DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.140742

# 基于石墨烯的毒死蜱分子印迹电化学传感器的制备 及对毒死蜱的测定

# 谭学才<sup>\*</sup> 吴佳雯 胡 琪 李晓宇 李鹏飞 余会成 李小燕 雷福厚

(广西民族大学化学化工学院,广西林产化学与工程重点实验室, 广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室,南宁 530008)

摘 要 利用分子印迹技术 ,以马来松香丙烯酸乙二醇酯为交联剂 ,使用自由基热聚合法在石墨烯修饰的玻 碳电极表面合成毒死蜱(CPF) 分子印迹聚合膜 制得了 CPF 分子印迹电化学传感器。采用循环伏安法、线性 扫描伏安法和电化学交流阻抗法等 ,考察了此 CPF 分子印迹膜的电化学性能。在最佳检测条件下 ,传感器的 峰电流与 CPF 浓度在 2.0×10<sup>-7</sup> ~1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 范围内呈线性关系 ,线性方程为  $I_{\rm p}(\mu A) = -7.1834-0.2424C$  ( $\mu$ mol/L) 相关系数  $r^2 = 0.9959$  检出限为 6.7×10<sup>-8</sup> mol/L(S/N=3)。构建了 CPF 分子印迹电化学传感器的 动力学吸附模型 ,测得印迹传感器的印迹因子  $\beta=2.59$  结合速率常数 k=12.2324 s。传感器表现出良好的重 现性和稳定性 ,并成功用于实际水样和蔬菜样品中 CPF 的测定 加标回收率为 94.1% ~101.4%。

关键词 毒死蜱; 石墨烯; 分子印迹聚合物; 电化学传感器; 马来松香丙烯酸乙二醇酯

1 引 言

毒死蜱( Chlorpyrifos ,CPF) 是一种有机磷杀虫剂,在农业生产中应用广泛,其在生态系统的残留会 通过食物链的富集作用转移至人体,危害人体健康<sup>[1]</sup>。目前 检测 CPF 的方法主要有色谱法<sup>[2~4]</sup>、酶联 免疫分析法( ELISA)<sup>[5]</sup>、伏安法<sup>[6]</sup>、酶生物传感器<sup>[7~10]</sup>、紫外分光光度法<sup>[11]</sup>、分子印迹传感器<sup>[12]</sup>等。这 些方法虽然可以较准确、灵敏地检测 CPF,但色谱法样品前处理及操作过程繁琐、仪器费用昂贵,ELISA 法和酶生物传感方法需使用对环境敏感的酶,伏安法易受复杂样品基质的干扰,紫外分光光度法受光 ( 电) 源的波动影响大,容易带来较大误差,因此,开发高选择性、高灵敏度和快速检测 CPF 的新方法具 有重要的应用价值。

分子印迹技术(Molecularly imprinted technique, MIT) 是制备对特定目标分子具有特异性识别能力 的分子印迹聚合物(Molecularly imprinted polymers, MIP)的技术,在样品的分离、富集、检测和电化学传 感等领域应用广泛<sup>[13~15]</sup>。纳米材料具有独特的表面活性和电化学特性,用于电化学传感界面可以加速 电子传递速率、提高响应灵敏度<sup>[16]</sup>。石墨烯是由碳原子构成的单层片状结构的纳米材料,具有良好的 导电性和催化活性,在提高电化学传感器灵敏度的研究方面备受关注<sup>[17,18]</sup>。

新型交联剂的合成以及利用纳米材料增强检测灵敏度是分子印迹电化学传感器目前的研究热点。 本实验采用自行合成的马来松香丙烯酸乙二醇酯(EGMRA) 作为交联剂 其具有三环菲骨架结构,分子 骨架大,天然无毒,用其合成的 MIP 具有机械性能好、耐热性好等优点<sup>[19 20]</sup>。本实验以石墨烯为电极增 敏材料,CPF 为模板分子,EGMRA 为交联剂,采用自由基热聚合法制备了 CPF 分子印迹聚合物,基于此 构建了检测 CPF 的分子印迹电化学传感器。

