

苯酚分子印迹电化学传感器的制备及应用

胡文英*, 刘 涛, 吴强强

(莆田学院环境与生物工程学院, 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室,
生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室, 莆田 351100)

摘要:以苯酚为模板分子, 丙烯酰胺作为功能单体, 甲基丙烯酰胺为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 采取溶液聚合法制备苯酚分子印迹聚合物。再借助自组装技术, 利用壳聚糖的增敏作用加强聚合物在金电极上的吸附过程, 制备苯酚分子印迹电化学传感器。扫描电镜形貌表征显示印迹聚合物表面呈现许多沟壑状与较多的印迹空隙。循环伏安(CV)和交流阻抗表征验证了苯酚分子印迹电化学传感器的成功制备。通过优化实验条件, 当洗脱时间为 20 min 时, 印迹传感器峰电流最大。苯酚浓度在 $6.7 \times 10^{-6} \sim 24.6 \times 10^{-6}$ mg/L 的范围内与峰电流有良好的线性关系, 其检出限为 3.55×10^{-9} mg/L。将制得的传感器测定水样中苯酚含量, 收效显著。

关键词:苯酚; 电化学传感器; 分子印迹; 溶液聚合

苯酚是一种高毒性的物质, 作为有机化工工业的基本原料, 能够通过多种途径对环境水体造成污染。当水中含酚大于 5 mg/L 时, 就会使鱼中毒死亡。水体中酚浓度低时能够影响鱼类的洄游繁殖。苯酚是一种原浆毒(即直接作用于原生质蛋白)可使蛋白质凝固或变性^[1], 人体摄入一定量会出现急性中毒症状, 故对环境中的苯酚含量进行检测具有重要的意义。测定苯酚常用的方法主要有荧光分析法^[2]、传感器法^[3]、高效液相色谱法^[4]、分光光度法^[5]。高效液相色谱法使用的仪器价格较高, 其苯酚检出限仅为 8×10^{-5} mg/L^[6]。荧光分析法与分光光度法在液相中检测苯酚, 其中荧光光度法的苯酚检出限为 2×10^{-3} mg/L^[7], 蒸馏后的直接分光光度法, 检出限仅为 0.1 mg/L^[8]。

分子印迹聚合物^[9]是以目标分子为模板, 其在空间结构和功能基团上与目标分子有完全匹配的空穴, 能够特异性识别目标分子, 其常见的合成方法溶液聚合法, 即将单体溶于适当溶剂中, 加入引发剂在溶液状态下进行的聚合反应, 可以溶液方式直接成品, 产品结构稳定^[10]。

电化学传感器是指通过转化器与敏感部件的配合, 对特定物质具有良好选择性和可逆响应的分析装置^[9]。分子印迹聚合物作为电化学传感器的识别元件, 用于构建分子印迹电化学传感器^[11], 传感器膜表面的分子印迹聚合物富集并识别目标化合物后, 通过磁、光、电、热等转换途径得到能够检测识别的电信号, 通过这些可分析的电信号就能够获得目标分子的相关信息, 它具备低检出限、高灵敏度、高选择性等优势^[12]。

分子印迹电化学传感器始于 1987 年 Tabushi 第一次使用分子印迹聚合物作为敏感材料, 对维生素进行检测^[13], 自此人们开始对分子印迹电化学传感器有了广泛的兴趣。谢成根等以水杨酸为目标分子采用电聚合法制备聚吡咯膜^[14], 该印迹电极能够使得水杨酸的电氧化过程增强。目前, 分子印迹电化学传感器的制备基本采用电聚合方法, 而基于分子印迹和自组装技术制备电化学传感器的研究较少, 且对苯酚的印迹检测没有前人研究过。本课题组^[15]前期利用分子印迹和自组装技术制备了重铬酸钾分子印迹电化学传感器, 检出限达 2.47×10^{-6} mg/L。因此本次实验目的是制备苯酚分子印迹电化学传感器并研究其性能和印迹苯酚的效果, 为测定水环境中的苯酚含量提供可靠、高效的一种途径。

采取溶液聚合反应制备出苯酚分子印迹聚合物, 通过自组装方法, 并将其作为敏感材料构建电化学

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.015

收稿: 2021-11-02; 修回: 2022-03-16;

基金项目: 福建省自然科学基金(2017J01421), 福建省自然科学基金(2022J011164), 福建省科技厅引导性项目(2020Y0089), 莆田市科技局项目 2014S03(1);

* 通讯联系人: 胡文英(1974-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事多功能材料的研究。E-mail: huwenying74@163.com.

