

# 纳米金/还原氧化石墨烯修饰的盐酸环丙沙星分子印迹电化学传感器

闫长领<sup>a</sup>,王公珂<sup>b</sup>,张瑞星<sup>a</sup>

(河南师范大学 a.化学化工学院;b.材料科学与工程学院,河南 新乡 453007)

**摘要:**以吡咯和邻苯二胺为功能单体,以盐酸环丙沙星为模板,在纳米金和还原氧化石墨烯(AuNP/rGO)修饰的玻碳电极上,采用电化学方法制备分子印迹聚合物薄膜电化学传感器.利用扫描电镜对修饰电极表面形貌进行表征;电化学技术测试分子印迹传感器性能.研究了纳米金和还原氧化石墨烯用量对电极电化学性能的影响,并对传感器制备和测试条件进行了优化.在优化条件下,分子印迹传感器对盐酸环丙沙星具有宽的线性检测范围( $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  mol/L),低检测限( $7.41 \times 10^{-12}$  mol/L( $S/N=3$ )),选择性高,稳定性好.此外,该传感器成功检测出了实际药品和牛奶样品中的盐酸环丙沙星.

**关键词:**分子印迹;纳米金颗粒;还原氧化石墨烯;盐酸环丙沙星;电化学传感器

**中图分类号:**O657.1

**文献标志码:**A

喹诺酮类药物是一组人工合成的广谱抗生素,可有效地抑制革兰氏阳性和革兰氏阴性有氧病原体引起的细菌感染.喹诺酮类药物以细菌的脱氧核糖核酸(DNA)为靶,通过抑制 DNA 回旋酶作用,造成细菌 DNA 的不可逆损害,从而达到抗菌效果.盐酸环丙沙星是喹诺酮类药物中最重要的一种,广泛用于治疗尿道、呼吸道、胃肠道、眼部、皮肤感染,以及性传染疾病<sup>[1-2]</sup>;盐酸环丙沙星作为一种常规药物还被用于动物疾病的防治.盐酸环丙沙星的大量使用,导致其易在血液中残留,而这种残留会引起弯曲杆菌、沙门杆菌和大肠杆菌对盐酸环丙沙星的耐药性<sup>[3]</sup>.目前,已有多种技术方法用于盐酸环丙沙星残留的检测,最常用的方法是高效液相色谱法,该方法与紫外、荧光及质谱联用可对盐酸环丙沙星残留进行有效检测<sup>[4-6]</sup>.与高效液相色谱法相比,电化学分析技术具有许多优点,如方法简单、成本低、省时、线性范围广、精度和准确度高等<sup>[7]</sup>.

分子印迹技术可以制备出在空间结构和键合作用上与模板分子完全匹配的分子识别位点<sup>[8]</sup>,从而提高传感器的选择性和专一识别能力.纳米金具有导电性高、生物相容性好、电活性表面积大等独特性能,成为非常有吸引力的生物传感器材料;还原石墨烯具有大的比表面积和良好的生物相容性,具有电化学窗口宽、电子转移速率快、电催化活性高等优点,修饰到电极上可提高电极的比表面积,增强其导电性,进而显著提高检测信号和传感器的灵敏度<sup>[9-13]</sup>.司凯萌等<sup>[9]</sup>利用电化学沉积技术将纳米金粒子沉积在玻碳电极上,制备了叶酸电化学传感器,提高了测定叶酸的灵敏度;通过部分电化学还原法<sup>[12]</sup>,将还原石墨烯对玻碳电极进行修饰,可得到用于测定苦参碱的传感器,该方法具有较低的检出限,较好重现性、再现性和准确度,并具有一定的抗干扰能力,为较低浓度的苦参碱的测定提供了技术参考.本文将纳米金和还原石墨烯同时修饰到玻碳电极上,制备盐酸环丙沙星分子印迹传感器,以期改善传感器的性能.

在纳米金(AuNPs)和还原石墨烯(rGO)修饰过的玻碳电极上,以盐酸环丙沙星(CPX)为分子模板,以吡咯(Py)和邻苯二胺(OPD)为单体,通过电化学聚合方法得到盐酸环丙沙星分子印迹电化学传感器,利用方波伏安法(SWV)对传感器的性能进行测试,传感器具有选择性好、灵敏度高、使用方便等优点.

**收稿日期:**2021-12-16;**修回日期:**2022-02-28.

**基金项目:**国家自然科学基金(21973028).

**作者简介(通信作者):**闫长领(1965—),男,河南清丰人,河南师范大学副教授,博士,研究方向为电化学传感器,E-mail: yanchangling@163.com.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

CH1660D 型电化学工作站(北京华科普天科技有限责任公司);三电极系统:以 232 型饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,213 型铂电极为对电极,直径 5 mm 的玻碳电极为工作电极;SUPRA 40 型场发射扫描电子显微镜(Carl Zeiss AG).吡咯、邻苯二胺和盐酸环丙沙星均为阿拉丁试剂,吡咯使用前通过减压蒸馏纯化;氯金酸(AR, Alfa-Aesar),石墨(AR, 深圳瀚辉石墨有限公司),其余试剂均为分析纯,实验用水为高纯水.

