

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.11.008

电沉积制备纳米金-石墨烯复合材料修饰电极测定氨苄西林

赵晶, 刘诗伟, 杨雨欣, 罗佳, 谢婧, 廉文静*

(天津农学院 基础科学学院, 天津 300384)

摘要: 采用一步电沉积法在抛光处理后的玻碳电极表面制备纳米金-还原氧化石墨烯(AuNPs-rGO)复合材料, 利用循环伏安法和电化学阻抗法研究 AuNPs-rGO 复合材料的电化学性质, 并将其应用于氨苄西林分子印迹电化学传感器的构建中。结果表明: 采用一步电沉积法制备的 AuNPs-rGO 复合材料具有制备过程简单可控, 避免使用强还原剂带来污染的优点, 仅需 250 s 就可在玻碳电极表面制备出导电性好、稳定性高的 AuNPs-rGO 复合材料。将其应用于氨苄西林分子印迹电化学传感器的构建可有效提高传感器的检测灵敏度和稳定性, 实现氨苄西林的快速、灵敏检测。传感器的线性范围为 $3.00 \times 10^{-9} \sim 7.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 最低检出限为 $1.26 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$)。

关键词: 电沉积; 纳米金; 石墨烯; 氨苄西林

中图分类号: O652.1

文献标识码: A

Electrodeposition of Au Nanoparticle-Graphene Composites Modified Electrode for Ampicillin Detection

ZHAO Jing, LIU Shiwei, YANG Yuxin, LUO Jia, XIE Jing, LIAN Wenjing*

(College of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Au nanoparticle-reduced graphene oxide (AuNPs-rGO) composites were prepared on polished glassy carbon electrode by one-step electrodeposition method, the electrochemical properties of AuNPs-rGO composites were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy measurements, and AuNPs-rGO composites were applied to construct ampicillin molecularly imprinted electrochemical sensor. The results showed that AuNPs-rGO composites prepared by one-step electrodeposition method had many advantages such as simple and controllable preparation processes, could avoid pollution caused by strong reducing agent, and it only took 250 s to prepare AuNPs-rGO composites with good conductivity and high stability at glassy carbon electrode. AuNPs-rGO composites could effectively improve the detection sensitivity and stability of the ampicillin molecularly imprinted electrochemical sensor, and the rapid and sensitive detection of ampicillin was achieved. The linear range of the sensor was from 3.00×10^{-9} to $7.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the limit of detection was $1.26 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$).

Keywords: electrodeposition; Au nanoparticle; graphene; ampicillin

收稿日期: 2022-04-19

修回日期: 2022-04-25

作者简介: 赵晶(2000—), 女, 本科生, email: 2837901672@qq.com

通信作者: 廉文静, email: lwjjue@126.com

基金项目: 天津市高等学校基本科研业务费天津农学院青年教师创新基金项目(2016JNYB03); 国家级大学生创新训练计划项目(202010061004); 国家自然科学基金青年基金项目(22102115)

氨苄西林是一种应用广泛的 β -内酰胺类抗生素,常用于家畜养殖中预防和治疗细菌感染,以加快家畜生长发育,提高产量^[1-2]。在家禽养殖中滥用氨苄西林可能会导致其在动物源食品中的残留,对人类健康造成危害^[3]。因此,实现食品中氨苄西林残留高效、灵敏测定对保护人类健康非常重要。

分子印迹技术是合成对目标分析物具有特异性识别作用的分子印迹聚合物(MIP)的分子识别技术^[4-6]。MIP具有稳定性好、选择性高及可预定性等优点,在电化学检测方面,将MIP良好的特异选择性与简便、快速的电化学检测方法结合构建分子印迹电化学传感器已广泛应用于分析化学及其它研究领域^[7-8]。其中,电流型分子印迹电化学传感器是应用最广泛、研究最成熟的一种电化学传感器,然而,洗脱后有限的特异性识别位点数量以及较差的导电性大大限制了电流型分子印迹电化学传感器的检测灵敏度^[9]。因此,利用简单高效的方法提高电流型分子印迹电化学传感器的检测灵敏度,实现对目标分析物的快速、灵敏测定具有非常重要的应用价值。

近年来,一些具有优良特性的纳米材料常被用作电极修饰材料,以提高分子印迹电化学传感器的检测灵敏度^[10-12]。石墨烯作为一种新型的碳纳米材料,由于其优良的导电性,较大的比表面积和非凡的机械性能^[13-15],在电化学传感领域引起了很大的关注,使其成为一种应用广泛的电极修饰材料。同时,具有导电性好、生物相容性好、比表面积大等性质的金纳米粒子(AuNPs)也被广泛应用于电化学传感器的构建^[16-17]。但石墨烯和AuNPs通常利用化学还原法还原氧化石墨烯(GO)及氯金酸制备,制备过程较复杂,且需加入强还原剂,带来污染^[18]。利用电化学沉积法,在合适的电位下,可在常温常压条件下一步实现氯金酸和GO的还原,直接在电极表面沉积AuNPs-rGO复合材料,具有制备过程高效、可控等优点。由于石墨烯和AuNPs的协同信号放大作用,AuNPs-rGO复合材料比单一纳米材料具有更好的电化学性能。