传感器,并将电极在氢氧化钠溶液中洗脱,除去苯酚。洗脱后的印迹聚合物表面含有与苯酚分子相匹配的三维孔穴,能够识别水体中的苯酚,采取差分脉冲法将电化学传感器运用于水中苯酚含量的检测。

1 实验部分

1.1 实验试剂

苯酚、氯化钾和氢氧化钠购自国药集团化学试剂有限公司;苯酚标准溶液(500 mg/L,阿拉丁试剂有限公司,中国上海);丙烯酰胺、偶氮二异丁腈和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺购自天津市大茂化学试剂厂;壳聚糖购自上海蓝季科技发展有限公司;铁氰化钾、亚铁氰化钾、无水乙醇和甲醛购自上海市实验试剂有限公司;丙酮和硫酸购自天津市化学试剂供销公司;氧化铝抛光粉购自上海辰华仪器有限公司。本实验所用试剂均为分析纯,所用水均为纯化水。

1.2 实验仪器

仪器:多功能微机电化学分析仪(MEC-12B,江苏电分析仪器厂);可调功率超声清洗机(KQ5200DE,昆山市超声仪器有限公司);调速多用振荡器(HY-4,江苏金坛市荣华仪器厂);扫描电子显微镜(S-4800,日本日立有限公司)。

1.3 苯酚分子印迹聚合物的制备

量取 50 mL 无水乙醇于洁净烧杯中,用电子天平各称取 0.116 g 苯酚以及 2 g 丙烯酰胺置于该烧杯中,将烧杯放入超声波清洗机中超声 30 min,待其完全混合均匀后,将烧杯取出并静止 30 min。用电子天平分别称取 0.5 g 的偶氮二异丁腈和 1 g 的 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺于静止后的烧杯中,将烧杯置于超声波清洗机中充分混合 30 min 后取出。制备的混合液于 500 mL 的锥形瓶用保鲜膜密封后置于调速多用振荡器中,设置温度为 25 ℃,震荡速度为中速,震荡时间为 8 h。经过上述操作,混合液充分反应,制得苯酚分子印迹聚合物(MIPs),产率约 70%。

同时再制备不加模板分子苯酚的非印迹聚合物(NIPs),除不加苯酚外,其余步骤皆和印迹聚合物的制备一样,用于后续非印迹电化学传感器的制备。

1.4 金电极的预处理

将麂皮保持平整,在麂皮表面撒上适量的 1.0 μm 的氧化铝粉末,和蒸馏水混合成糊状,手握电极,使电极垂直于麂皮,让电极需要打磨的面绕八字反复研磨,力度适当即可,打磨完后用蒸馏水冲洗镜面,然后将电极再放置于适量的 0.3 μm 氧化铝粉末和蒸馏水混合成的糊状中研磨,步骤同上。用蒸馏水洗净电极表面。测试处理效果时可在电极表面滴一滴蒸馏水,若只有一滴水珠在中间的镜面中而不是覆盖整个电极平面,则处理效果较好。接着将处理后的金电极置于浓度为 98% 的 H_2SO_4 和过氧化氢体积比为 7:3 混合液中超声清洗 6 min,之后再将电极置于无水乙醇中超声清洗 6 min,最后将电极置于纯化水中超声清洗 6 min^[16]。各取 5 mL 氯化钾、铁氰化钾和亚铁氰化钾,混合均匀后的混合液作为底液,将电极置于底液中进行循环伏安测试,当峰电流较高且稳定,则处理效果良好。

1.5 分子印迹电化学传感器的制备

苯酚分子印迹电化学传感器的制备:首先制备 0.1 g/L 的壳聚糖溶液,将已处理的金电极置于溶液中 8 h。由于生物大分子壳聚糖具有成膜性、生物相容性等特性^[17],能够使壳聚糖较好地集聚于电极表面,壳聚糖的增敏作用使电极能更好地吸附分子印迹聚合物。将置于壳聚糖溶液中的电极取出,用 N_2 吹干(防止空气氧化)。将完全吹干的电极于苯酚分子印迹聚合物中浸泡 8 h,聚合物与壳聚糖的强结合作用^[18]使模板分子苯酚间接聚集到金电极上。之后将电极取出,同样用 N_2 吹干,电极表面干燥后便得到聚合物的修饰电极。将修饰电极置于 0.1 mol/L NaOH 溶液中洗脱 20 min,使氢氧化钠与苯酚中和,除去模板分子苯酚,从而在电极表面的印迹膜上留下苯酚分子的专一识别孔穴,即制得苯酚分子印迹电化学传感器,如图 1 所示。