- 2 实验部分
- 2.1 仪器与试剂

PGSTAT128N 电化学工作站(瑞士万通公司); DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公

<sup>2014-08-27</sup> 收稿; 2014-12-29 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 21365004, 21065001)、广西自然科学基金重点项目(No. 2013GXNSFDA019006)、广西教育厅科研基金 重点项目(No. 2013ZD019)、广西高等学校高水平创新团队及卓越学者资助计划(桂教人[2014]7号)及广西民族大学研究生创新基金 (No. GXUN-chx2013092)项目资助

<sup>\*</sup> E-mail: tanxc118@163.com

司); SUPRA 55 sapphire 场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司);采用三电极系统,玻碳电极 (GCE  $\phi$  =3.0 mm)为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝电极( $\phi$  =1.0 mm)为对电极。

单层石墨烯粉末(XF001W,南京先丰纳米材料科技有限公司);CPF分析标准品,辛硫磷分析标准品(阿拉丁试剂有限公司);伏杀磷分析标准品(美国Accustandard公司);马来松香丙烯酸乙二醇酯(EGMRA,自制<sup>[21]</sup>) 其它试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

2.2 实验方法

**2.2.1** 石墨烯修饰玻碳电极的制备 在鹿皮上用 0.05  $\mu$ m 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末将玻碳电极抛光,依次用 HNO<sub>3</sub>(1:1, *V/V*)、无水乙醇和超纯水超声清洗 5 min 待用。称取 5 mg 的石墨烯粉末于小烧杯中,加入 5 mL 四氢呋喃(THF),超声混匀,制得石墨烯分散液。在处理好的玻碳电极表面滴加 2  $\mu$ L 石墨烯分散 液 将电极置于 60 ℃的真空干燥箱中 1 h 使溶剂完全挥发 制得石墨烯修饰电极(Graphene/GCE)。

2.2.2 印迹及非印迹电极的制备 取2 mL 甲苯于小烧杯中,依次加入交联剂 EGMRA(0.4912 g, 0.4 mmol)、模板分子 CPF(0.0351g, 0.1 mmol)、功能单体甲基丙烯酸(0.0344 g, 0.4 mmol)和引发剂 偶氮二异丁腈(0.0160 g),超声溶解。取2  $\mu$ L 此混合液滴涂到 Graphene/GCE 表面,静置 90 s 使均匀 成膜; 然后将电极置于 60 ℃真空干燥箱内热聚合 5 h。非印迹电极的制备除不加 CPF 外,其余步骤同上。

**2.2.3** 电化学测试 循环伏安法: 起始电位为 0.5 V,电位范围为-1.2~0.5 V,扫描速率为 50 mV/s。 线性扫描伏安法: 起始电位为 0.5 V,电位范围为-1.2~0.5 V,扫描速率为 50 mV/s。电化学交流阻抗 法: 频率范围为 0.1~1.0×10<sup>6</sup> Hz 振幅为 8 mV。

**2.2.4** 实际样品的检测 水样:采用标准加入法对自来水样直接进行加标回收测定。蔬菜样品: 将 5.0 g 研碎的蔬菜(油麦菜) 放入离心管中 加入 10 mL 水 ,15 mL 乙醇和 100 μL 内标溶液(2 mmol/L CPF) ,充分摇匀 ,离心 6 min ,取上清液用 0.1 mol/L 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液(pH = 7.0) 定容至 100 mL 制得样品溶液 ,测定并进行加标回收测定。

# 3 结果与讨论

### 3.1 分子印迹膜的制备流程

分子印迹聚合物的制备流程如图 1 所示。首先 CPF 的吡啶基、磷硫双键和甲基丙烯酸(MAA) 中的 羧基以氢键作用结合形成加合物; 然后加入交联剂(EGMRA) 和引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),使 CPF 和 MAA 聚合成高度交联的分子印迹聚合物; 最后采用适当的方法将 CPF 去除,聚合物膜内便留下了与 CPF 空间结构互补并能可逆结合 CPF 的"空穴"。



#### 图 1 CPF 分子印迹聚合物制备过程示意图

Fig. 1 Schematic representation of the preparation process of MIPs using chlorpyrifos (CPF) as template

