

2020-12-28

Novel Electrochemical Sensor Based on Integration of Nanoporous Gold with Molecularly Imprinted Polymer for Detection of Arsenic Ion(III)

Wu-wei MA

Qi-gang CHANG

Xiong-fang SHI

Yan-bin TONG

Li ZHOU

Bang-ce YE

Jian-jiang LU

See next page for additional authors

Recommended Citation

Wu-wei MA, Qi-gang CHANG, Xiong-fang SHI, Yan-bin TONG, Li ZHOU, Bang-ce YE, Jian-jiang LU, Jin-hu ZHAO. Novel Electrochemical Sensor Based on Integration of Nanoporous Gold with Molecularly Imprinted Polymer for Detection of Arsenic Ion(III)[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(6): 900-910. DOI: 10.13208/j.electrochem.191221
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss6/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Novel Electrochemical Sensor Based on Integration of Nanoporous Gold with Molecularly Imprinted Polymer for Detection of Arsenic Ion(III)

Authors

Wu-wei MA, Qi-gang CHANG, Xiong-fang SHI, Yan-bin TONG, Li ZHOU, Bang-ce YE, Jian-jiang LU, and Jin-hu ZHAO

Corresponding Author(s)

Qi-gang CHANG(qgchang@gmail.com)

DOI: 10.13208/j.electrochem.191221

Article ID:1006-3471(2020)06-0900-11

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(6): 900-910

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于纳米孔金与离子印迹聚合物结合的新型电化学传感器用于测定砷离子(III)

马武威^{1,3}, 常启刚^{1*}, 史雄芳³, 童延斌¹, 周立¹,
叶邦策^{1,2}, 鲁建江¹, 赵金虎¹

(1. 石河子大学化学化工学院/新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆 石河子 832000; 2. 华东理工大学生物反应工程重点实验室, 上海, 200237; 3. 新疆湘晟新材料科技有限公司, 新疆 哈密 839000)

摘要: 砷是一种有毒的化学元素, 尤其对环境和人体健康有害. 因此, 简单、快速和准确的砷离子(As^{3+})检测方法的开发引起了广泛的关注. 本项工作研究了基于离子印迹聚合物(MIP)和纳米多孔金(NPG)改性氧化铟锡(ITO)电极(MIP/NPG/ITO)用于检测不同水质中砷离子(As^{3+})测定的电化学传感器. 通过步骤简单、易操控、绿色环保的电沉积方法在 ITO 表面原位制备具有高导电、大比表面积、高生物相容性的 NPG. 然后通过电聚合在 NPG 表面上原位合成一层 MIP, 其中 As^{3+} 用作模板分子, 邻苯二胺用作功能单体. 通过扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对 MIP/NPG/ITO 的制备过程进行了跟踪. 采用铁氰化钾与亚铁氰化钾螯合物作为电化学探针产生信号, 采用循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)研究了 MIP/NPG/ITO 的电化学行为. 通过优化实验条件, 采用循环伏安法对 As^{3+} 进行了定量检测, 其测量 As^{3+} 的线性范围为 2.0×10^{-11} 至 $9.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测下限为 $7.1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$). 所构建传感器的检出限远低于 10 ppb, 符合世界卫生组织(WHO)和环境保护局(EPA)设定的饮用水标准. 另外, 该传感器具有制备和确定步骤简单, 重复性好, 重现性和稳定性优异的优点. 值得一提的是, 所制备的传感器已成功应用于测量景观河水、地下水、自来水和生活污水等四种水质中 As^{3+} . 可以预见, 这种简单而廉价的传感器在环境监测、食品分析和临床诊断领域具有潜在的实际应用价值.

关键词: 电化学传感器; 砷; 纳米多孔金; 分子印记聚合物.

中图分类号: O646; TP212.2

文献标识码: A

砷在自然界中以许多不同的化学形式存在, 特别是在地下水中砷的含量比较多, 砷一般都以亚砷酸盐(AsO_2^- , As^{3+})和砷酸盐(HASO_4^{2-} , As^{5+})的形式存在^[1-2]. 众所周知, 砷化合物具有强毒性, 其中砷的无机化合物比其有机代谢物毒性更大. 砷的毒性很大程度上依赖于 As^{3+} , As^{3+} 的毒性是砷酸盐的 50 倍, 因为它与人体新陈代谢中的酶反应^[3]. 文献中已报道饮用水中砷含量持续升高能够引起各种疾病, 例如皮肤、膀胱、肺癌、肝癌和肾癌^[4-5]. 世界卫生组织(World Health Organization, WHO)的饮用水中砷的最大允许污染标准为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (即 10 ppb)^[6]. 因此, 准确、快速、灵敏地检测和监测饮用水环境中 As^{3+} 非常重要. 据报道各种精确的分析方法已用于水中砷的检测, 如原子荧光光谱法、

原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法等^[7-10]. 这些方法需要昂贵的仪器、较高的操作成本和训练有素的技术人员进行测量, 不适合对大量样品进行常规的现场监测. 相反, 电化学方法由于价格低廉, 能够提供非常精确的测量和快速的分析, 因此是该领域最有前途的技术. 但传统的传感器仅只适用于检测强电活性物质, 并且存在检测窗口窄, 背景电流高等缺点^[8-11]. 而 As^{3+} 的电活性极其弱, 传统的传感器无法满足 As^{3+} 的检测, 因此急需开发一种宽检测窗口, 低背景电流适用于检测 As^{3+} 的电化学传感器.

由于电化学传感器不能将目标分析物与共存的干扰物分离, 因此不能充分保证所得结果的准确性. 因此, 用敏感试剂修饰传感器非常重要, 这

允许在复杂环境中对分析物进行特异性识别^[12]. 在多种方法中, 分子印迹技术可以产生具有特定结合位点的聚合物网络, 已成为制备对感兴趣的化学/生物物种具有预定识别能力的敏感剂的有力工具^[13]. 分子印迹聚合物, 一种用于“分子键”的人工“锁定”, 可以作为有吸引力的改性剂候选物, 通过模板分子与交联聚合物链中存在的印迹腔之间的互补, 提供预先设定和超高识别能力^[12, 14]. 作为分子印迹聚合物分支的离子印迹技术(MIP)是以阴、阳离子为模板, 通过静电、配位等作用与功能单体相互作用^[15]. 利用耦合电化学探针(例如铁氰化物/亚铁氰化物)作为信号分子, 基于 MIP 传感器可以通过记录存在或不存在分析物时探针信号的变化来量化目标分子的浓度. 值得一提的是这种分析方法与分析物本身的电化学活性无关^[16-19].