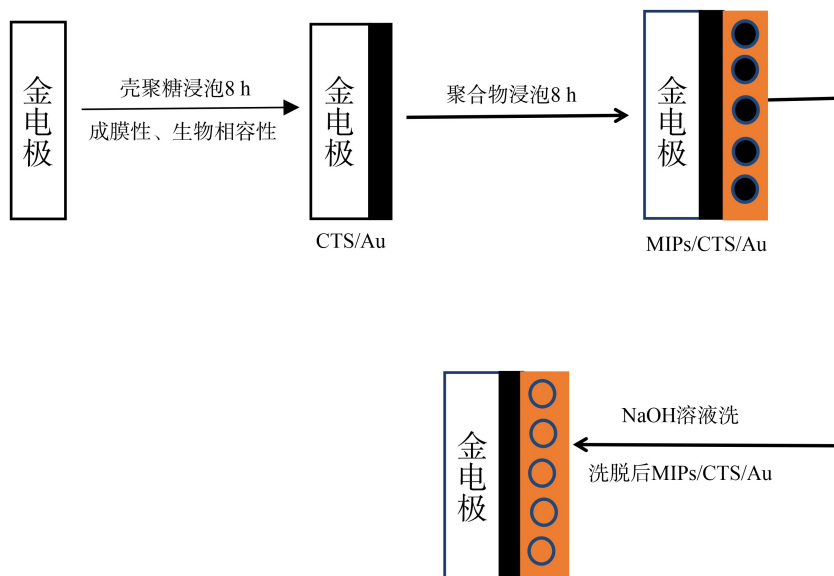


图 1 苯酚印迹电极的制备流程

Figure 1 Preparation process of phenol molecularly imprinted electrode

非印迹电化学传感器的制备:同制备印迹电化学传感器一样的方法,将已处理的金电极置于制备好的非印迹聚合物中浸泡 8 h,得到非印迹电化学传感器。

1.6 分子印迹电化学传感器的性能及机理的电化学表征

采取电化学法对制得的传感器性能进行表征,运用差分脉冲法、循环伏安法、交流阻抗法对传感器进行检测,得到相关的电信号,从而能够分析裸电极、苯酚印迹电极和非印迹电极上的机理。在三电极体系中,分别以裸电极、印迹电极和非印迹电极作为工作电极,与 AgCl/Ag 作参比电极及铂作为辅助电极在循环伏安法下进行测定。测定参数为:电位范围选择 $-1 \sim +1$ V 之间,采样间隔设置为 5 mV,扫描速度 200 mV/s,灵敏度为 2;各量取 5 mL 浓度为 5 mmol/L 的铁氰化钾、5 mmol/L 的亚铁氰化钾、0.1 mol/L 的氯化钾^[19]混合均匀后的混合液作为扫描底液进行扫描,即可得出不同的循环伏安图。同样的三电极体系中,改变参数,选择差分脉冲法测定,设置电位范围在 $-0.4 \sim 0.6$ V 间,采样间隔 5 mV,脉冲间隔为 200 mS,脉冲幅度 20 mV,脉冲宽度 60 mS,在同样的底液下中进行表征。设定频率为 0.1~100 kHz 范围内,利用交流阻抗谱测定可以反映电极界面动力学过程,测定不同工作电极阻抗的大小。

1.7 苯酚分子印迹聚合物形貌表征

将制备的非印迹聚合物和印迹聚合物在完全干燥后置于扫描电镜 (SEM) 下观察,其中工作电压为 5 kV,电流大小为 10 μA ,在不同放大倍数下对比它们的形貌差异。

2 结果与讨论

2.1 洗脱时间的确定

将制备的吸附分子印迹聚合物的电极在 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液中以不同时间梯度下洗脱,洗脱时间设置在 5、10、15、20、30 min。将不同洗脱时间的电极采取循环伏安法在底液中进行扫描,得到不同的循环伏安图,如图 2 所示。将图形进行叠加对比可以清楚地看到,随洗脱时间的增加,峰电流不断增大;当洗脱时间为 20 min 时,峰电流最大;如超过 20 min 即洗脱 30 min 时峰电流略有下降。因此选择 20 min 洗脱时间效果最佳。对不同的峰电流进行探讨,当洗脱时间较短时,传感器上敏感材料由于洗脱不够充分,其洗脱后留下的三维孔穴数量较小,则电信号较弱^[20]。随着洗脱时间的增加,孔穴数量增加,电信号加强。洗脱时间过长导致电信号下降,其原因可能是洗脱时间太久使得印迹膜发生轻微溶胀从而导致印