#### 3.2 分子印迹膜的表征

**3.2.1** 分子印迹膜的扫描电镜图 图 2 是不同电极的扫描电镜图。从图 2A 可以看到石墨烯明显的 层状结构 非印迹电极(图 2B)和未洗脱的印迹电极(图 2C)表面覆盖了一层致密膜 ,而在洗脱了 CPF 后的印迹电极(图 2D)表面可清晰地看到较多的印迹 "空穴"。



图 2 不同电极的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of different electrodes

(A) Graphene/GCE , (B) nMIP/Graphene/GCE , (C) MIP/Graphene/GCE before elution , (D) MIP/Graphene/GCE after elution.

3.2.2 分子印迹膜的电化学表征 图 3 为不同电极的循环伏安图。在含有 CPF 的底液中,因为 CPF 本身具有电活性,使其在裸电极(c)上出现了一个较大的还原峰,而具有致密表面结构的非印迹膜阻碍 了 CPF 向电极表面扩散,使电极(a)几乎没有还原峰出现。去除 CPF 后的印迹电极(b)还原峰峰电流 较裸电极(c)小 这是因为印迹膜表面含有大量与 CPF 分子形状相匹配、大小合适并有相互作用功能基 团的空穴,CPF 在空穴中产生电化学响应。修饰了石墨烯后的印迹电极(d)与电极(b)相比,还原峰电流 流增大了 1.56 倍,峰电位正移了 0.149 V 表现出石墨烯良好的增敏与催化作用。

图 4 为不同电极的电化学交流阻抗谱(EIS)。交流阻抗谱中高频部分的半圆直径对应于电子转移 阻抗,如图所示,裸电极(c)的阻抗值为 465  $\Omega$ ,而非印迹电极(a)的阻抗值为 10624  $\Omega$ ,这是因为非印迹 膜致密的表面结构阻碍了 Fe(CN)  $_{6}^{3-}$  进入电极表面;与非印迹电极相比,印迹电极(b)阻抗值明显降低 到 6498  $\Omega$ ,这是因为去除 CPF 后,印迹膜表面产生了很多"空穴",使 Fe(CN)  $_{6}^{3-}$  进入电极表面的阻碍减 小;而石墨烯修饰的印迹电极(d)阻抗为 4744  $\Omega$ ,较印迹电极(b)更小,说明修饰了石墨烯后的印迹电 极表面电子转移相对较容易,表现出了石墨烯良好的电催化活性。





Fig. 3 Cyclic voltammograms of different modified electrodes

 $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L CPF in 0. 1 mol/L PBS( pH = 7.0), the initial potential is 0.5 V, the range of potential is  $-1.2 \sim 0.5$  V, scan rate is 50 mV/s, nMIP/Graphene/GCE (a), MIP/GCE (b), the bare GCE (c) and MIP/Graphene/GCE (d)



#### 图 4 不同电极的电化学交流阻抗图

Fig. 4 Electrochemical impedance spectra of different electrodes

0. 1 mol/L PBS containing 5. 0 mmol/L  $K_3$  [Fe( CN)  $_6$  ]/  $K_4$  [Fe( CN)  $_6$  ] ( 1 : 1 ) , the frequency range is 0. 1  $\sim$  1.0 $\times10^6$  Hz , the amplitude is 8 mV , nMIP/Graphene/GCE ( a) , MIP/GCE ( b) , the bare GCE ( c) and MIP/Graphene/GCE ( d)

#### 3.3 实验条件的优化

3.3.1 模板去除溶剂和时间的影响 采用线性扫描伏安法,利用  $K_3$  [Fe( CN)  $_6$ ]为探针,分别考察

了 10 mL 不同体积比乙酸-甲醇溶液洗脱后的 MIP/Graphene/GCE 在 CPF 溶液中孵化前后的电流响应。 结果表明 随着乙酸用量的增大,MIP/Graphene/GCE 孵化后的电流值与孵化前相比变化不大,这可能 是洗脱剂的酸性太强,破坏了聚合物膜的空间结构,使得印迹膜不能很好地识别并结合 CPF。而乙酸-甲醇(1:9, V/V) 溶液既能很好地去除模板分子,同时又不破坏聚合物膜的空间结构,孵化后的电流值与 孵化前相比明显减小。因此选择用乙酸-甲醇(1:9, V/V) 溶液作为洗脱剂。