另一方面, 高灵敏度和检测能力是传感器行业中常见需求, 并且很容易理解三维(3D)多孔电极表面优于平板电极^[17]. 金属(Al, Au, Ag, Pt 等)、碳、氧化物(SnO₂)和具有纳米级材料已广泛应用于改性平面电极^[20-23]. 然而, 大多数改性方法如滴涂、物理粘附等容易脱落, 导致传感器差的稳定性和再现性^[17]. 因此, 开发一种替代的装饰方法具有重要意义. 由于电沉积方法具有可控操作、结构牢固、稳定性好等优点, 因此已成为一种独特的改性方法. 目前已有报道使用电沉积方法制备纳米多孔材料, 例如 Al、Au、Ag、Pt、Ni、Cu、NiO、CuO 等^[17, 24-28], 在这些材料中, 由于 Au 具有表面积大、重量密度小、成本低等特点, 被认为是一种优良的改性材料. 通过电沉积制备纳米多孔金(nanoporous gold, NPG)是一种具有纳米级孔结构, 内部具有三维相互贯通的纳米级尺度的孔隙和骨架, 其不仅有金属的导电性、延展性等特性, 也具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和量子隧道效应等纳米材料特有的性质^[12, 29-30].

在本文中, 通过 NPG 和 MIP 相结合制造了一种用于检测 As³⁺ 的新型电化学传感器. NPG 表现出良好的导电性和较大的表面积, 从而提高了传感器的灵敏度, 为外部 MIP 层的装饰提供了足够的加载面. 通过精心优化影响传感性能的条件, 所制备的 MIP/NPG/ITO 可对复杂生物样品中的 As³⁺ 进行高灵敏度和选择性测定.

1 实验

1.1 仪器和试剂

所有电化学测量均使用计算机控制的 CHI

760E 电化学工作站 (Chen Hua Instruments Co.) 在常规的三电极电池中进行. 使用 ITO (4 × 4 mm), NPG/ITO, MIP/NPG/ITO 或裸金电极 (GE, 直径 3 mm) 作为工作电极, 银氯化银作为参比电极和铂丝作为对电极 (直径 0.5 mm, 长 34 mm). 能量色散光谱(EDS)数据用配备有能量分散 X 射线光谱仪 (Bruker XFlash-SDD-5010, 德国) 的 15 kV 的 Nova Nano FESEM 450 获得. 所有电化学实验均在室温下进行.

氧化铟锡(ITO, 7 × 4 × 1 mm)购自深圳华南襄城科技有限公司. 氯金酸三水合物 (HAuCl₄ · 4H₂O), 吡咯, 邻苯二胺和间苯二酚均由 Sigma-Aldrich 公司提供. 通过稀释从 Acros 公司获得的高浓度标准重金属储备溶液 (1000 mg · L⁻¹) 制备所使用的重金属离子溶液, 其中包括 Hg²⁺、Cr³⁺、Cd²⁺、As³⁺、Pb²⁺ 和 Cu²⁺. 其他化学品均为分析级, 未进一步纯化. 使用 K₂HPO₄ · 3H₂O 和 KH₂PO₄ 制备磷酸盐缓冲液(PBS), 并通过加入 HCl 或 NaOH 调节 PBS 的 pH 值. 实验室所使用的稀探针溶液为含有 5.0 mmol · L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, 0.1 mol · L⁻¹ KCl 和 0.1 mol · L⁻¹ KNO₃. 将 1.0 g HAuCl₄ · 3H₂O 溶解于超纯水中制备 HAuCl₄ 原液 (10 mg · mL⁻¹), 4 °C 下避光保存. 实验用水均为超纯水 (18 MΩ · cm).

1.2 制备 NPG/ITO

在修饰之前, 依次使用甲醇, 丙酮, 超纯水进行超声处理 10 min 以清除 ITO (4 × 4 × 1 mm) 表面的污染物, 如图 1A 所示. 电化学沉积制备纳米多孔金(nanoporous gold, NPG)参考改进的 Tomimaka 方法^[29]. 简而言之, 首先在含有 10 mmol · L⁻¹ HAuCl₄ 和 10 mmol · L⁻¹ CuSO₄ 的 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中, 施加 0.15 V 的电势 1000 s 在 ITO 表面电沉积 Au-Cu 合金. 随后, 在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中施加 1.0 V 电势处理 2000 s, 进行 Cu 的脱合金, 所得电极用水洗涤并表示为 NPG/ITO. NPG/ITO 的光学制备示意图如图 1B 所示.

1.3 制备 MIPs/NPG/ITO

通过在 0.1 mol · L⁻¹ PBS (pH 7.0) 中以 1.0 mmol · L⁻¹ As³⁺ 作为模板和 4.0 mmol · L⁻¹ 邻苯二胺作为功能单体, 在 -0.2 V ~ 0.8 V 范围内进行在 NPG/ITO 表面上原位电聚合制备一层聚合物膜. 随后通过 -0.8 V ~ 0.8 V 的范围内, 在 0.1 mol · L⁻¹ HCl 中进行 CV 扫描几个循环, 直到在探针溶液中观察到明显且稳定的氧化还原峰 (含有 5.0 mmol · L⁻¹

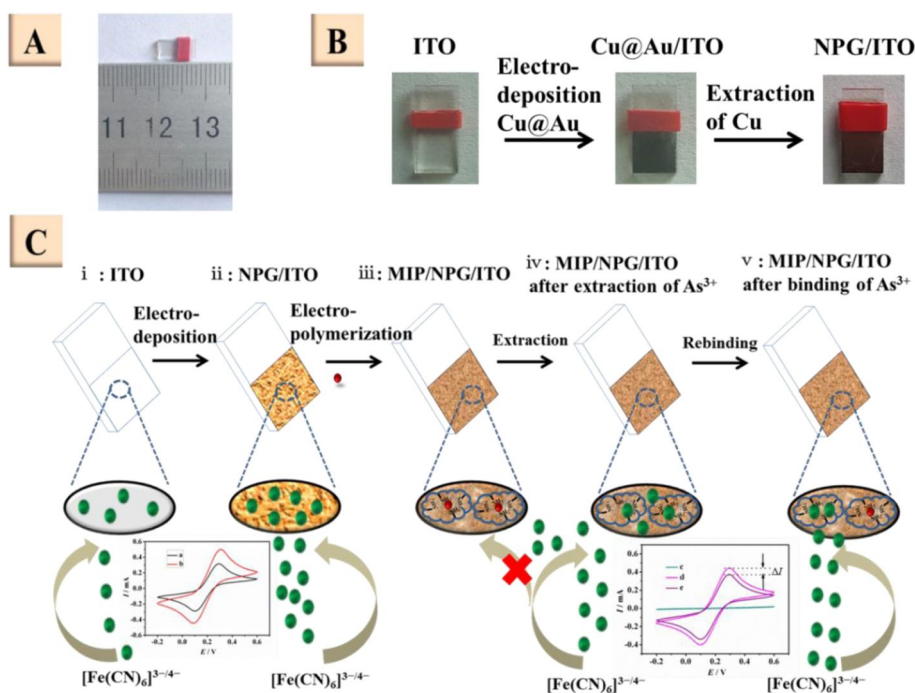


图 1 ITO 光学图(A);制备 NPG/ITO 的光学图(B);制备 MIPs/NPG/ITO 的示意图,其中: ITO(i),NPG/ITO(ii),MIP/NPG/ITO(iii),以及 MIP/NPG/ITO 洗脱(iv)和再结合(v)As³⁺(C).