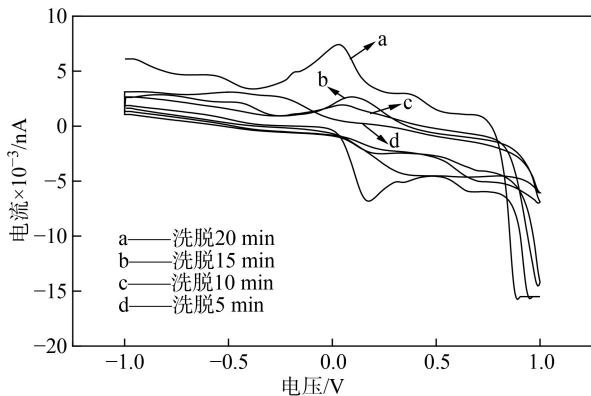


图 2 不同洗脱时间印迹膜的峰电流

Figure 2 Peak current of different elution time molecularly imprinted membrane

迹位点被阻塞,从而电信号下降。其中洗脱的反应方程式为: $C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O$ 。

2.2 分子印迹膜的电化学表征

2.2.1 循环伏安法表征 以 0.1 mol/L 氯化钾+5 mmol/L 铁氰化钾+5 mmol/L 亚铁氰化钾混合液(体积比 1 : 1 : 1)作为探针对不同电极在进行循环伏安表征。在 $-1 \sim 1$ V 的电位范围内得到不同的循环伏安图,通过叠加对比进行分析。

将制备好的苯酚分子印迹电化学传感器放置于电活性探针溶液中进行循环伏安扫描,依据探针离子 $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ 的氧化还原行为,间接证实苯酚分子印迹电化学传感器的分子印迹效应^[21]。从图 3(A)可以看到印迹电极未洗脱模板分子苯酚时曲线 d 呈现出较为平滑的直线状,几乎不出现氧化还原的峰。由此可以验证金电极经过溶液聚合后表面覆盖着一层致密的导电性能差的苯酚分子印迹膜,这层致密印迹膜阻碍了 $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ 到电极表面发生氧化还原反应。由图 3(B)可知,经洗脱模板分子苯酚后的印迹电极氧化峰电流为 6134 nA,未洗脱的印迹电极氧化峰电流为 2171 nA,对比表明印迹电极经过洗脱液洗脱后在印迹膜表明留下与目标分子特异性识别的印迹孔穴,使得具有电活性的底液能够通过孔穴与识别元件接触, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 到达金电极表面发生氧化还原反应而转化为电信号,故洗脱后的印迹电极的峰电流增大。非印迹电极(图 3A)由于表面同样覆盖致密的膜,表面没有孔穴使得 $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ 迁移到电极表面发生氧化还原反应而转化为电信号,故峰电流较小。裸电极的氧化峰电流大小为 7040 nA,洗脱后的印迹电极氧化峰电流为 4000 nA,表明洗脱后的印迹电极仍有部分模板分子镶嵌在膜上,印迹孔穴只允许部分的 $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ 到达电极表面转化为电信号。

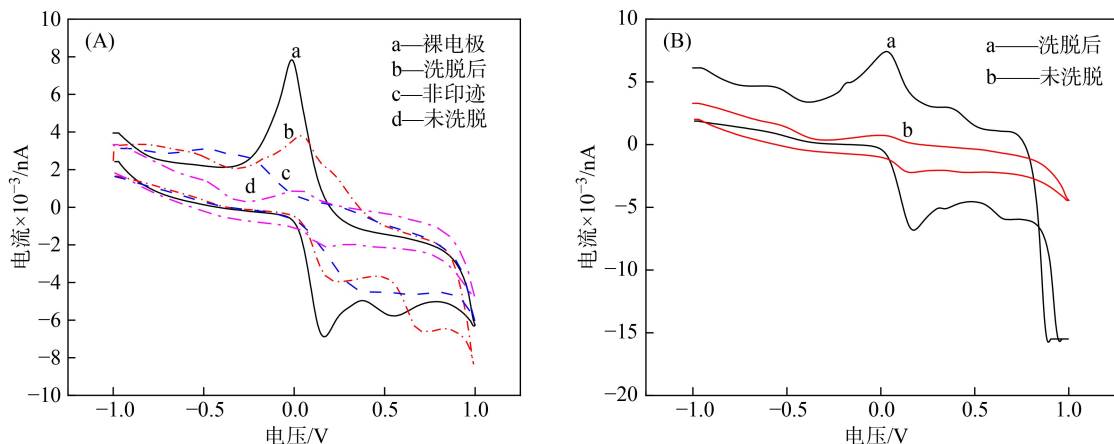


图 3 (A)不同电极的循环伏安图,(B)分子印迹电极洗脱前后的循环伏安曲线

Figure 3 CV curves of (A) different electrodes and (B) molecularly imprinted electrode before and after elution