将 MIP/Graphene/GCE 用乙酸-甲醇(1:9, V/V) 溶液洗脱 CPF 随着洗脱时间的增加 ,CPF 溶出 ,在 电极表面留下的 "空穴" 增多 ,循环伏安扫描的峰电流越大。洗脱 6 min 后 ,峰电流趋于稳定。因此最佳 洗脱时间选择 6 min。

**3.3.2** 支持电解质及底液 **pH** 的影响 采用线性扫描伏安法 ,分别考察了 0.1 mol/L  $_{p}$ H=7.0 的 HAc-NaAc、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、KCl、NH<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl、HCl 等 5 种电解质溶液对 CPF 响应电流的影响。结果 表明 在 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 介质中 ,CPF 峰电流最大且峰形最好。考察了 0.1 mol/L 不同 pH 值的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液对 CPF 响应电流的影响 ,发现 pH=7.0 时 ,电流响应最大 ,因此选择 0.1 mol/L , pH=7.0 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液作为测定介质。

**3.3.3** 扫描速率的影响 采用循环伏安法 ,考察了不同扫描速率下洗脱后的 MIP/Graphene/GCE 对 CPF ( $c=1.0\times10^{-7}$  mol/L) 峰电流。如图 5 所示 ,在 50~300 mV/s 扫速范围内 ,CPF 峰电流  $I_p$  与扫描速 率 v 呈线性关系 ,线性方程为  $I_p(\mu A) = -0.51152-0.00486 v (mV/s)$  相关系数  $R^2 = 0.993$ 。说明电极 反应是受吸附控制的。当扫描速率较高时 ,可以获得较大的峰电流 ,但相应的峰形较差。基于以上考 虑 ,选择 50 mV/s 作为最佳扫描速率。

**3.3.4** 孵化时间的选择 将 MIP/Graphene/GCE 置于  $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L CPF 溶液中孵化, 以 K<sub>3</sub> [Fe( CN) <sub>6</sub>]为探针,考察了孵化时间的影响。初始阶段峰电流值随孵化时间的延长而减小,120 s 时峰电流值趋于稳定,说明 CPF 填补印迹膜中的"空穴"达到平衡。因此最佳孵化时间选择 120 s。 **3.4** 分子印迹膜传感器的分析特性

**3.4.1** 传感器的响应特性 在最佳条件下,构建的分子印迹传感器对不同浓度 CPF 的线性扫描伏安 图(图6),内插图为校正曲线。CPF 峰电流与其浓度在  $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 范围内呈良好的线 性关系,线性回归方程为  $I_p(\mu A) = -7.1834 - 0.2424C (\mu mol/L)$ ,相关系数  $R^2 = 0.9959$ ,检出限为  $6.7 \times 10^{-8}$  mol/L(S/N=3)。与文献[18 ~ 21]报道的方法相比(表1),本方法线性范围宽、检出限低。



#### 图 5 扫描速率对 CPF 峰电流的影响

Fig. 5 Cyclic voltammograms of  $2.0 \times 10^{-7}$  mol/L CPF in 0.1 mol/L PBS ( pH=7.0) on the MIP/Graphene/GCE at different scan rate, the initial potential is 0.5 V, the potential range is  $-1.2 \sim 0.5$  V. Inset is the plot of peak current vs scan rate



## 图 6 印迹传感器在不同浓度 CPF 溶液的线性扫描伏 安曲线(内插图为校正曲线)

Fig. 6 Linear sweep curves of different concentrations CPF in 0.1 mol/L PBS ( pH=7.0). Insert shows the liner relationship between peak current and the concentration of CPF, initial potential is 0.5 V, scan range is -1.2-0.5 V