Fig. 1 Optical diagram of ITO(A). Preparation of optical map of NPG/ITO (B). Schematic representation of the formation process of MIPs/NPG/ITO. ITO (i), NPG/ITO (ii), MIP/NPG/ITO (iii), and MIP/NPG/ITO extraction (iv) and binding (v) As³⁺ (C).

[Fe(CN)₆]^{3-/4-}, 0.1 mol·L⁻¹ KCl 和 0.1 mol L⁻¹ KNO₃) 从 MIP 层提取嵌入的 As³⁺, 将获得的电极定义为 MIPs/NPG/ITO. 制备 MIPs/NPG/ITO 的示意图如图 1C 所示. 为了比较, 除了在吡咯电聚合过程中加入 As³⁺ 外, 采用相同的方法制备了用非离子印迹聚合物(NIP)改性的电极, 称为 NIPs/NPG/ITO.

1.4 电化学测量

在探针溶液中, 在 -0.2 V ~ 0.6 V 的范围内以 100 mV·s⁻¹ 的扫描速率通过 CV 测试来研究不同电极的电化学行为. 追踪 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 的峰值电流值, 探究不同改性对 ITO 传感器性能的影响, 评价改性传感器对 As³⁺ 或其他物质的结合能力. 首先将 MIPs/NPG/ITO 在 As³⁺ 标准溶液中孵育 10 min, 然后用水轻柔地清洗电极并记录其在探针溶液中的电流响应. 计算与 As³⁺ 结合前后的氧化峰电流改变量(ΔI), 分析不同电极的感应性能, 并建立实际样品测定的校准曲线. 每次分析后, 进行再生步骤, 通过 CV 扫描在 0.1 mol·L⁻¹ HCl 中在 -0.8 ~ 0.8 V 的范围内提取电极表面上的 As³⁺, 直到峰值电流达到稳定状态. 电化学阻抗谱(EIS)实验在 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 溶液中, 0.01 Hz ~ 100 kHz 的频率范围内进行. 所

有实验均在室温下重复 3 次.

2 实验结果与讨论

2.1 传感器的形貌表征及元素分析

通过 SEM 和 EDS 表征电极表面改性材料的形态和元素组成. 图 2A 显示清洗后的 ITO 表面光滑. 与光滑的 ITO 相比, 电沉积后在 ITO 表面形成的 NPG 具有海绵状结构(图 2B), 其韧带宽度大约为 50 ~ 70 nm. EDS 数据证实 ITO 上成功形成 NPG, 因为在 NPG/ITO 的元素组成有大量的 Au 元素的存在(图 2C). 此外, NPG/ITO 在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中通过 CV 测定结果如图 2D 所示, 在 0.88 V 附近出现 Au 的氧化峰, 这进一步证明 Au 成功修饰在电极表面. 在 As³⁺ 存在下与功能单体通过电聚合进一步改性 NPG/ITO 后, NPG 海绵状结构没有变化, 只有韧带宽度增加到大约 80 ~ 100 nm(图 2E), 表明在 NPG 表面成功制备离子印迹聚合物. 从 EDS 光谱可以观察到 As 信号出现(图 2F). 这些数据可能表明 MIP 薄膜成功修饰到 NPG/ITO 表面. 从聚合物中提取 As³⁺ 后, 图 2G 中显示 MIP/NPG/ITO 表面显示不光滑(图 2G), 这可归因于在洗脱过程中聚合物的结构有所转变所致.

致的. 而 MIP/NPG/ITO 的 EDS 中的 As 信号 (图 2H) 减少, 表明 As^{3+} 成功地从 MIP/NPG/ITO 中除去. 用于制备 MIP/NPG/ITO 的电聚合过程的典型 CV 示于图 2I, 电流强度随着连续循环扫描而降低, 表明在电极上形成非导电膜.

2.2 传感器的电化学性能表征

为了比较所提出的电极与常用商用电极的电化学性能, 在探针溶液中进行 CV 和 EIS 测量. 首先通过 CV 监测每个改性步骤的电化学行为. 如图 3A 所示, 在保持面积基本相同的情况下, 裸 ITO (表面积为 0.16 cm^2 , 曲线 b) 的电化学信号比裸 GE (表面积为 0.126 cm^2 , 曲线 a) 的电化学信号大几倍, 表明 ITO 较高的导电率和表面积. 在 NPG 沉积后 (曲线 c), 由于其电活性表面积增大, 氧化还原峰电流显著增加, 这意味着传感器的性能得到有效改善. 电聚合后, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的氧化还原

峰明显消失, 表明 NPG/ITO 用非导电 MIP 薄膜密集装饰 (曲线 d). 产生此现象的原因可以解释为: MIP 膜是在电极表面上聚合完成后形成的一层非常致密不导电的绝缘膜, 活性探针无法达到电极表面产生电信号, 所以氧化还原峰消失. 随后通过 CV 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中破坏聚合物骨架和模板之间的非共价相互作用以提取模板分子, 并且所产生的压印腔为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 提供了进入电极表面的隧道, 导致峰值电流重新出现 (曲线 e). 当 MIP/NPG/ITO 浸入含有 As^{3+} 的待测溶液中进行孵育时 (曲线 f), 这些空腔在尺寸, 形状和功能上与 As^{3+} 互补, As^{3+} 进而占据到印迹腔中而阻碍电极表面的电子转移, 从而使得氧化还原峰电流降低.

还对不同电极进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试以验证 MIP/NPG/ITO 的每个修饰过程 (图 3B). 阻抗谱对应于有限的电子转移过程的高频半圆部分和