2.2.2 交流阻抗法表征 将不同电极置于扫描底液中采用交流阻抗法来表征电极界面动力学。从图 4 中可以看出,裸电极几乎呈直线状,说明这一过程电子转移速率很快,电化学过程主要受扩散作用^[22],而其他曲线在高频区呈半圆状,低频率呈直线状,分析原因可能是电极表面的聚合膜阻碍了界面电子的传递。曲线的半圆状直径越大说明阻抗越大。从图中还可以看出洗脱后的印迹电极比非印迹电极及分子印迹聚合物电极的阻抗小得多,进一步证实了循环伏安图表明印迹效应,即非印迹电极和未洗脱的印迹电极由于电极表层覆盖致密的不导电的印迹膜,使得具有电活性的底液中的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 无法到达电极表面进行氧化还原反应,阻抗较大;而洗脱后的印迹电极因为洗脱后在印迹膜表面留下一定数量的孔穴,孔穴作为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 和识别元件接触的通道,故 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 可在电极上转化为电信号,阻抗较小。

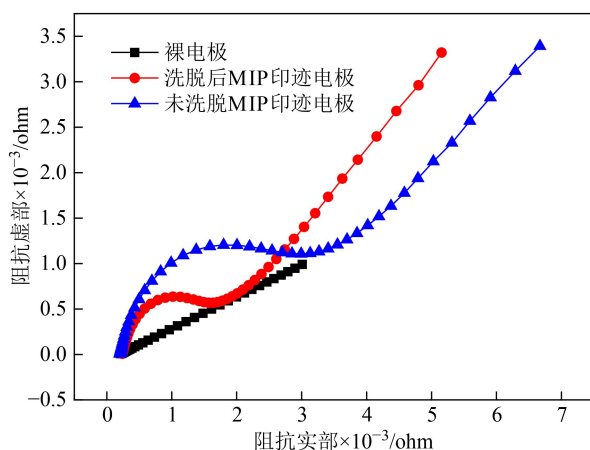


图 4 不同电极的交流阻抗图

Figure 4 AC impedance map of different electrodes

2.3 分子印迹聚合物的形貌表征

将 3 个硅片置于无水乙醇的烧杯中超声清洗 6 min 后,再用纯化水超声清洗 6 min,用 N_2 吹干。将预处理后的硅片置于 0.1 g/L 壳聚糖中浸泡 8 h 后,用 N_2 吹干。之后将 2 片硅片浸泡在苯酚分子印迹聚合物溶液中,另外一片则置于未加苯酚的非印迹聚合物溶液中 8 h,然后用 N_2 将硅片吹干。

将上述制得的 2 片硅片分别置于洗脱液中洗脱 20 min,一片洗去模板分子苯酚后得到苯酚分子印迹聚合物,另一片为非印迹聚合物。由于硅片上仍残留少量水分子,将硅片置于烘箱中 2 h 烘干,温度设置为 70 $^{\circ}\text{C}$ 。将干燥后的硅片在扫描电镜(SEM)下观察,同时对 0.1 g/L 壳聚糖浸泡过的硅片表征。

从图 5(a)和 5(b)中可以看见吸附壳聚糖硅片和非印迹聚合物的硅片表面覆盖小型微球体,图 5(a)中球体多层叠加紧密,图 5(b)中球体之间相互交错明显。图 5(c)中苯酚分子印迹聚合物在硅片上呈现许多沟壑状,其形状多为不规则和图 5(a)和 5(b)中的小型微球体明显不同,正是这种结构使得印迹聚合物对模板分子的吸附能力大大增加^[23]。

2.4 苯酚分子印迹电化学传感器的线性关系和标准曲线

在制备的 5 mmol/L 的铁氰化钾、5 mmol/L 的亚铁氰化钾、0.1 mol/L 的氯化钾混合均匀后的混合液($V_1 : V_2 : V_3 = 1 : 1 : 1$)作为扫描底液,设置电位范围在 $-0.4 \sim 0.6$ V,在 $0 \sim 24.6 \times 10^{-6}$ mg/L 的苯酚溶液中,以洗脱后的苯酚分子印迹电极为工作电极、辅助电极和参比电极构成的三电极体系中,采用差分脉冲法对印迹电极进行电化学表征,得到吸附不同浓度苯酚的印迹电极的差分脉冲图。

