足 0.6%。此外,MIP/CS-PB/CF 的  $R/R_0$  始终维持在 100%附近窄幅震荡,而 MIP/CF 的曲线则表现出明显的长期漂移特征。

这种差异来自于 MIP/CS-PB/CF 电极中 CS 膜对 PB 纳米颗粒的有效固定和界面稳定性的优化,减少了形变过程中的脱落和电荷传输路径波动,提升了结构稳定性。MIP/CS-PB/CF 电极在 1 200 次循环中的微小波动( $< 1\%$ )表明其适应日常活动中的反复形变,满足纺织基传感器对柔性器件长期可靠性的需求<sup>[15]</sup>。

### 3 结 论

本文开发了一种基于 CF 的柔性无探针皮质醇电化学传感器,通过复合功能层设计与分子印迹技术相结合,实现了对汗液中皮质醇的高灵敏、高选择性动态监测。主要结论如下:

(1) 提出了一种多级界面修饰策略,通过 PB 电沉积与 CS 真空包覆构建了稳定的 CS-PB/CF 导电基底,显著提升了电极的电荷传输效率(电荷转移电阻降低至 235  $\Omega$ )和机械稳定性;结合 OPD 分子印迹技术,所制备的 MIP/CS-PB/CF 电极实现了对皮质醇的高选择性识别,检测限低至 0.235 nmol/L,线性范围覆盖 1~10<sup>5</sup> nmol/L,完全满足人体汗液生理浓度检测需求。

(2) MIP/CS-PB/CF 电极表现出优异的抗干扰能力,对 4 种类固醇类似物及常见代谢物的选择系数均 > 2;通过实际汗液样本测试验证了电极传感的可靠性,静息状态下健康志愿者汗液皮质醇浓度为 22.62~32.83 nmol/L,运动后显著升高至 54.62~69.25 nmol/L,其静息、运动皮质醇水平及性别间差异与文献报道的汗液皮质醇分泌规律一致;此外,批间重复性 RSD 为 3.01%,7 d 内信号衰减仅 2.4%,验证了其在复杂生物环境中的可靠性。

(3) MIP/CS-PB/CF 电极在 1 200 次弯曲循环中电阻变化率小于 1%,结合 CS-PB 层的界面增强作用,有效抑制了活性层脱落,为可穿戴设备在动态形变下的长期稳定监测提供了关键技术支持。

#### 参考文献:

- [1] CUPPST R, FAUCI A S. Corticosteroid-mediated immunoregulation in man[J]. *Immunological Reviews*, 1982, 65: 133-155.
- [2] CHERIAN K, SCHATZBERG A F, KELLER J. HPA axis in psychotic major depression and schizophrenia spectrum disorders: Cortisol, clinical symptomatology, and cognition[J]. *Schizophrenia Research*, 2019, 213: 72-79.
- [3] WU J, LIU H, CHEN W W, et al. Device integration of electrochemical biosensors[J]. *Nature Reviews Bioengineering*, 2023, 1(5): 346-360.
- [4] LI Z J, LUO D, ZHANG Y Q, et al. Smart health monitoring: Review of electrochemical biosensors for cortisol monitoring[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2025, 14(11): e2404454.
- [5] KAUSHIK A, VASUDEV A, ARYA S K, et al. Recent advances in cortisol sensing technologies for point-of-care application[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 53: 499-512.
- [6] SAMSON C, KOH A. Stress monitoring and recent advancements in wearable biosensors[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, 8: 1037.
- [7] WANG T Y, XU S Y, LIU L L, et al. A highly stable voltammetric sensor for trace ofloxacin determination coupling molecularly imprinting film with AuNP and UiO-66 MOF dual-encapsulated black phosphorus nanosheets[J]. *Materials Today Chemistry*, 2025, 43: 102468.
- [8] WU J T, XIA Y H, WANG T Y, et al. Efficient voltammetric platform combining a molecularly imprinted polymer and silver-nanoparticle-decorated black phosphorus nanosheets for selective determination of Gatifloxacin[J]. *Food Chemistry: X*, 2025, 25: 102094.
- [9] LI G L, QI X M, WU J T, et al. Highly stable electrochemical sensing platform for the selective determination of pefloxacin in food samples based on a molecularly imprinted-polymer-coated gold nanoparticle/black phosphorus nanocomposite[J]. *Food Chemistry*, 2024, 436: 137753.
- [10] WU J, WANG X Y, WANG Q, et al. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): Next-generation artificial enzymes (II)[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(4): 1004-1076.
- [11] CHEN J S, WEI L, MAHMOOD A, et al. Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 585-612.
- [12] LAOCHAI T, YUKIRD J, PROMPHET N, et al. Non-invasive electrochemical immunosensor for sweat cortisol based on L-cys/AuNPs/MXene modified thread electrode[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 203: 114039.
- [13] BIAN L, SHAO W T, LIU Z R, et al. Detection of stress hormone with semiconducting single-walled carbon nanotube-based field-effect transistors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(5): 057519.
- [14] DERVISEVIC M, JARA FORNEROD M J, HARBERTS J, et al. Wearable microneedle patch for transdermal electrochemical monitoring of urea in interstitial fluid[J]. *ACS Sensors*, 2024, 9(2): 932-941.
- [15] LUO D, SUN H B, LI Q Q, et al. Flexible sweat sensors: From films to textiles[J]. *ACS Sensors*, 2023, 8(2): 465-481.
- [16] GEORGE A, KEERTHANA P, VARGHESE A. Platinum decorated phosphorous doped graphitic carbon nitride supported molecularly imprinted carbon fibre electrode as a nano-interface for the detection of butylated hydroxy anisole[J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 36: 101982.
- [17] VILLARINI N A, ROBINS N, OU Y G. Fabrication and optimization of a molecularly imprinted carbon fiber microelectrode for selective detection of met-enkephalin using fast-scan cyclic voltammetry[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(23): 29728-29736.
- [18] MADHU S, RAMASAMY S, MANICKAM P, et al. TiO<sub>2</sub> an-