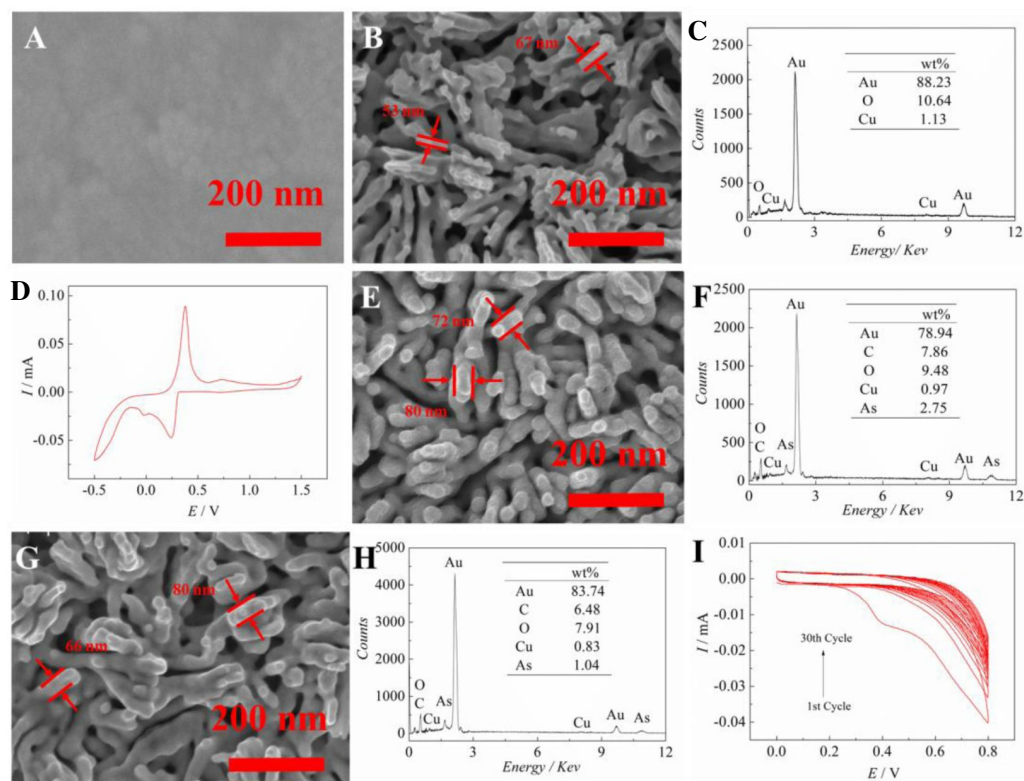


图 2 裸 ITO (A), NPG/ITO (B), MIP/NPG/ITO 提取 As^{3+} 之前 (E) 和之后 (G) 的 SEM 图. NPG/ITO (C), MIP/NPG/ITO 在提取 As^{3+} 之前 (F) 和之后 (H) 的 EDS 光谱图. NPG/ITO 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安图 (D). 在含有 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ As}^{3+}$ 和 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二胺的混合溶液中 NPG/ITO 的电化学聚合的循环伏安图 (I).

Fig. 2 SEM images of bare ITO (A), NPG/ITO (B), MIP/NPG/ITO before (E) and after (G) extraction of As^{3+} . EDS spectra of NPG/ITO (C), MIP/NPG/ITO before (F) and after (H) extraction of As^{3+} . Cyclic voltammograms of NPG/ITO in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution (D). Cyclic voltammograms for the electrochemical polymerization of NPG/ITO in a mixed solution containing $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ As}^{3+}$ and $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ o-phenylenediamine}$ (I).

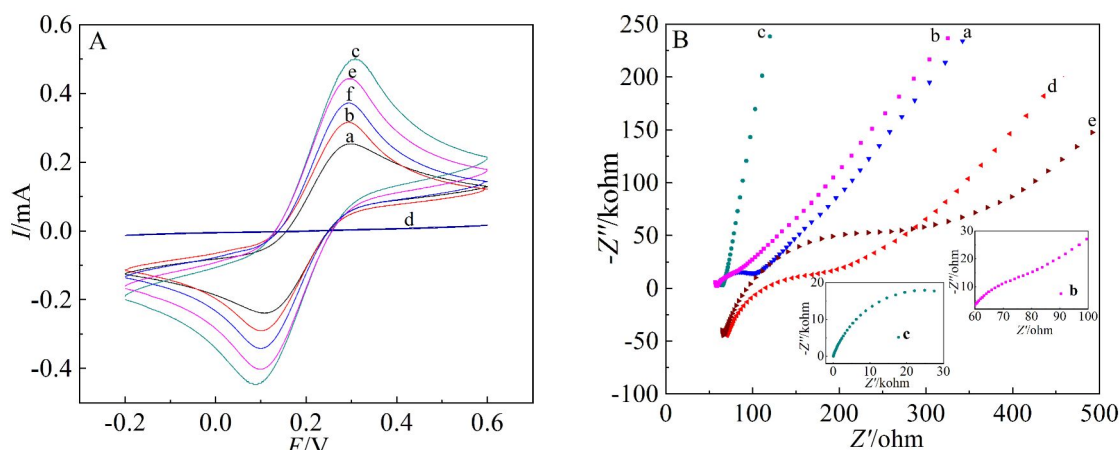


图 3 图 3 在含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液中不同电极的 (A) CV 图 (电位范围从 -0.2 到 0.6 V , 扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 和 (B) EIS 图 (频率从 0.01 Hz 到 100 kHz)。

Fig. 3 Different electrodes (A) CV (potential ranged from -0.2 to 0.6 V , scan rate was $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) and (B) EIS (Frequency from 0.01 Hz to 100 kHz) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ solution containing $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

对应于扩散控制过程的低频线性部分组成。通过 Z-view 软件拟合 EIS Nyquist 图中的半圆直径, 以计算电极的电子转移电阻 (R_{ct})。如图 3B 所示, 获得裸 ITO 处的小半圆 (曲线 a), 阻抗为 163.7Ω 。电沉积 NPG 后, R_{ct} 明显降低 ($R_{ct} = 82.1 \Omega$), 这归因于纳米金形成高电子传导通路 (曲线 b)。通过 MIP 覆盖 NPG/ITO 表面时, R_{ct} 值显著增加至 2743Ω (曲线 c), 这主要由于致密的绝缘 MIP 膜阻碍了电极表面的电子传递, 使传感器电阻值显著增大。然后在提取模板分子之后恢复电极的电导率并且电阻值回到 474.63Ω (曲线 d), 表明成功形成了印迹腔进而传感器的电阻值大幅度降低。此外, 在 As^{3+}

溶液中孵育 MIP/NPG/ITO 后 (曲线 e), 传感器电阻值增大到 672.59Ω , 这可归因于 As^{3+} 重新占据了传感器表面一些印迹孔穴, 抑制了探针离子到达电极表面, 从而导致传感器电阻值增大。EIS 数据与 CV 数据非常一致。

2.3 传感器检测原理分析

图 4A 显示出具有高电活性离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在电极表面发生的电化学反应机理, 而 As^{3+} 具有弱电活性, 其在电极表面的直接反应对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的电信号的影响可以被忽略^[31]。MIP 膜中的印记空腔可以比喻成“门”, 当 As^{3+} 占据在 MIP 上的印迹位点时, As^{3+} 堵上 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 通往电极表面的通

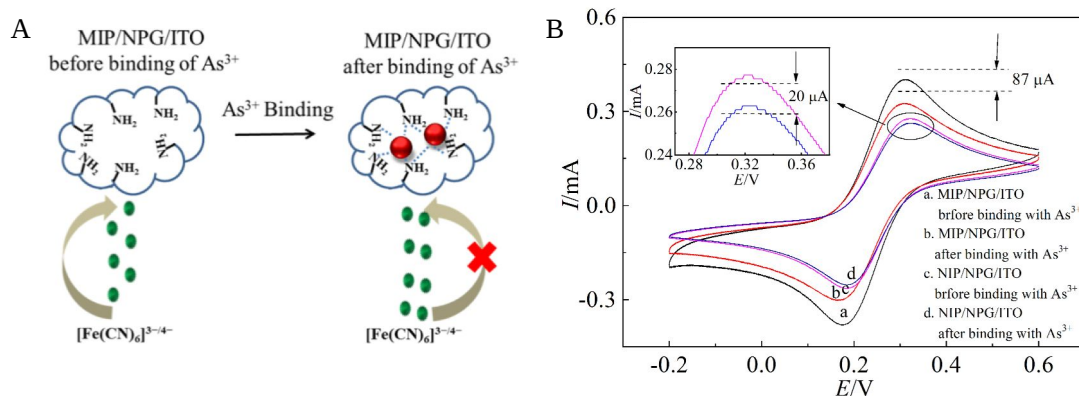
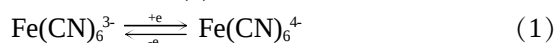