以投加不同浓度苯酚为横坐标,各浓度苯酚产生的峰电流与未加苯酚产生的峰电流差值为纵坐标。得到苯酚响应电流的校准曲线。

从图 6 的差分脉冲图中可以通过对比再次验证洗脱后的印迹电极表面印迹膜经洗脱后留下与苯酚

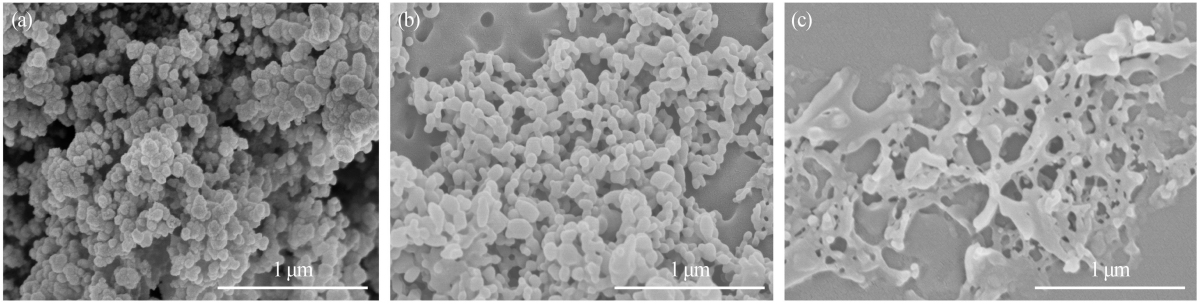


图 5 (a) 0.1 g/L 壳聚糖,(b)非印迹聚合物,(c)印迹聚合物的 SEM 图

Figure 5 SEM images of (a) 0.1 g/L chitosan, (b) unimolecularly imprinted membrane, (c) phenol molecularly imprinted membrane

分子结构特异性结合的孔穴,随着投加的苯酚浓度增加,印迹孔穴被填充,能够到达电极表面的有效探针离子浓度下降,从而转化的电信号减少,则峰电流下降。当投加的苯酚浓度达一定值时,峰电流不再变化,分析原因可能是电极印迹膜上孔穴已全部被填充。

从图 7 可以看出苯酚分子印迹电化学传感器在苯酚浓度为在 $6.7\times 10^{-6}\sim 24.6\times 10^{-6}$ mg/L 的范围内线性关系良好,其线性方程表示为 $I_n-I_0=23.043X-38.04$ (其中 I_0 为未加苯酚时产生的峰电流, I_n 为投加不同苯酚浓度所产生的峰电流),相关线性系数 $R^2=0.9915$,其检出限 DL 为 3.55×10^{-9} mg/L (SD 为 2.5 节中的相对标准偏差值, α 为图 7 中的校准曲线斜率),计算如下:

$$DL=\frac{3SD}{a}\times 10^6=\frac{3\times 2.73\%}{23.043}\times 10^{-6}=3.55\times 10^{-9}$$

(1)

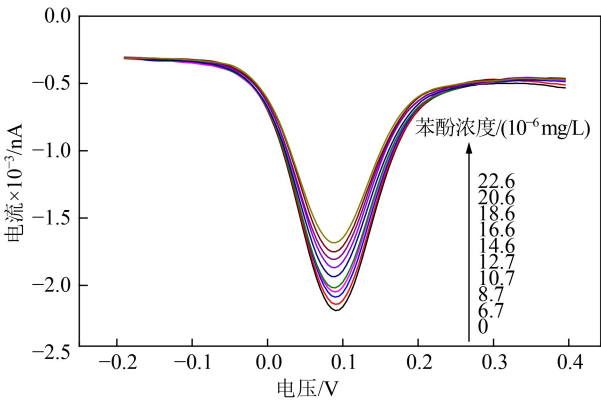


图 6 不同浓度苯酚的差分脉冲图

Figure 6 DPV of phenol in different concentrations

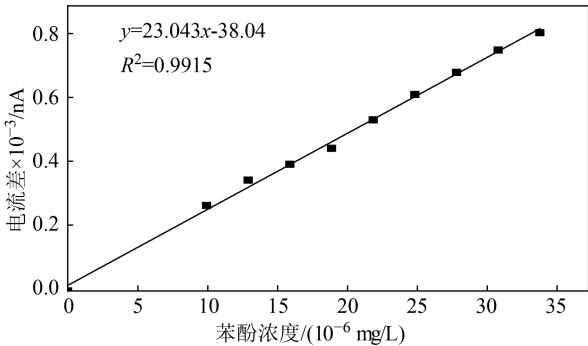


图 7 苯酚响应电流的校准曲线

Figure 7 The calibration curves of peak current versus phenol concentration

2.5 苯酚分子印迹电化学传感器的重现性和稳定性

为考察苯酚分子印迹电化学传感器的重现性,在实验条件优化达到最佳情况下,将电极置于含 5 μL 10⁻⁶ mg/L 苯酚浓液的扫描底液中,采取差分脉冲法,对苯酚分子印迹电化学传感器在同等实验条件下连续测定 6 次,对苯酚分子印迹电化学传感器在同等实验条件下连续测定 6 次,峰电流(nA)依次为: 2842、2884、2836、2808、2832、2882。其相对标准偏差为:

$$SD = \sqrt{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2 \frac{1}{n}} \times 100\% = 2.73\%$$