### 1.2 玻碳电极的处理

将玻碳电极用 0.05  $\mu\text{m}$  的氧化铝进行抛光,用高纯水冲洗后超声清洗 5 min,再用无水乙醇冲洗,然后放入 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中激活,激活成功后取出清洗备用.

### 1.3 AuNPs/rGO 的制备

AuNPs 的制备:将 50 mL 二次水在圆底烧瓶中加热并搅拌至微沸,取 0.75 mL 质量分数为 2% 的氯金酸溶液加入烧瓶,接着快速把 5.4 mL 的质量分数为 1% 的柠檬酸三钠溶液加入其中,再加热 15 min 后,关闭电源,继续搅拌冷却到室温,放入 4  $^\circ\text{C}$  的冰箱中保存.

rGO 的制备:石墨烯(GO)参照 Hummer 的方法<sup>[14]</sup>合成;将合成的 GO 进行还原,取 20 mg 的 GO 和 200 mg 的抗坏血酸,用 10 mL 的二次水溶解,25  $^\circ\text{C}$  的温度下放置 5 h.壳聚糖(CS)用醋酸稀释成 0.05% (质量分数)溶液.将制得的 CS 与 rGO 按体积比 1 : 2 的比例超声混合 10 min.

按照体积比为 1 : 1 比例,取 AuNPs 溶液与 CS 和 rGO 的混合液超声混合 20 min,得到 AuNPs/rGO 混合液.

### 1.4 分子印迹电极的制备

将 20  $\mu\text{L}$  的 AuNPs/rGO 混合液均匀滴涂在玻碳电极表面,对电极进行修饰,室温干燥后放入制备液中进行电化学聚合.制备液为溶解有 Py, OPD 和 CPX 的 0.1 mol/L (pH = 2.5 ~ 5.5) 的醋酸缓冲溶液,溶液中 Py 和 OPD 复合单体的总浓度为 20 mmol/L, CPX 为模板分子,其浓度在 3 ~ 20 mmol/L 之间.电化学聚合采用循环伏安(CV)法进行,其电势扫描范围是 -0.1 ~ 1.2 V,扫描速度是 50 mV/s,扫描循环次数为 5 ~ 35 次.

聚合完成后,将分子印迹聚合物(MIP)电极放入洗脱液中以除去模板分子,用水清洗后得到分子印迹电极.洗脱液是 2 mol/L 的 NaOH 溶液与无水乙醇按照体积比 1 : 3 配制而成.非印迹聚合膜(NIP)在同样的实验条件下制备,只是溶液中不加入模板.

### 1.5 检测方法

采用方波伏安法对传感器性能进行检测.检测时以 5 mmol/L 的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液(含 1 mol/L KCl)作探针溶液,扫描电位区间为 -0.1 ~ 0.6 V,电位增量为 5 mV/s,方波振幅为 50 mV,方波频率为 20 Hz.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同电极的扫描电镜

不同电极的形貌如图 1 所示.裸电极(图 1(a))表面光滑均匀平整,电极分别经 AuNPs 和 rGO 修饰后,表面分别覆盖一层纳米金微粒(图 1(b))和层状结构的还原氧化石墨烯(图 1(c)),图 1(d)表明 AuNPs 和 rGO 同时修饰在了玻碳电极上,同时纳米金微粒分散在层状石墨烯的间隙里,增大了电极的表面积,为形成较多的印迹位点提供了条件.