图 4 (A) 检测原理图; (B) 在与 As^{3+} 结合之前和之后 MIP/NPG/ITO 和 NIP/NPG/ITO 的循环伏安图。

Fig. 4 (A) Detection schematic diagram. (B) Cyclic voltammograms of MIP/NPG/ITO and NIP/NPG/ITO before and after binding with As^{3+} .

道, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ 在电极表面直接氧化还原的面积减少, 因此, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ 的氧化还原峰值电流降低, 其反应方程如公式(1)所示^[32].



当 As^{3+} 占据的位点越多, 比较大的电流差值被观察到. 因此, 离子印迹技术就是以峰电流差值和结合在 MIP 膜中的 As^{3+} 的浓度之间建立相关性. 而 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 之间的反应式可通过氧化峰或者还原峰电流差值 (ΔI) 来计算结合在电极表面 As^{3+} 的含量, 进一步通过电极表面 As^{3+} 的含量来表征传感器的性能, ΔI 计算方法如下方程下所示. 探针结合前 I 和探针结合后 I 是来自于结合 MNZ 前后的电极在探针溶液中发生的氧化还原反应^[32].

$$\Delta I = |I_{\text{结合后}} - I_{\text{结合前}}| \quad (2)$$

关于传感器结合量的考察如下, 首先通过测量相同浓度的模板分子来研究不同电极的结合能力. 在与模板结合之前和之后, MIP/NPG/ITO 和 NIP/NPG/ITO 在探针溶液中的伏安响应如图 4B 所示. 可以观察到 MIP/NPG/ITO ($87 \mu\text{A}$) 的响应远高于 NIP/NPG/ITO ($20 \mu\text{A}$), 说明了 MIP 膜的重要作用.

2.4 优化制备 MIP/NPG/ITO 的实验条件

2.4.1 优化聚合溶液的 pH 值

本研究中, 以间苯二酚、邻氨基苯酚、邻苯二胺和多巴胺作为候选功能单体参与合成 As^{3+} 印迹的 MIP. 在电聚合过程中, 首先在模板与单体的摩尔比(T:M)为 1:4, 孵育时间为 10 min 的条件下优化 pH 值. 聚合和提取 As^{3+} 后, 用不同 MIP 膜修饰的电极检测相同浓度的 As^{3+} ($1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 并且

在结合 As^{3+} 之前和之后它们的还原峰电流偏移 (ΔI) 用于评估个体响应水平. 如图 5A 所示, 邻氨基苯酚、多巴胺、间苯二酚、吡咯和邻苯二胺的最适 pH 分别为 7.5、6.5、7.5、7.0 和 7.0.

2.4.2 模板与单体摩尔比的优化

已知模板与单体的比例对 MIP 框架中的印迹空腔的量具有显著影响, 进一步实验条件优化, 获得制备传感器的重新绑定和识别能力. 因此, T:M 在各自的最佳 pH 值下针对每种单体进行优化. 图 5B 表明含有邻苯二胺作为单体的 MIP/NPG/ITO 在 T:M 为 1:4 且 pH 值为 7.0 时对 As^{3+} 的响应最大. 因此后续实验条件以邻苯二胺为功能单体并且功能单体与模板分子的比例为 1:4, pH = 7.0. 本文所制备离子印迹聚合物中 As^{3+} 的洗脱和重结合的原理示意图如图 1C 所示. MIP 传感器的特异性识别能力主要源于功能单体和模板分子之间的氢键或疏水相互作用或范德华力等典型非共价相互作用^[31]. 而本文所构建传感器中最有可能的相互作用力主要源于聚合物中的氨基与 As^{3+} 之间形成的范德华力以及 N-H 键的非极性键与 As^{3+} 之间形成的静电吸附.

2.5 扫描速率的影响

用 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ 作为氧化还原探针, 通过 CV 研究了扫描速率对 MIP/NPG/ITO 的影响并显示在图 6A 中. 扫描速率从 10 到 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 阳极和阴极峰值电流均与扫描速率的平方根成正比 (阳极和阴极峰的相关系数分别为 0.9954 和 0.9903) (图 6B), 这揭示了 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ 在 MIP/NPG/ITO 表面的电化学氧化还原反应是一个典型的扩散控制过程. 线性方程如下:

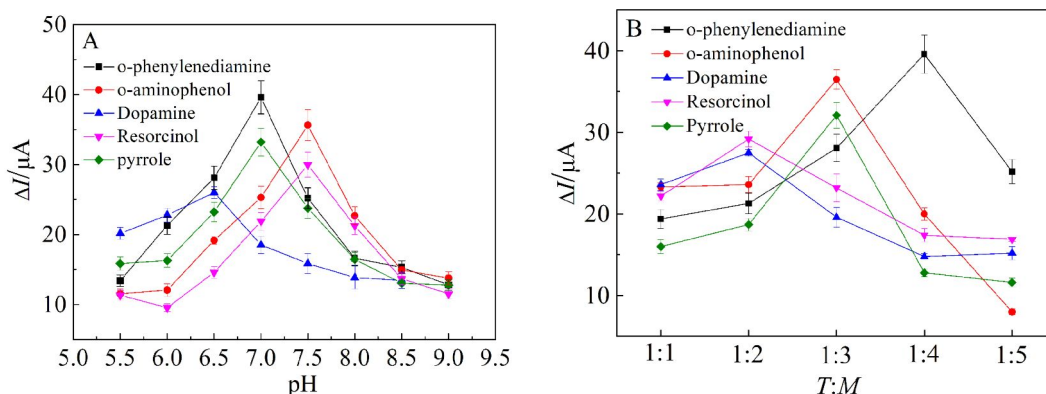


图 5 (A) 优化聚合液 pH 值, (B) 优化模板与单体的最佳摩尔比.

Fig. 5 (A) Optimization of pH of polymerization solution. (B) Optimize the optimal molar ratio of template to monomer.