(2)

可以看到苯酚分子印迹电化学传感器相对标准偏差为 2.73%<5%,故其具有良好的重现性^[24]。每天对该传感器在同等实验条件下测试 3 次,连续测试 10 天,结果表明,测定 5 天后电流的响应值降到 93.7%,测定 10 天后电流降到 90.3%,从而可以表明该传感器具有良好的稳定性。

2.6 分子印迹电化学传感器的干扰性

将制备的洗脱后印迹电极置于含 3×10⁻⁶ mg/L 浓度的苯酚的扫描底液中,采用差分脉冲法测定其峰电流,再分别投加同浓度的甲醛、丙酮、间苯二酚于底液中,观察加入后的峰电流变化值,见表 1。依据干扰公式 $K = \Delta I_r / \Delta I_0$ (其中 ΔI_0 为空白浓液投加苯酚所产生的峰电流变化值, ΔI_r 为往含苯酚的底液中投加干扰物所产生的峰电流变化值)来判定干扰物的干扰程度。通过实验表明,甲醛、丙酮、间苯二酚的干扰值较小。通过得到的干扰值表明苯酚分子印迹膜上的孔穴对苯酚有特异性识别能力,由于苯酚分子印迹聚合物作为传感器表面的印迹膜具有吸附识别苯酚的印迹空穴,也进一步说明是苯酚分子印迹空穴形状引起而对其他物质抗干扰性强,该传感器具有良好的选择性^[25]。

表 1 共存物质对苯酚测定的干扰影响
Table 1 Effects of coexisting substances on phenol determination

干扰物	空白样峰电流 (nA)	投加苯酚时峰 电流(nA)	苯酚/干扰离子 峰电流(nA)	ΔI_0	ΔI_r	干扰值
甲醛	2959	2617	2641	342	24	0.07
丙酮	2959	2617	2655	342	38	0.11
间苯二酚	2959	2617	2680	342	63	0.18

2.7 样品测定

芳名湖坐落于学校校内教职工和学生生活区,取 100 mL 芳名湖水样,经过滤沉淀后,用微量注射器取 3 μL 上清液水样于底液中,采取差分脉冲法测定峰电流,计算其与空白样峰电流的差值,将得到的差值带入图 7 的校准曲线,从而测定出芳名湖中苯酚的含量。取 10 μL 浓度为 10⁻⁶ mg/L 的苯酚浓液于含有水样的扫描底液中,同样采取差分脉冲法测定混合液的峰电流,按上述方法测得到混合液的苯酚含量,从而计算出回收率值,结果表明苯酚分子印迹电化学传感器具有优良的抗干扰性,如表 2 所示。

表 2 水样中苯酚含量检测
Table 2 Determination of phenol content in water samples

样品	I_n (nA)	I_0 (nA)	$I_n - I_0$ (nA)	苯酚含量 (10 ⁻³ mg/L)	平均值 (10 ⁻³ mg/L)	相对标准 偏差(%)	加标量 (10 ⁻⁶ mg/L)	检出量 (10 ⁻⁶ mg/L)	回收率 (%)
水样	1808		942	0.0425					
	1890	2750	860	0.0390	0.0411	0.15	10.7	9.86	92.15
	1825		925	0.0418					

测得芳茗湖水中苯酚含量为 4.11×10⁻⁵ mg/L,查《地表水水环境质量标准》(GB 3838-2002)可知水

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.015

体中苯酚含量未超标,符合国家Ⅰ类水标准。

3 结 论

(1)本次实验采取溶液聚合法制备苯酚分子印迹聚合物,结合分子印迹技术和自组装技术制得苯酚分子印迹电化学传感器,制备过程利用壳聚糖的增敏作用使金电极更好地吸附聚合物,采取电化学法和电子显微镜对苯酚分子印迹电化学传感器进行性能和形貌的表征。

(2)通过实验得知苯酚分子印迹电化学传感器在苯酚浓度为在 $6.7\times10^{-6}\sim24.6\times10^{-6}$ mg/L 的范围内线性关系良好,其线性方程表示为 $y=23.043x-38.04$,相关线性系数 $R^2=0.9915$,其检出限为 3.55×10^{-9} mg/L。国标法采取直接光度法测定苯酚的最低检出限为 0.064 mg/L^[26],而制得的分子印迹电化学传感器对苯酚的灵敏度高。

(3)虽然分子印迹电化学传感器具有许多优势,但实验中发现印迹电极存在洗脱困难的问题,可能是洗脱剂的选择或其浓度还有待优化,之后将加以改进。实验借助多种方法表征,证明制备的苯酚分子印迹传感器对模板分子苯酚具有特异识别能力,具有良好的抗干扰能力。将该传感器用于水体中苯酚含量的检测,获得满意的结果,可以为检测苯酚提供一种快速可靠的方法。

参考文献:

[1] 欧阳科,谢珊,叶欣怡,韩昌福. 水处理技术, 2019, 45(3): 97~101.