- chored carbon fibers as non-invasive electrochemical sensor platform for the cortisol detection[J]. *Materials Letters*, 2022, 308: 131238.
- [19] MADHU S, ANTHUUVAN A J, RAMASAMY S, et al. ZnO nanorod integrated flexible carbon fibers for sweat cortisol detection[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(2): 499-509.
- [20] HAN J, SUN J S, HUANG J C, et al. "Off-on" signal-switchable electrochemiluminescence aptasensor based on Cu<sub>2</sub>O-ABEI-AgNPs mediated signal amplification for the detection of profenofos[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 404: 135153.
- [21] LEE M H, THOMAS J L, LIU W C, et al. A multichannel system integrating molecularly imprinted conductive polymers for ultrasensitive voltammetric determination of four steroid hormones in urine[J]. *Mikrochimica Acta*, 2019, 186(11): 695.
- [22] GOYAL A, SAKATA T. Development of a redox-label-doped molecularly imprinted polymer on  $\beta$ -cyclodextrin/reduced graphene oxide for electrochemical detection of a stress biomarker[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(37): 33491-33499.
- [23] YEASMIN S, WU B, LIU Y, et al. Nano gold-doped molecularly imprinted electrochemical sensor for rapid and ultrasensitive cortisol detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 206: 114142.
- [24] DUAN D D, LU H, LI L, et al. A molecularly imprinted electrochemical sensors based on bamboo-like carbon nanotubes loaded with nickel nanoclusters for highly selective detection of cortisol[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 175: 107231.
- [25] LIU H C, QIN W J, LI X X, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensors based on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-MXene and graphene composite modifications for ultrasensitive cortisol detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(44): 16079-16088.
- [26] MUGO S M, ALBERKANT J. Flexible molecularly imprinted electrochemical sensor for cortisol monitoring in sweat[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(8): 1825-1833.
- [27] GILLAN L, JANSSON E. Molecularly imprinted polymer on roll-to-roll printed electrodes as a single use sensor for monitoring of cortisol in sweat [J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2022, 7(2): 025014.
- [28] RUSSELL E, KOREN G, RIEDER M, et al. The detection of cortisol in human sweat: Implications for measurement of cortisol in hair[J]. *Therapeutic Drug Monitoring*, 2014, 36(1): 30-34.
- [29] RAHMATI Z, ROUSHANI M, HOSSEINI H. MOF-derived Ni-P bundle-like nanorods as high-performance substrate for design of electrochemical aptasensor toward cortisol detection[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(3): 1770-1777.
- [30] DONG Y, LIU T L, CHEN S L, et al. A "two-part" resonance circuit based detachable sweat patch for noninvasive biochemical and biophysical sensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(6): 2210136.
- [31] KLINGER-KÖNIG J, FRENZEL S, HANNEMANN A, et al. Sex differences in the association between basal serum cortisol concentrations and cortical thickness[J]. *Neurobiology of Stress*, 2021, 15: 100416.
- [32] ADEBERO T, MCKINLAY B J, THEOCHARIDIS A, et al. Salivary and serum concentrations of cortisol and testosterone at rest and in response to intense exercise in boys versus men[J]. *Pediatric Exercise Science*, 2020, 32(2): 65-72.
- [33] RAJU C M, ELPA D P, URBAN P L. Automation and computerization of (bio)sensing systems[J]. *ACS Sensors*, 2024, 9(3): 1033-1048.

#### 本文引文格式:

刘皓,李至洁,罗丹,等.碳纤维基皮质醇电化学汗液选择电极的制备与表征[J].天津工业大学学报,2025,44(3): 12-22.

LIU H, LI Z J, LUO D, et al. Fabrication and characterization of cortisol-selective electrochemical sweat sensor based on carbon fiber substrate[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(3): 12-22(in Chinese).