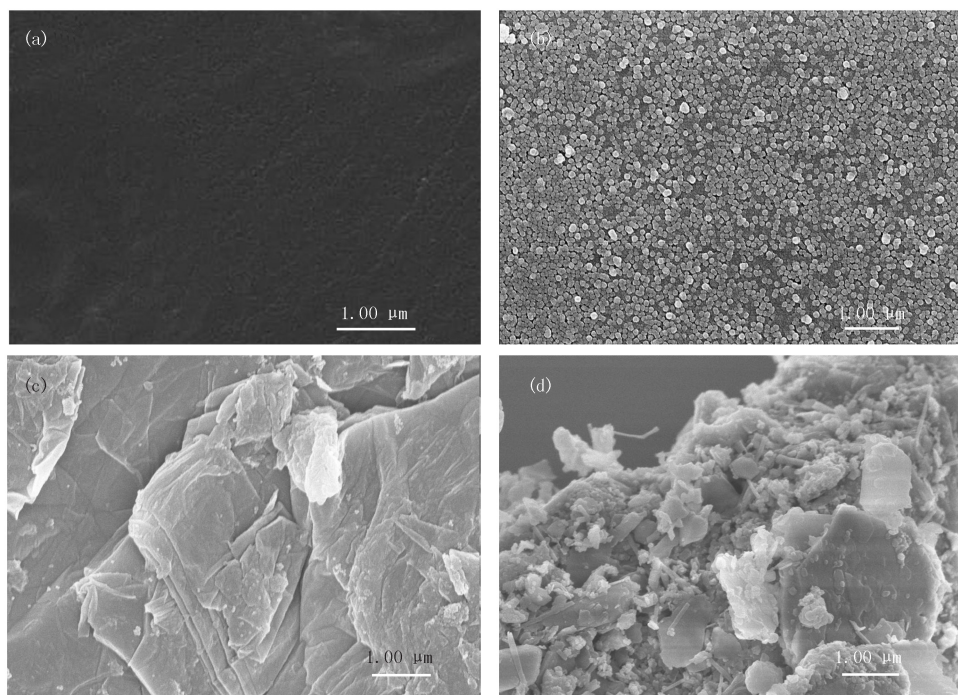
### 2.2 分子印迹聚合膜的电化学聚合

以 Py 和 OPD 为复合单体,CPX 为模板分子,在醋酸缓冲溶液中进行电化学聚合.电聚合循环伏安过程如图 2 所示.可以看出,最初几次循环的电流较大,这可能是由于电极通过修饰后表面积较大,有利于聚合反应的进行.随循环次数的增加电流逐渐下降,说明绝缘的分子印迹聚合膜不断形成.

### 2.3 电极的电化学表征

在三电极体系中用铁氰化钾作为分子探针,采用方波伏安法对不同电极的电化学性质进行表征,结果如

图 3.可以看出纳米金和还原氧化石墨烯修饰过的玻碳电极(a 线)峰电流最大高于裸电极(b 线),这一方面可能是经过修饰增大了电极表面积,另一方面纳米金和还原氧化石墨烯都具有良好的导电性,提高了电极的导电能力.e 线和 f 线表明,分子印迹和非印迹的聚合膜电极的峰电流均几乎为零,表明聚合膜不具有导电性.印迹电极经洗脱后(c 线)导电能力增强,表明经洗脱印迹电极释放出印迹位点,探针分子能穿过印迹膜达到电极的表面产生响应电流;当印迹电极重新吸附模板分子后(d 线)峰电流下降,这是因为模板分子占据了印迹位点,使得穿过聚合膜的探针分子减少.



(a) 裸电极; (b) 经AuNPs修饰的电极; (c) 经rGO修饰的电极; (d) 经AuNPs/rGO修饰的电极.

图1 不同电极表面的场发射扫描电镜图

Fig.1 FESEM of different electrodes

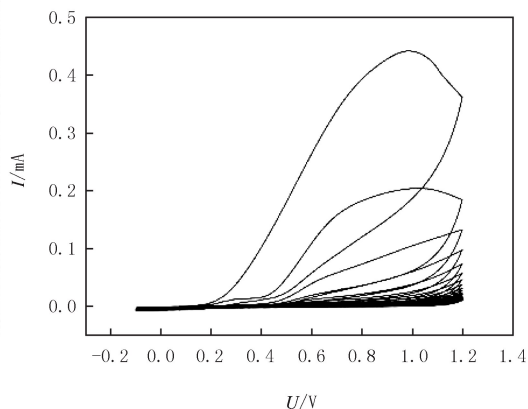


图2 分子印迹薄膜的循环伏安电化学聚合

Fig.2 Cyclic voltammogram for the electropolymerization of molecularly imprinted membrane

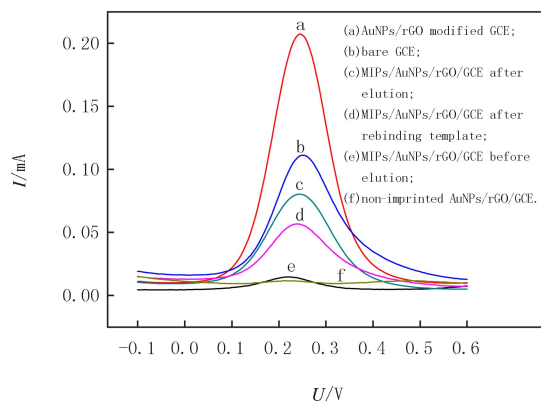


图3 不同电极的方波伏安图

Fig.3 SWVs of different electrodes

## 2.4 制备条件的优化

### 2.4.1 电极的修饰

用 AuNPs/rGO 复合材料对玻碳电极进行修饰,复合材料的用量对电极的性能会产生一定的影响.实验采用滴涂的方法对电极进行修饰,考察了复合材料滴涂量对电极导电性的影响.图 4 为复合材料用量不同时

的电极峰电流.由图 4 可知用 AuNPs/rGO 修饰电极能明显提高电极的导电能力,当用量为 25  $\mu\text{L}$  时电极的峰电流最大;当用量过多时修饰材料会部分从电极上脱离从而使电极的导电性反而降低,因此实验中采用 25  $\mu\text{L}$  的用量对电极进行修饰.