[2] 吕惠萍,朱琪,马心英,陈美凤,明晓娜. 菏泽学院学报, 2019, 41(2): 48~51.

[3] 张彩云,范丽芳,张国娟,王贵珍,郭玉晶. 分析科学学报, 2019, 35(2): 139~144.

[4] Sursyakova V V, Burmakina G V, Rubaylo A I. J Anal Chem, 2015, 70(1):98~105.

[5] Noorashikin M S, Nur Nadiah A B, Nurain I, Siti Aisyah A A, Siti Zulaika M R. Desalin Water Treat, 2016, 57(33): 15486~15494.

[6] 欧天成,郭艳芬,陈少芳,谭倩,练翠雯. 世界最新医学信息文摘, 2018, 18(20): 1~2.

[7] 蔡苇. 科技与企业, 2014, 22(17): 322.

[8] 龚正君,黄玉明,章竹君. 分析化学, 2002, 30(9): 1123~1125.

[9] 王成,郭建良,饶国宁. 化工进展, 2020, 9(39):3757~3765.

[10] 宫明慧,杨珊珊,李树生,匡芮,孔祥正. 高等学校化学学报, 2019,6(40): 1317~1323.

[11] Wei M T, Geng X, Liu Y R, Long H G, Du J Y. J Electroanal Chem, 2019, 842(1): 184~192.

[12] Yang J, Hu Y, Li Y C. Biosens Bioelectron, 2019, 135(15): 224~230.

[13] Chen L, Li B. ChemInform, 2012, 43(44):2613~2621.

[14] 谢成根,李淮芬,谢春艳,周汉坤. 分析化学, 2009, 37(7): 1045~1048.

[15] 胡文英,赵晓旭,蔡庚煌. 高分子通报, 2019, (7): 52~61.

[16] 付丛,韦宏伟,杜娟,李建平. 分析科学学报, 2014, 30(2): 181~185.

[17] 蒙毅. 壳聚糖修饰电极在电化学传感器中的应用. 青岛: 青岛科技大学, 2007, 65.

[18] 刘志航. 分子印迹聚合物膜电化学传感器的研究与应用. 长沙: 湖南大学, 2005, 85.

[19] 朱培杰,刘艳清,姚凤,马国坚,汪洪武. 分析测试学报, 2018, 37(7): 804~809.

[20] 李会香,许小丽,陈惠,张松,孔继. 分析化学, 2012, 40(6): 817~822.

[21] 赵玲钰,高林,庞军,高文惠. 食品科学, 2017, 38(8): 283~289.

[22] 殷静芬,连惠婷,孙向英,刘斌. 华侨大学学报: 自然科学版, 2012, 36(1): 162~168.

[23] 姚伟,高志贤,房彦军,程义勇. 化工进展, 2007,26(6):869~872.

[24] 利健文,韦寿莲,江杰涛. 分析化学, 2016, 44(1): 103~109.

[25] 魏小龙,钱亚眩,张亚芳,王志华. 化学通报, 2018, 81(3): 223~230.

[26] 王存美. 河北建筑工程学院学报, 2000, 18(4): 81~82,85.

Preparation and Application of Phenol Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer

HU Wen-ying* , LIU Tao, WU Qiang-qiang

(College of Environmental and Biological Engineering, Putian University, Fujian Key Laboratory of Ecology-toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas, Fujian Provincial University, Putian 351100, China)

Abstract: With phenol as the target molecule, acrylamide as functional monomer, methyl acrylamide as cross-linking agent and azobisisobutyronitrile as initiator, the phenol molecular imprinted polymers were prepared by solution polymerization. Based on self-assembly technology, the adsorption process of polymers on the gold electrode was enhanced by the sensitization of chitosan to prepare phenol molecular blot electrochemical sensors. Scanning electron microscopy results showed the surface of imprinted polymer presented many grooves and many voids. The successful preparation of electrochemical sensor was verified by cyclic voltammetry (CV) and AC impedance (alternating current impedance). By optimizing the experimental conditions, the peak current time was best when the time was 20min. Phenol concentration had a good linear relationship with peak current within the range $6.7 \times 10^{-6} \sim 24.6 \times 10^{-6}$ mg/L, and its detection limit was 3.55×10^{-9} mg/L. The prepared sensor was used to test the water sample to determine the phenol content, and the effect was remarkable.

Key words: Phenol; Electrochemical sensor; Molecularly imprinted; Solution polymerization