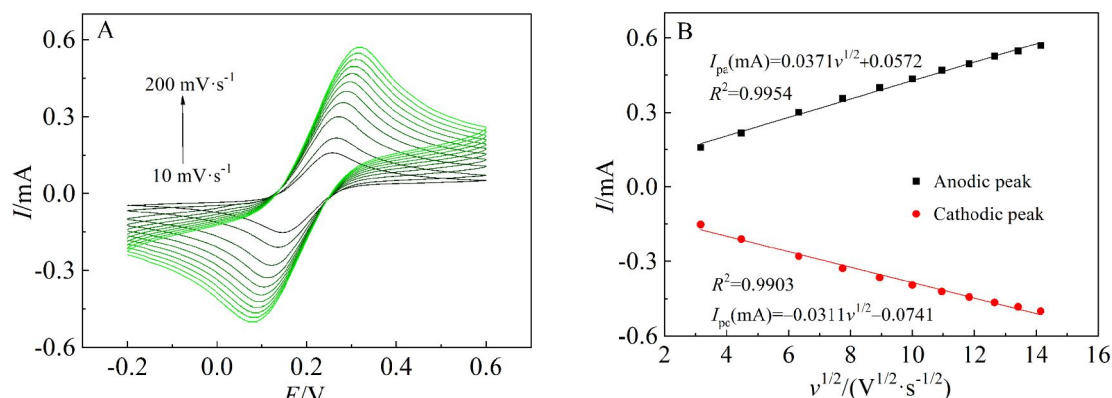


图 6 (A)MIP/NPG/ITO 的循环伏安图,扫描速率为 10 至 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (B) 阳极和阴极峰值电流与扫描速率图的平方根的关系图.

Fig. 6 (A) Cyclic voltammograms of MIP/NPG/ITO at the scan rate from 10 to 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (B) The anodic and cathodic peak currents versus square-root of scan rate plot.

$$I_{pa}(\mu\text{A}) = 0.0371 + 0.0572v^{1/2} \quad (R^2 = 0.9954)$$

$$I_{pc}(\mu\text{A}) = -0.0311 - 0.0741v^{1/2} \quad (R^2 = 0.9903)$$

2.6 校准曲线和检测限

在最佳条件下,通过 CV 研究了 As^{3+} 浓度与使用所制备的 MIP/NPG/ITO 传感器的电流响应之间的关系如图 7A 所示. 图 7B 示出了峰电流改变量(ΔI)与 As^{3+} 浓度的对数($\lg C$)成正比,相应的线性回归方程是 $\Delta I(\mu\text{A}) = 0.1651\lg C + 0.0254$ ($R^2 = 0.9954$),检测范围为 2.0×10^{-11} 至 $9.0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,检测下限为 $7.1 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$).

2.7 MIP/NPG/ITO 的选择性、重复性和稳定性

通过测试 As^{3+} 及其他重金属离子(包括 Hg^{2+} 、

Cr^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+}) 来研究 MIP/NPG/ITO 的选择性. 从图 8A 可以看出, MIP/NPG/ITO 对 As^{3+} 的响应远高于相同浓度的重金属离子,而 MIP/NPG/ITO 在检测所有分析物时具有明显的电流差异. T 检验进一步证实了传感器对不同重金属离子和 As^{3+} 结果的显著差异,显著性水平为 0.01. 这些结果证实了 MIP 薄膜的重要性, MIP 薄膜基于模板和印迹位点在尺寸、形状和功能上的互补而发挥作用. 具体而言: As^{3+} 印迹聚合物骨架中形成的印迹孔穴在空间立体结构上可与 As^{3+} 发生特异性匹配,但是对其他物质没有识别能力. 另一方面,由于缺乏印迹效应, NIP 只能对不同物质产生非特异性结合. 为了进一步研究传感器的特异性,用含有 As^{3+} 和各

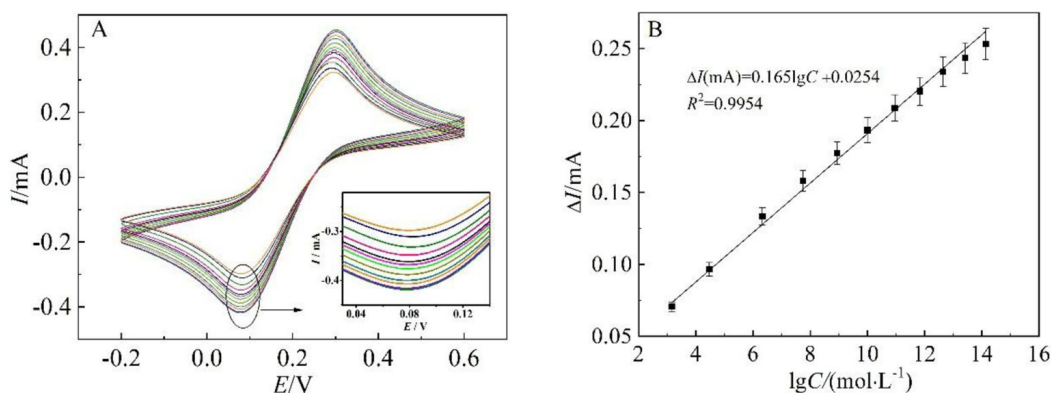


图 7 (A)MIP/NPG/ITO 检测不同浓度 As^{3+} 标准溶液的循环伏安曲线图. (B) 氧化峰电流变化(ΔI)与 As^{3+} 浓度($\lg C$)的对数拟合的校正曲线.

Fig. 7 (A) Cyclic voltammetry of different concentrations of As^{3+} standard solution detected by MIP/NPG/ITO. (B) Calibration curve of logarithmic fitting of oxidation peak current change (ΔI) and As^{3+} concentration ($\lg C$).

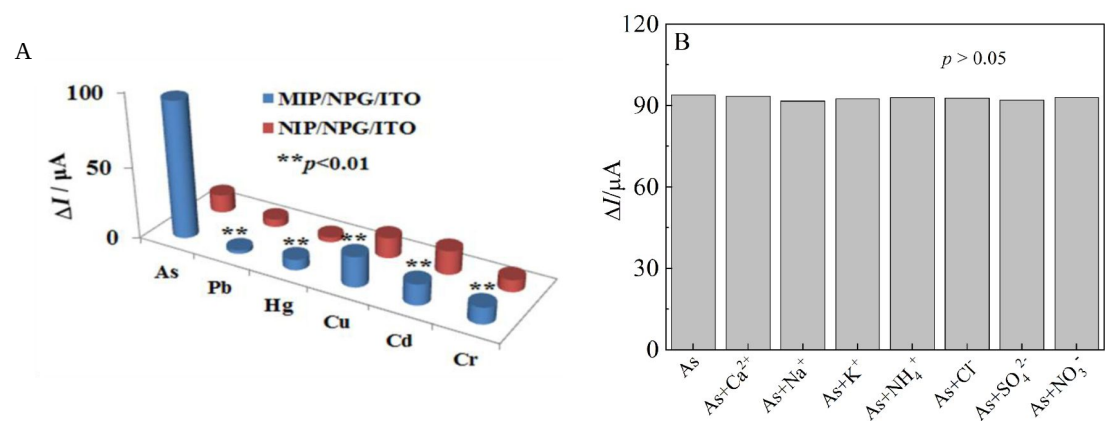


图 8 (A)MIP/NPG/ITO 和 NIP/NPG/ITO 对相同浓度 As^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 的电流响应. (B)通过使用 MIP/NPG/ITO,存在和不存在 10 倍干扰离子的情况下对 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} As^{3+}$ 的电流响应.