#### 2.4.2 复合单体比例的优化

为研究单体 Py 与 OPD 的比例对印迹效果影响,将 CPX 的浓度设定为 0.01 mol/L,复合单体的总浓度为 0.02 mol/L,制备了 Py 与 OPD 物质的量之比为 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 和纯单体 Py, OPD 条件下的分子印迹电极,洗脱模板后用方波伏安法对印迹电极进行了检测.结果表明(图 5),当 Py 与 OPD 的物质的量之比为 1 : 1 时,印迹电极具有最高的峰电流,这可能是因为在在此比例时形成的分子印迹位点最多、构型最稳定,有利于电子的转移.

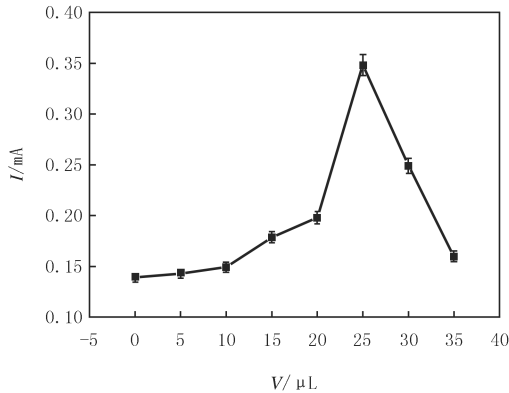


图4 AuNPs/rGO用量对电极峰电流的影响

Fig. 4 The effect of AuNPs/rGO dosage on electrode peak current

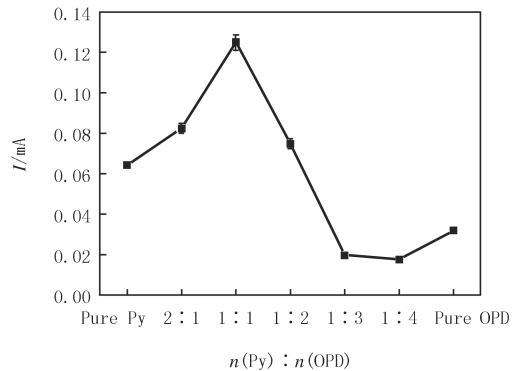


图5 峰电流随n(Py) : n(OPD)的变化

Fig. 5 The change of peak current along with n(Py) : n(OPD)

#### 2.4.3 制备液 pH 值的优化

制备分子印迹传感器的电聚合溶液由 0.1 mol/L 的醋酸缓冲溶液配置,溶液的 pH 值不仅影响功能单体的聚合,还会影响单体与模板分子的相互作用.实验配置了 pH 值为 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 的缓冲溶液,考察了制备液 pH 值对传感器性能的影响,测定结果见图 6.由图 6 可知,在 pH 值为 3.5 时峰电流达到最大,因此采用 pH 为 3.5 的缓冲溶液作为分子印迹传感器的制备液.

#### 2.4.4 模板分子与单体比例的优化

模板分子与单体的比例是影响印迹聚合物中分子印迹位点数量的重要因素之一.保持 Py 和 OPD 的浓度为 0.02 mol/L,配制不同模板 CPX 与单体的物质的量之比(分别为 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7)的制备液,电聚合完成后进行洗脱,用方波伏安法对制得的电极进行测量,结果如图 7 所示.当模板分子较少时形成的印迹位点较少相应地峰电流较小,随着模板分子的增加印迹位点逐渐增多,峰电流也逐渐增大;当模板与单体比例为 1 : 4 时峰电流最大,表明此时形成的有效印迹位点最多;随着模板比例继续增大峰电流稍微有所下降,这可能是因为过多的模板分子影响了单体的聚合,使得有效印迹位点有所减少.

#### 2.4.5 聚合时间的优化

电聚合时间影响分子印迹膜的厚度,实验中考察了循环伏安次数对分子印迹电极性能的影响.图 8 为循环伏安次数不同时得到的分子印迹电极的峰电流.可以看出,当循环次数为 25 圈时电极峰电流最大,这是因为聚合时间过短形成的印迹位点太少,而聚合时间太长又会导致印迹膜太厚,模板不能充分洗脱,有效印迹位点下降.

#### 2.4.6 洗脱时间与吸附时间的优化

洗脱液为体积比为 3 : 1 的无水乙醇与 2 mol/L 的氢氧化钠溶液.将印迹电极浸泡于洗脱液中,每 5 min 取出进行测量,结果(图 9)表明当 15 min 后峰电流达到稳定,为了确保模板分子从印迹位点充分移除,洗脱时间采用 20 min.

配制 5 mmol/L 的 CPX 溶液,将印迹电极放入到所配制溶液中,每 5 min 测试一次,结果(图 10)表明

25 min后电极峰电流达到稳定,说明此时吸附已达平衡,为了确保吸附达到平衡,实验中采用的吸附时间为 30 min.