**3.4.2** 选择性 考察了 MIP/Graphene/GCE 对 CPF 及结构类似物辛硫磷(Phoxim) 和伏杀磷(Phosa-lone) 的电流响应。CPF、辛硫磷和伏杀磷的浓度均为 2.0×10<sup>-6</sup> mol/L。单独的 CPF、含有 CPF 和辛硫磷、

### 表 1 与文献报道的测定 CPF 方法的比较

Table 1 Comparision of detection results of CPF by this method and literature methods

实验方法 Method	线性范围 Linear calibration range ( mol/L)	检测限 Detection limit ( mol/L)	参考文献 Reference
一次性酶电位传感器 Disposable potentiometric enzyme sensor	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$	5.0×10 <sup>-6</sup>	[10]
纳米金修饰的分子印迹传感器 Surface molecular self-assembly on ( AuNPs) modified electrode based on MIP	$5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	3.3×10 <sup>-7</sup>	[12]
高效液相色谱法和气相色谱-质谱法联用 High-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry methods	$2.3 \times 10^{-6} \sim 4.2 \times 10^{-5}$	_	[4]
紫外可见分光光度法 UV-visible sectrophotometry	$1.4 \times 10^{-7} \sim 2.6 \times 10^{-7}$	—	[11]
本方法 This work	$2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	6.7×10 <sup>-8</sup>	

含 CPF 和伏杀磷 3 种情况下传感器的电流响应值几乎相同 说明辛硫磷和伏杀磷对传感器测定 CPF 的

干扰很小 本传感器表现出了较高的选择性。

3.4.3 分子印迹膜传感器动力学模型的建立及参 数计算 图 7 中曲线 a 和 b 分别对应的是 MIP/Graphene/GCE 和 nMIP/Graphene/GCE 在含相同浓度 的 CPF 溶液中  $\Delta I_n$  随吸附时间的变化。按照 Langmuir 吸附模型 拟合上述传感器吸附 CPF 的动力学 曲线:

$$\Delta I_{\rm p} = \Delta I_{\rm pm} \, \frac{t}{k+t} \tag{1}$$

式中t为吸附时间 $\Delta I_{\rm p}$ 为t时刻传感器吸附溶液中 物质的响应电流变化值  $\Delta I_{\rm m}$  为平衡时的响应电流 变化值, k 为动力学结合速率常数。



图 7 不同传感器的识别动力学曲线

Fig. 7 Recognition kinetic curves of different sensors

拟合参数如表 2 所示,印迹电极结合 CPF 的速率 k 大于非印迹电极 曲线 a 的  $\Delta I_{m}$  明显大于 b 表 明印迹膜对 CPF 的再结合量大于非印迹膜,这是由于印迹膜内存在大量可与 CPF 结合的识别位点,而 非印迹膜内没有 因此吸附量较小。

利用拟合参数中的 ΔIm 可以计算出传 感器的印迹因子,计算公式如下<sup>[22]</sup>:

 $\beta = \Delta I_{\rm pm}(\rm MIP) / \Delta I_{\rm pm}(\rm NIP)$ (2)式中 β 为印迹因子 印迹因子越大 说明传 感器对模板分子的印迹效果越好。根据

表2 传感器的吸附动力学曲线参数

Table 2	Adsorption kinetic	parameters of different	sensors
曲线	拟合相关系数	平衡时的电流变化值	结合速率常数
Curve	R	$\Delta I_{\rm pm}(\mu A)$	k ( s)
a	0.9991	3.30371	12.2324
b	0.9447	1.27663	5.5907

公式(2) 算得此传感器的印迹因子为 2.59 表明此传感器对 CPF 的印迹效果良好。

3.4.4 重现性和稳定性 在最佳检测条件下,同一根电极对 7.0×10<sup>-6</sup> mol/L 的 CPF 溶液平行测 定 11 次, 电极响应的相对标准偏差为 1.4%, 用相同条件下制备的 5 根电极对 7.0×10<sup>-6</sup> mol/L CPF 溶 液进行测定, 电极响应的相对标准偏差为 2.3% 表明此传感器的重现性良好。将此传感器保存于冰箱 中 5 天后, 电流响应值为新制备电极的 98%, 证明了传感器的稳定性良好。