Fig. 8 (A) Current response of MIP/NPG/ITO and NIP/NPG/ITO to the same concentrations of As^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} . (B) Current responses towards $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} As^{3+}$ in the presence and absence of 10-fold interferences by using MIP/NPG/ITO.

种干扰离子(Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 NH_4^{+} 、 K^{+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 和 NO_3^{-} 作为实际样品中的主要干扰物)的混合物. 这些离子的浓度比 As^{3+} 高 10 倍. 与单独的 As^{3+} 相比, 混合物的响应为 98.6%. 进一步通过 T 检验证实存在和

不存在干扰物质情况下, 传感器检测 As^{3+} 无显著性差异,其显著水平大于 0.05(图 8B),这意味着所制备的传感器具有良好的抗干扰性. 通过用同一支 MIP/NPG/ITO 测定三种不同浓度 As^{3+} 溶液($2 \times$

表 1 传感器对数份实际样品中 As^{3+} 的检测结果($n=3$).
Tab. 1 Determination of As^{3+} in several real samples by the proposed method ($n=3$).

Sample	Added $a/(\mu g \cdot L^{-1})$	Total found $/(\mu g \cdot L^{-1})^a$	Recovery/%
Landscape river water	-	7.92 ± 0.22	-
	10	17.87 ± 0.06	99.36
	20	28.19 ± 0.13	103.41
	30	37.23 ± 0.15	91.29
Groundwater	-	8.67 ± 0.14	-
	10	18.96 ± 0.07	103.34
	20	27.98 ± 0.12	92.04
	30	39.47 ± 0.04	109.23
Tap Water	-	4.87 ± 0.09	-
	10	14.98 ± 0.03	102.26
	20	24.39 ± 0.05	90.14
	30	35.31 ± 0.16	109.03
Domestic sewage	-	6.27 ± 0.18	-
	10	15.62 ± 0.27	89.63
	20	26.78 ± 0.04	108.13
	30	36.24 ± 0.12	99.52

a Mean value $\pm$ S.D.

10^{-7} 、 4×10^{-8} 和 $6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 连续 5 次进行重复性测试. 相对标准偏差(RSD)小于 1.47%, 这意味着 MIP/NPG/ITO 具有良好的重复性. 为了探索传感器的稳定性, 将所有传感器在室温下储存在干燥空气条件下. 通过使用同一支 MIP/NPG/ITO, 每天都记录其电流响应, 持续 30 天重复分析 As^{3+} ($1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), RSD 为 2.36%, 表明所制备的传感器作为 As^{3+} 检测器具有良好的稳定性.

2.8 实际样品检测

为了探索所构建混合平台用于实际样品检测的可行性, 将所构建混合平台用来检测四种样品中的 As^{3+} . 这四种样品分别是景观河水(来自本城市景观水)、地下水(来自本城市周围农用井水)、自来水和生活污水(均来自作者实验室). 在最佳实验条件下, 所构建传感器对这四种样品中 As^{3+} 进行了标准加入法测定. 测定结果如表 1 所示, 该传感器的回收率在 90.14% ~ 109.23% 范围内, 其标准偏差为 2.48%, 这意味着所构建的传感器成功用于实际样品的测定. 根据国家水质标准, 自来水样中砷的含量小于城市供水中砷的极限值 ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[33], 而检测的这四种水质中砷的含量均小于 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 则进一步证明本文所检测的四种水质中砷含量均符合国家标准.

3 结 论

在这项工作中, 基于 MIPs 和 NPG 构建了一种新型电化学传感器, 用于高选择性和灵敏的 As^{3+} 检测. 优异的灵敏度可能源于 NPG 独特的多孔结构, 它扩大了电极表面积并加速了电化学反应过程的电子传输. 此外, 应该强调 As^{3+} 在 NPG 上的成功形成具有高度识别的印记空穴. 所产生的聚合物膜提供了许多特异性结合腔, 其与模板分子 As^{3+} 在空间位置和化学键结合具有互补作用, 因此保证了所制备的传感器具有良好的选择性. “门”效应的应用对于用电化学方法检测弱电活性或者无电活性离子如 As^{3+} 具有重要意义. 最重要的是, 开发的复合传感器可能是成为一种非常有前途的应用分析工具.

参考文献(References):

[1] Majid E, Hrapovic S, Liu Y, et al. Electrochemical determination of arsenite using a gold nanoparticle modified glassy carbon electrode and flow analysis[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(3): 762-769.

[2] Wang J(王晶). Development and application of a novel ion-imprinted electrochemical sensor[D]. Jishou University(吉首大学), 2017.

[3] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review[J]. Talanta, 2002, 58(1): 230-235.

[4] Salimi A, Marnkhezri H, Halla R, et al. Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles[J]. Sensors & Actuators B - Chemical, 2008, 129(1): 246-254.

[5] Chakraborti D, Rahman M M, Paul K, et al. Arsenic calamity in the Indian subcontinent: What lessons have been learned[J]. Talanta, 2002, 58(1): 13-22.

[6] Yang M, Chen X, Liu J H, et al. Enhanced anti-interference on electrochemical detection of arsenite with nanoporous gold in mild condition[J]. Sensors and Actuators B - Chemical, 2016, 234: 404-411.

[7] Welna M, Szymczycha-Madeja A, Pohl P. Improvement of determination of trace amounts of arsenic and selenium in slim coffee products by HG-ICP-OES[J]. Food Analytical Methods, 2014, 7(5): 1016-1023.

[8] Male K B, Sabahudin H, Santini J M, et al. Biosensor for arsenite using arsenite oxidase and multiwalled carbon nanotube modified electrodes[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(20): 7831-7837.

[9] Pereira F J, Vázquez M D, Debán L, et al. Spectrometric characterisation of the solid complexes formed in the interaction of cysteine with As(III), Th(IV) and Zr(IV)[J]. Polyhedron, 2014, 76(8): 71-80.

[10] Ni Z, Na F, Fang Z T, et al. Simultaneous multi-channel hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, bismuth, tellurium and selenium in tea leaves[J]. Food Chemistry, 2011, 124(3): 1185-1188.

[11] Yang M, Chen X, Jiang T J, et al. Electrochemical detection of trace arsenic(III) by nanocomposite of nanorod-like $\alpha\text{-MnO}_2$ decorated with ~5 nm Au nanoparticles: Considering the change of arsenic speciation[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(19): 9720-9728.

[12] Wang D Y, Wang J, Zhang J J, et al. Novel electrochemical sensing platform based on integration of molecularly imprinted polymer with Au@Ag hollow nanoshell for determination of resveratrol[J]. Talanta, 2019, 196: 479-485.

[13] Song Z(宋卓), Feng L(冯流), Zhang T Y(张添俞). Preparation and performance evaluation of arsenic ion imprinted polymer[J]. Techniques and Equipment for Environmental Protection, 2014, 5: 2141-2145.