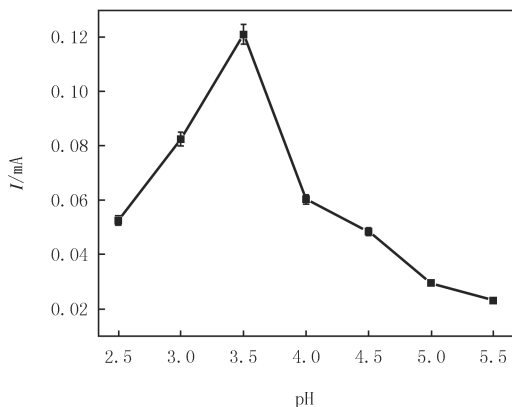


图6 醋酸缓冲溶液pH对分子印迹传感器峰电流的影响

Fig.6 Influence of pH of acetic acid buffer solution on the peak currents of the MIPs sensors

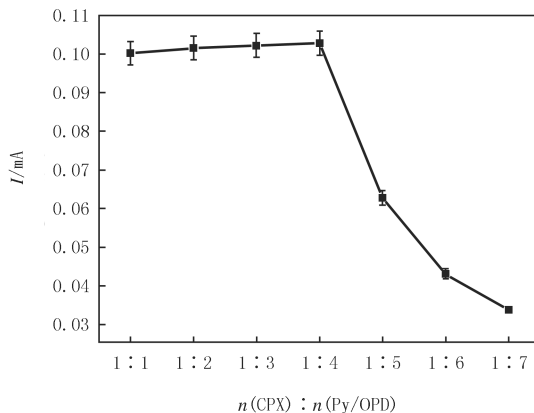


图7 CPX与Py/OPD的不同比例下的峰电流

Fig.7 The peak current of different ratios of n(ciprofloxacin) to n(Py/OPD)

## 2.5 分子印迹传感器的性能表征

### 2.5.1 电化学性能表征

将优化条件下制备的传感器浸入到不同浓度的CPX溶液中 30 min 以上,吸附达到平衡后将传感器取出进行方波伏安测试.图 11 插图是测量结果,可以看出随吸附液 CPX 的浓度增大峰电流逐渐减小,这是因为 CPX 的浓度增大,有较多的印迹位点被占据只能有较少的探针分子穿过印迹薄膜.图 11 是峰电流差(CPX 浓度为 0 时的峰电流值与浓度为 C 时的峰电流值之差)与吸附液浓度对数的关系.可以看出在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 浓度范围内,峰电流差与浓度的对数呈良好的线性关系,其线性回归方程为  $\Delta I/A = 0.121 33 \lg(C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 1.362 44$ ,相关系数为  $R = 0.999 6$ .最低检出限 LOD 为  $7.41 \times 10^{-12}$  mol/L( $S/N = 3$ ).与文献报道的结果相比(表 1),该分子印迹电化学传感器具有较宽的线性测量范围和更低的检测限.