3.5 实际样品中 CPF 含量的测定

对实际自来水样和油麦菜样品的加标回收实验结果如表 3 所示,回收率为 94.1% ~101.4%。

Tuble D' Receivery of emorphilos in water and regetable samples (in D)						
样品 Sample	初始浓度 Initial µmol/L	加标浓度 Added ( µmol/L)	检测浓度 Found (μmol/L)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)	
<b>自来水</b> Tap water	0.00	5.00	4.89	97.8	2.0	
	0.00	6.00	5.84	97.3	1.7	
	0.00	7.00	7.08	101.4	1.7	
<b>油麦菜<sup>*</sup></b> Lattuce	0.11	1.75	1.77	95.2	1.5	
	0.11	2.10	2.09	94.6	2.2	
	0.11	2.45	2.41	94.1	1.6	

#### 表 3 实际样品中 CPF 回收率的测定

Table 3 Recovery of chlorpyrifos in water and vegetable samples (n=5)

\*:浓度单位(Concentration): mg/kg。

#### References

- 1 Chen Y P , Ren H L , Liu N , Sai N , Liu X Y , Liu Z , Gao Z X , Ning B A. J. Agri. Food. Chem. , 2010 , 58 (16) : 8895-8903
- 2 Ranz A, Maier E, Motter H, Lankmayr E. J. Sep. Sci. , 2008, 31(16-17): 3021-3029
- 3 Shin E H , Choi J H , El-Aty A M A , Khay S , Kim S J , Im M H , Kwon C H , Shim J H. Biomed. Chromatogr. , 2011 , 25(1-2): 124-135
- 4 Guo X C , Zhang K K , Hu D Y. Instrum. Sci. Technol. , 2014 , 42(3): 267-277
- 5 Gabaldon J A , Maquieira A , Puchades R. Talanta , 2007 , 71(3): 1001-1010
- 6 Pelit F O , Ertas H , Ertas F N. J. Appl. Electrochem. , 2011 , 41(1): 1279-1285
- 7 Chauhan N, Narang J, Pundir C S. Int. J. Bio. Macromol. , 2011, 49(5): 923-929
- 8 Zamfir L G , Rotariu L , Bala C. Biosens. Bioelectron , 2011 , 26(8) : 3692-3695
- 9 Chauhan N, Pundir C S. Anal. Chim. Acta , 2011 , 701(1): 66-74
- 10 Gaberlein S , Knoll M , Spener F , Zaborosch C. Analyst , 2000 , 125(12) : 2274-2279
- 11 CHEN Fan, CHEN Huan-Lin. Environ. Sci. Tech., 2005, 28(1): 48-50 陈帆,陈欢林.环境科学与技术, 2005, 28(1): 48-5
- 12 Xie C G , Li H F , Li S Q , Wu J , Zhang Z P. Anal. Chem. , 2010 , 82(1): 241-249
- 13 ZHANG Hong-Cai, LIU Guo-Yan, SHANG Jing, WENG Zhi-Ying, CHAI Chun-Yan. Chinese J. Anal. Chem., 2012, 40(1): 95-100
  - 张洪才,刘国艳,商璟,翁芝莹,柴春彦.分析化学,2012,40(1):95-100
- 14 Kan X W , Zhou H , Li C , Zhu A H , Xing Z L , Zhao Z. Electrochim. Acta , 2012 , 63: 69-75
- 15 Alizadeh T , Zare M , Ganjali M R , Norouzi P , Tavana B. Biosens. Bioelectron. , 2010 , 25(5): 1166-1172
- 16 Aragaya G , Merkoci A. Electrochimica Acta , , 2012 , 84: 49-61
- 17 Niu X L, Yang W, Wang G Y, Ren J, Guo H, Gao J Z. Electrochim. Acta , 2013, 98: 167-175
- 18 ZHANG Qian, ZHANG Ling, LI Jing-Hong. Chinese J. Anal. Chem., 2013, 41(5): 641-649
  张 谦, 张 玲, 李景虹. 分析化学, 2013, 41(5): 641-649
- 19 WANG Lin, TAN Xue-Cai, ZHAO Dan-Dan, LIU Li, LEI Fu-Hou, HUANG Zai-Yin, GONG Qi. Chem. J. Chinese Universities, 2012, 33(8): 1708-1713