[14] Li Y C, Liu J, Liu M H, et al. Fabrication of ultra-sensitive and selective dopamine electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified graphene@

- carbon nanotube foam[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 64: 42-45.
- [15] Xu L J(徐丽娟), Li J S(李锦书), Lu X Q(卢小泉), et al. Development and application of molecularly imprinted copper ion voltammetry sensor[J]. *Chemical Research and Application(化学研究与应用)*, 2013, 25(10): 1351-1356.
- [16] Li Y C, Song H, Zhang L, et al. Supportless electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified nanoporous microrod for determination of dopamine at trace level[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 78: 308-314.
- [17] Li Y C, Liu Y, Yang Y, et al. Novel electrochemical sensing platform based on a molecularly imprinted polymer decorated 3D nanoporous nickel skeleton for ultrasensitive and selective determination of metronidazole[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(28): 15474-15480.
- [18] Zhang J J, Liu J, Zhang Y, et al. Voltammetric lidocaine sensor by using a glassy carbon electrode modified with porous carbon prepared from a MOF, and with a molecularly imprinted polymer[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(1): 78.
- [19] Chen C F, Wang Y Z, Ding S H, et al. A novel sensitive and selective electrochemical sensor based on integration of molecularly imprinted with hollow silver nanospheres for determination of carbamazepine[J]. *Microchemical Journal*, 2019: 191-197.
- [20] Bala A, Pietrzak M, Zajda J, et al. Further studies on application of Al(III)-tetraazaporphine in membrane-based electrochemical sensors for determination of fluoride[J]. *Sensors & Actuators B - Chemical*, 2015, 207: 1004-1009.
- [21] Wang M L, Gao Y Q, Sun Q, et al. Ultrasensitive and simultaneous determination of the isomers of Amaranth and Ponceau 4R in foods based on new carbon nanotube/polypyrrole composites[J]. *Food chemistry*, 2015, 172: 873-879.
- [22] Cui G L, Zhang M Z, Zou G T. Resonant tunneling modulation in quasi-2D $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$ p-n horizontal-multi-layer heterostructure for room temperature H_2S sensor application[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1250.
- [23] Jiang D L, Zhang Y, Chu H Y, et al. N-doped graphene quantum dots as an effective photocatalyst for the photochemical synthesis of silver deposited porous graphitic C_3N_4 nanocomposites for nonenzymatic electrochemical H_2O_2 sensing[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(31): 16163-16171.
- [24] Ananthi A, Kumar S S, Phani K L. Facile one-step direct electrodeposition of bismuth nanowires on glassy carbon electrode for selective determination of folic acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151(5): 584-590.
- [25] Wang J P, Hua G, Sun F L, et al. Nanoporous PtAu alloy as an electrochemical sensor for glucose and hydrogen peroxide[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 191(2): 612-618.
- [26] Fan H X, Guo Z K, Gao L, et al. Ultrasensitive electrochemical immunosensor for carbohydrate antigen 72-4 based on dual signal amplification strategy of nanoporous gold and polyaniline-Au asymmetric multicomponent nanoparticles[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 64: 51-56.
- [27] Chang J K, Wu C M, Sun I W. Nano-architected $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrodes constructed using an easily-manipulated electrochemical protocol for high-performance energy storage applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(18): 3729-3735.
- [28] Lu W B, Qin X Y, Asiri A M, et al. Ni foam: a novel three-dimensional porous sensing platform for sensitive and selective nonenzymatic glucose detection[J]. *Analyst*, 2013, 138(2): 417-420.
- [29] Yang J, Hu Y, Li Y C. Molecularly imprinted polymer-decorated signal on-off ratiometric electrochemical sensor for selective and robust dopamine detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 135: 224-230.
- [30] Li Y C, Liu Y, Liu J, et al. Molecularly imprinted polymer decorated nanoporous gold for highly selective and sensitive electrochemical sensors[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 7699-7699.
- [31] Lu Jie(刘杰). Preparation of new nano-materials and their applications in electrochemical sensors[D]. Shihezi University(石河子大学), 2017.
- [32] Liu Y(刘媛). Preparation of several nano-composite materials and their applications in the field of sensor[D]. Shihezi University(石河子大学), 2015.
- [33] Yu F(余芬), Lai G Y(赖广运), Li R(李锐), et al. Atomic fluorescence spectrometric determination of arsenic in water treatment agents[J]. *Chemical Management(化工管理)*, 2017, 6: 178.

Novel Electrochemical Sensor Based on Integration of Nanoporous Gold with Molecularly Imprinted Polymer for Detection of Arsenic Ion(III)

MA Wu-wei^{1,3}, CHANG Qi-gang^{1*}, SHI Xiong-fang³, TONG Yan-bin¹,
ZHOU Li¹, YE Bang-ce^{1,2}, LU Jian-jiang¹, ZHAO Jin-hu¹

(1. Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Production and Construction Corps/School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832000, China;
2. State Key Laboratory of Bioreactor Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China; 3. Xinjiang Xiangsheng New Material Technology Co., Ltd. Hami Xinjiang 839000, China)

Abstract: Arsenic, a toxic chemical element, is detrimental to environment and human health in particular. Therefore, the development of simple, fast, and accurate arsenic ion (As^{3+}) detection methods has attracted extensive attention. In this work, an electrochemical sensor based on molecular imprinted polymer (MIP) and nano-porous gold (NPG) modified indium tin oxide (ITO) electrode (MIP/NPG/ITO) was developed for determination of As^{3+} in water with different quality. NPG with high conductivity, large specific surface area and high biocompatibility was prepared in situ on ITO surface by a green electrodeposition method using simple and controllable steps. Then, a layer of MIP was synthesized in situ on NPG surface by electropolymerization, in which As^{3+} was used as a template molecule and mphenylenediamine as a functional monomer. The preparation process of MIP/NPG/ITO was monitored by scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The potassium ferricyanide and potassium ferrocyanide chelates were used as electrochemical probes to generate signals. The electrochemical behavior of MIP/NPG/ITO was studied by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). After optimizing the experimental conditions, As^{3+} was quantitatively detected by cyclic voltammetry. The linear range of As^{3+} was measured from 2.0×10^{-11} to $9.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the lower detection limit was $7.1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$). The detection limit of the constructed sensor is far below 10 ppb, which meets the drinking water standards set by the World Health Organization (WHO) and Environmental Protection Agency (EPA). In addition, the sensor has the advantages of simple preparation, simple procedure of determination, good repeatability, excellent reproducibility and stability. It is worth mentioning that the prepared sensor has been successfully applied to the As^{3+} measurements of four water qualities, including landscape river water, groundwater, tap water and domestic sewage. It can be predicted that the reported simple and cheap sensor has potential practical applications in environmental monitoring, food analysis and clinical diagnosis.

Key words: electrochemical sensor; arsenic; nanoporous gold; molecularly imprinted polymer