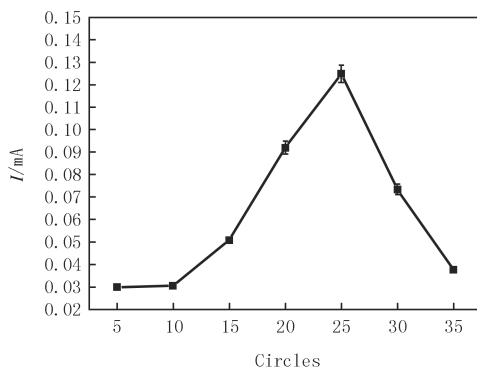


图8 不同聚合时间的峰电流

Fig.8 The peak current at different polymerization times

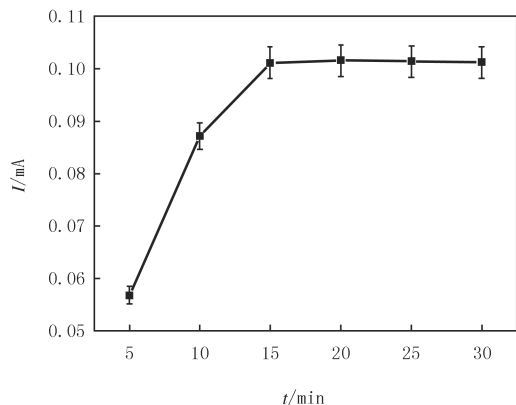


图9 不同洗脱时间的峰电流

Fig.9 The peak current at different elution times

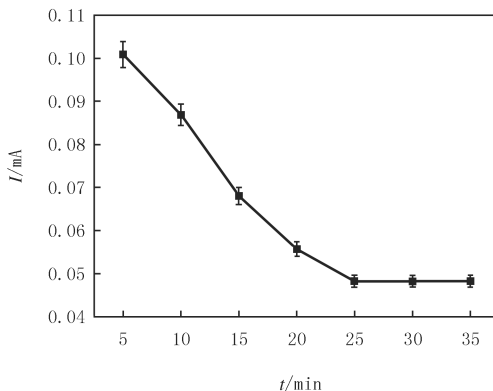


图10 不同吸附时间的峰电流

Fig.10 The peak current at different adsorption times

2.5.2 选择性和稳定性

实验选择与环丙沙星分子结构类似的分子如恩诺沙星(ENR)、氯霉素(CHL)、诺氟沙星(NFX)和四环素(TC)作为干扰物,来测定盐酸环丙沙星分子印迹传感器的特异选择性.将优化条件下制备的盐酸环丙沙星分子印迹传感器和非印迹传感器浸入 5 mmol/L 的 CPX, ENR, CHL, NFX, TC 的 0.1 mmol/L 的醋酸溶液中 30 min, 然后用方波伏安法进行测试,结果如图 12 所示.由图 12(a)可以看出,复合功能单体非印迹电极对所有物质均有少量吸附并且不同物质的吸附量相差不大,这种少量的吸附主要源于非印迹薄膜对被测量分子的物理性吸附;但是,复合功能单体印迹电极对 CPX 吸附量较大而对于干扰物吸附量较少,这是因为印迹薄膜上印迹位点对 CPX 具有特异识别能力产生了特异吸附,选择性因子(分子印迹电极吸附检测物导致的峰电流下降值与非印迹电极吸附同样检测物导致的峰电流下降值的比值)为 8.56;由图 12(b)和 12(c)可以得到单一功能单体 Py 或 OPD 分子印迹电极的选择性因子分别为 4.67 和 4.05.上述结果表明,复合功能单体的 CPX 分子印迹传感器比单一功能单体具有更好的选择性.

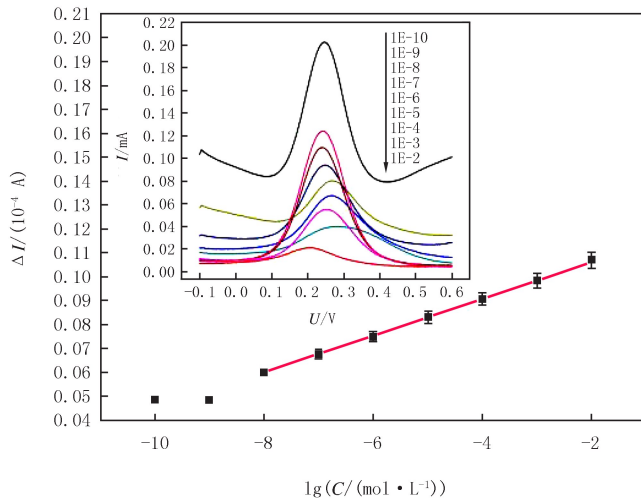


插图:分子印迹传感器在不同浓度的CPX溶液中的测量结果.

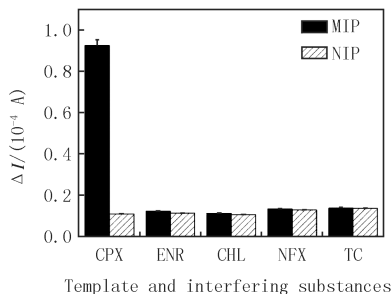
图11 修饰电极制备的盐酸环丙沙星分子印迹传感器的标准工作曲线

Fig. 11 Standard working curve of ciprofloxacin molecular imprinting sensor prepared with modified electrode

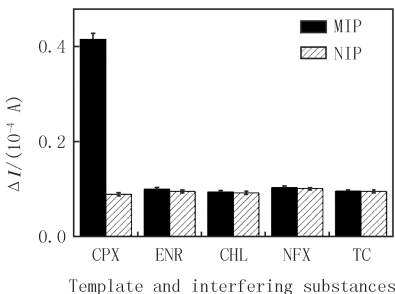
表 1 盐酸环丙沙星检测方法的比较

Tab. 1 Comparison of the detection methods for CPX

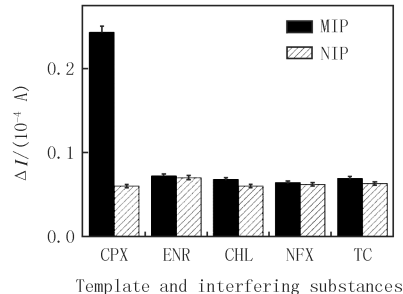
Method	Detection range / (mol · L <sup>-1</sup> )	LOD / (mol · L <sup>-1</sup> )	References
Fluorescent	1.0 × 10 <sup>-6</sup> ~ 1.0 × 10 <sup>-4</sup>	6.06 × 10 <sup>-6</sup>	[15]
Electrochemistry(CV)	1.0 × 10 <sup>-6</sup> ~ 1.0 × 10 <sup>-5</sup>	1.08 × 10 <sup>-7</sup>	[16]
Electrochemistry(SWV)	1.0 × 10 <sup>-7</sup> ~ 1.5 × 10 <sup>-4</sup>	1.00 × 10 <sup>-8</sup>	[17]
MIPs electrochemistry(SWV)	1.0 × 10 <sup>-8</sup> ~ 1.0 × 10 <sup>-2</sup>	7.41 × 10 <sup>-12</sup>	This work



(a) 复合功能单体Py和OPD



(b) 功能单体Py



(c) 功能单体OPD

图12 印迹与非印迹传感器对CPX分子和干扰物的选择性识别

Fig. 12 Selective recognition of the MIPs and NIP sensors for CPX and interfering substances

将同一支分子印迹传感器浸入到相同浓度的 CPX 溶液(5 mmol/L)中,30 min 后取出用方波伏安法进行测试.前 5 d 每天测试一次,以后每 5 d 测试一次,至 40 d 时,测试结果保持初时的 92%,说明印迹传感器

性能稳定,有较长的使用寿命.