王琳,谭学才,赵丹丹,刘力,雷福厚,黄在银,龚琦.高等学校化学学报,2012,33(8):1708-1713

- 20 TAN Xue-Cai, WANG Lin, Li Peng-Fei, GONG Qi, LIU Li, ZHAO Dan-Dan, LEI Fu-Hou, HUANG Zai-Yin. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(9): 1088-1094
- 谭学才,王琳,李鹏飞,龚琦,刘力,赵丹丹,雷福厚黄在银.化学学报,2012,70(9):1088-1094
- 21 LEI Fu-Hou, ZHAO Kang, LI Xiao-Yan, LU Jian-Fang, GUAN Yu-Ting. Fine Chem., 2010, 27(1): 11-15 雷福厚,赵康,李小燕, 卢建芳, 关瑜婷. 精细化工, 2010, 27(1): 11-15
- 22 Lian H T , Liu B , Chen Y P , Sun X Y. Anal. Biochem. , 2012 , 426(1): 40-46

# **Electrochemical Sensor for Determination of Chlorpyrifos Based on Graphene Modified Electrode and Molecularly Imprinted Polymer**

TAN Xue-Cai\*, WU Jia-Wen, HU Qi, LI Xiao-Yu, LI Peng-Fei, YU Hui-Cheng, LI Xiao-Yan, LEI Fu-Hou

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities; Guangxi Key Laboratory of

Chemistry and Engineering of Forest Products; Key Laboratory of Guangxi Colleges and Universities for Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry, Nanning 530008, China)

**Abstract** Graphene and a novel cross-linker ( ethylene glycol maleic rosinate acrylate) were used to prepare molecularly imprinted electrochemical sensors with high sensitivity. A molecular imprinting polymer ( MIP) film was created on a graphene-modified glassy-carbon electrode for determination of chlorpyrifos ( CPF) using free radical polymerization method. The electrochemical properties of the MIP and non-imprinted polymer ( NIP) sensors were investigated via cyclic voltammetry ( CV) , linear sweep voltammetry , and electrochemical impedance spectroscopy ( EIS) . The surface morphology of the imprinted film was characterized by scanning electron microscopy ( SEM) . Under the optimal experimental conditions , the peak currents were proportional to the concentrations of chlorpyrifos in the range of  $2.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L with a detection limit of  $6.7 \times 10^{-8}$  mol/L ( S/N=3) . The linear equation was  $I_p(\mu A) = -7.1834 - 0.2424C$  (  $\mu$ mol/L) (  $R^2 = 0.9959$ ) . Adsorption model of the molecular imprinted sensor was investigated , and the measured imprinting factor  $\beta$  of the sensor was 2.59 , with the binding rate constant k of 12.2324 s. The developed electrochemical sensor based on graphene modified electrode and molecularly imprinted polymer exhibited good repeatability and stability , and was successfully used to determine CPF in water and vegetable samples with recoveries from 94.1% to 101.1%.

**Keywords** Chlorpyrifos; Graphene; Molecularly imprinted polymer; Electrochemical sensor; Ethylene glycol maleic rosinate acrylate

(Received 27 August 2014; accepted 29 December 2014) This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21365004, 21065001)

## 《光催化:环境净化与绿色能源应用探索》

朱永法、姚文清、宗瑞隆 著

本书基于作者们在光催化领域的多年积累,以光催化的发展历史、光催化基本原理作为基础,重点探讨了各种光催 化材料的制备、性能及应用,其中包括经典的二氧化钛纳米材料的制备、改性、复合、杂化以及光电协同催化性能等,同时 深入介绍了可见光催化剂,包括复合氧化物及其改性研究方面的新发展,还详细介绍了光催化材料物性表征的各种手 段,以及光催化机理和光催化性能的表征技术和方法。

书 号: 9787122211552 定价: 188.0元 出版时间: 2015 年 1 月 开本: 16