## 2.6 实际样品分析

本工作对市面上的盐酸环丙沙星药物及牛奶产品中盐酸环丙沙星含量进行了分析.从药店购买几种不同品牌的盐酸环丙沙星,将药片进行研磨后分别用 0.1 mol/L 的醋酸缓冲溶液(pH=3.5)配制成 0.1 mol/L 的溶液,取上清液稀释至  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 进行测试,各个样品平行测试 3 次,结果如表 2 所示.从表 2 中可知测定值与标示量非常接近,该传感器可用于实际药物中盐酸环丙沙星的检测.

将购买的纯牛奶与 0.1 mol/L 的醋酸缓冲溶液以体积比 2 : 7 的比例混合,超声 5 min,然后在 8 000 转速下离心 10 min,取上清液作为牛奶测试样品.取出 3 份 20 mL 上述牛奶样品,分别加入  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L,  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L 的盐酸环丙沙星标准溶液,然后用制备的分子印迹传感器进行测试,每份样品平行测定 3 次,结果如表 3 所示.从表 3 中可知,加标回收率在 89.8%~97.4%之间,RSD 为 1.14%~1.53%,说明该传感器可用于牛奶样品中 CPX 残留的检测.

表 2 实际药物中盐酸环丙沙星的测量

Tab. 2 The measurement of ciprofloxacin in real medicine

Practical samples	Labeled amount/mg	Measured quantity/mg	RSD/%
1	2.50	2.490	-1.30
2	2.50	2.494	-1.18
3	2.50	2.484	-1.89

表 3 牛奶样品中盐酸环丙沙星的检测

Tab. 3 Detection of ciprofloxacin in milk

Spiked level/ (mol · L <sup>-1</sup> )	Measured quantity/ (mol · L <sup>-1</sup> )	Recovery/%	RSD/%
$10^{-2}$	$9.74 \times 10^{-3}$	97.4	1.30
$10^{-5}$	$9.76 \times 10^{-6}$	97.6	1.14
$10^{-8}$	$8.98 \times 10^{-9}$	89.8	1.53

## 3 结 论

本研究利用复合材料纳米金溶胶和还原氧化石墨烯修饰玻碳电极,以吡咯和邻苯二胺为复合单体制备了盐酸环丙沙星分子印迹电化学传感器.在优化条件下,得到的传感器表现出良好的分析性能,该传感器不仅线性响应范围较宽、检出限低,而且重现性好、选择性和稳定性较高,可以用于实际样品中盐酸环丙沙星的超痕量检测.

## 参 考 文 献

- [1] RADIČOVÁ M, BEHŮL M, MARTON M, et al. Heavily boron doped diamond electrodes for ultra sensitive determination of ciprofloxacin in human urine[J]. *Electroanalysis*, 2017, 29(6): 1612-1617.
- [2] RANI R, DEEP A, MIZAIKOFF B, et al. Copper based organic framework modified electrosensor for selective and sensitive detection of ciprofloxacin[J]. *Electroanalysis*, 2020, 32(11): 2442-2451.
- [3] SHAN J, LIU Y, LI R Z, et al. Indirect electrochemical determination of ciprofloxacin by anodic stripping voltammetry of Cd(II) on graphene-modified electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 738: 123-129.
- [4] 刘永明, 刘振波, 徐淑周. 分子印迹-后化学发光法测定盐酸环丙沙星[J]. *分析试验室*, 2009, 28(3): 47-50.  
LIU Y M, LIU Z B, XU S Z. A molecular imprinting-chemiluminescence method for determination of ciprofloxacin hydrochloride[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2009, 28(3): 47-50.
- [5] 丛俏, 宋相孟, 秦洪伟. 聚甲基红膜修饰电极电化学检测盐酸环丙沙星[J]. *应用化工*, 2017, 46(3): 592-596.  
CONG Q, SONG X M, QIN H W. Electrochemical detection of ciprofloxacin hydrochloride by poly methyl red film modified electrode[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(3): 592-596.
- [6] PHAM T S H, MAHON P J, LAI G S, et al. Reduced graphene oxide nanocomposite modified electrodes for sensitive detection of ciprofloxacin[J]. *Electroanalysis*, 2018, 30(9): 2185-2194.
- [7] NI Y N, WANG Y R, KOKOT S. Simultaneous determination of three fluoroquinolones by linear sweep stripping voltammetry with the aid of chemometrics[J]. *Talanta*, 2006, 69(1): 216-225.
- [8] 朱桂芬, 程国浩, 李世颖, 等. 2,4,6-三氯苯酚磁性印迹聚合物在食品分析中的应用[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(5): 55-63.  
ZHU G F, CHENG G H, LI S Y, et al. Preparation of 2,4,6-trichlorophenol magnetic surface imprinted polymer and the application in

- food samples[J].Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition),2020,48(5):55-63.
- [9] 司凯萌,张晓静,彭友元.基于纳米金-多壁碳纳米管增敏的分子印迹电化学传感器测定叶酸[J].化学研究与应用,2020,32(12):2158-2164.  
SI K M,ZHANG X J,PENG Y Y.A sensitive molecularly imprinted sensor for folic acid based on molecularly imprinted poly(o-phenylenediamine)and gold nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes[J].Chemical Research and Application,2020,32(12):2158-2164.
- [10] 张盼,曾冬冬,贾冬玲,等.基于纳米金的分子印迹传感器检测果蔬中的氧化乐果和乐果[J].分析试验室,2021,40(2):169-173.  
ZHANG P,ZENG D D,JIA D L,et al.Detection of dimethoate and omethoate in fruits and vegetables based on nanogold molecular imprinting sensor[J].Chinese Journal of Analysis Laboratory,2021,40(2):169-173.
- [11] 马静,金葆康.纳米金生物传感器的制备及其在汞离子检测中应用[J].安徽大学学报(自然科学版),2021,45(4):79-87.  
MA J,JIN B K.Preparation of gold nanoparticles biosensors and the application in mercury(II)ions detection[J].Journal of Anhui University(Natural Science Edition),2021,45(4):79-87.
- [12] 陶蕾,黄锐,刘丰,等.部分电化学还原氧化石墨烯修饰玻碳电极用于苦参碱的测定[J].理化检验-化学分册,2021,57(6):481-486.  
TAO H,HUANG R,LIU F,et al.Determination of matrine by glassy carbon electrode modified with partially electrochemical reduced graphene oxide[J].Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis),2021,57(6):481-486.
- [13] 秦洪伟,连爽,刘妍,等.电还原氧化石墨烯/多壁碳纳米管复合修饰电极检测萘普生[J].化学研究与应用,2021,33(6):1044-1050.  
QIN H W,LIAN S,LIU Y,et al.Determination of Naproxen by reduced graphene oxide/multi-wall carbon nanotubes composite modified electrode[J].Chemical Research and Application,2021,33(6):1044-1050.
- [14] PAN Z H,LIU M N,YANG J,et al.High electroactive material loading on a carbon Nanotube@3D graphene aerogel for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors[J].Advanced Functional Materials,2017,27(27):1701122.
- [15] CHAUDHARY N,VERMA D,GOPAL SHARMA J,et al.A novel bioinspired carbon quantum dots based optical sensor for ciprofloxacin detection[J].Materials Letters,2022,308:131090.
- [16] POLLAP A,BARAN K,KUSZEWSKA N,et al.Electrochemical sensing of ciprofloxacin and paracetamol in environmental water using titanium Sol based sensor[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2020,878:114574.
- [17] REDDY K R,BRAHMAN P K,SURESH L.Fabrication of high performance disposable screen printed electrochemical sensor for ciprofloxacin sensing in biological samples[J].Measurement,2018,127:175-186.

## An electrochemical sensor modified by AuNP/rGO based on the molecularly imprinting of ciprofloxacin

Yan Changling<sup>a</sup>, Wang Gongke<sup>b</sup>, Zhang Ruixing<sup>a</sup>

(a. School of Chemistry and Chemical Engineering; b. School of Materials Science and Engineering,  
Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** An electrochemical sensor was prepared through electrochemical polymerization of a molecularly imprinted polymers(MIPs) film onto a glass carbon electrode(GCE) modified by AuNP/rGO, using pyrrole and o-phenylenediamine as functional monomer, ciprofloxacin as template molecule. The surface morphology of the electrodes modified by AuNP/rGO was characterized by scanning electron microscopy. The performance of the molecularly imprinted sensor was detected with electrochemical technique. The influence of quantity of AgNP/rGO on electrochemical property of the sensor was researched and conditions for preparation and detection of the sensor were optimized. Under the optimum conditions, the molecularly imprinted sensor presented a wide linear detection range( $1.0 \times 10^{-8}$  to  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L), a low detection limit( $7.41 \times 10^{-12}$  mol/L ( $S/N=3$ )), high selectivity and good stability for ciprofloxacin. In addition, the sensor has been successfully applied to determine ciprofloxacin in real medicine and milk.

**Keywords:** molecular imprinting; nano-gold particles; reduced graphene oxide; ciprofloxacin; electrochemical sensor

[责任编辑 赵晓华 陈留院]