本文利用简单、高效、可控的电沉积法在玻碳电极(GCE)表面制备AuNPs-rGO复合材料,并以氨苄西林为目标分子,邻苯二胺为功能单体,在AuNPs-rGO/GCE表面电聚合制备分子印迹聚合物,构建氨苄西林电化学传感器。研究AuNPs-rGO复合材料的电化学性质以及氨苄西林电化学传感器的性能参

数,以评估电沉积法制备AuNPs-rGO复合材料的制备工艺及其在电化学传感器中的应用价值。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

仪器:CHI 660E型电化学工作站;三电极系统:以GCE电极为工作电极,以铂丝电极和饱和甘汞电极分别为对电极和参比电极;KH5200B型超声波清洗仪。

试剂:主要包括氨苄西林,氯金酸,邻苯二胺,铁氰化钾,无水甲醇,冰醋酸,醋酸钠,铁氰化钾,亚铁氰化钾,氯化钾等,以上试剂均为分析纯;GO采用Hummers法自制;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 AuNPs-rGO/GCE电极制备

将GO分散到蒸馏水中,超声震荡1 h,得到 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ GO分散液。用移液器移取 $10\text{ }\mu\text{L}$ GO分散液到 Al_2O_3 粉抛光处理后的GCE电极表面,置于红外灯下烘干。以GO/GCE电极为工作电极构建三电极系统,置于 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯金酸溶液中, -1.0 V 恒电位沉积250 s,得到AuNPs-rGO/GCE电极。

1.3 氨苄西林分子印迹电化学传感器构建

以AuNPs-rGO/GCE电极为工作电极构建三电极系统,置于含 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨苄西林和 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二胺的 $\text{pH } 5.2$ 的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸盐缓冲液中进行循环伏安扫描,扫描电位为 $0\sim 0.8\text{ V}$,扫速为 $0.05\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$,电聚合30圈得到氨苄西林MIP/AuNPs-rGO/GCE电极。在室温晾干后,将MIP/AuNPs-rGO/GCE电极置于 20 mL 甲醇/乙酸(9:1, V/V)溶液中磁力搅拌15 min洗脱掉氨苄西林,用蒸馏水冲洗后室温晾干便得到洗脱后的MIP/AuNPs-rGO/GCE电极,该电极对氨苄西林具有特异识别作用。将洗脱后的MIP/AuNPs-rGO/GCE电极浸入到不同浓度的氨苄西林溶液中20 min,室温干燥得到重结合后的MIP/AuNPs-rGO/GCE电极。非印迹聚合物(NIP)采用相同步骤在相同条件下制备,只是在制备过程中不加入模板分子氨苄西林。

作为对照组,直接在抛光后的裸GCE电极表面电聚合氨苄西林MIP膜,得到氨苄西林MIP/GCE电极,除未在GCE电极表面电沉积AuNPs-rGO复合材料外,其余实验条件与制备氨苄西林MIP/AuNPs-rGO/GCE电极相同,以研究AuNPs-rGO复合材料对氨苄西林检测灵敏度的提高作用。

1.4 测试与表征

循环伏安曲线和电化学阻抗谱均利用 CHI 660E 型电化学工作站测定。循环伏安曲线测定以 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液(含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$) 为探针,扫描电位为 $-0.2 \sim 0.6 \text{ V}$,扫速为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$;电化学阻抗谱测定在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1:1, 含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$) 混合溶液中测定,频率范围为 $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$,电压为 0.17 V 。

2 结果与讨论

2.1 电沉积 AuNPs-rGO 复合材料条件优化

为了得到导电性能好、稳定、均匀的 AuNPs-rGO 复合材料,对两种常用的电沉积方法进行优化。分别采用 I - T 曲线法和循环伏安法制备 AuNPs-rGO 复合材料,首先在 GCE 电极表面修饰 $10 \mu\text{L}$ $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ GO 分散液,并置于红外灯下烘干得到 GO/GCE 电极,以 GO/GCE 电极为工作电极构建三电极系统,置于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯金酸溶液中进行电沉积。分别对两种沉积方法的电位和时间进行优化后,确定 I - T 曲线法沉积电位为 -1.0 V ,沉积时间为 250 s ,扫速为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$,循环伏安法电位扫描范围为 $-1.0 \sim 0 \text{ V}$,扫描圈数为 15 圈,扫速为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 探针溶液中采用循环伏安法分别测定预处理后的 GCE 电极、GO/GCE 电极以及两种电沉积方法制备的 AuNPs-rGO/GCE 的电化学性质。如图 1 所示, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 探针在裸 GCE 电极表面有可逆的氧化还原峰(曲线 a),说明 GCE 电极预处理效果很好。GO/GCE 电极的电流响应比裸 GCE 电极略小(曲线 b),这是因为 GO 的导电性能较差。采用循环伏安法(曲线 c)和 I - T 曲线法(曲线 d)制备的 AuNPs-rGO/GCE 电极的电流响应均明显比 GCE 电极大,说明制备的 AuNPs-rGO 复合材料可有效促进 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 探针的电子传递。如曲线 d 所示,采用 I - T 曲线法电沉积制备的 AuNPs-rGO/GCE 电极的电流响应更大。

进一步采用电化学阻抗谱对两种电沉积方法制备的 AuNPs-rGO/GCE 电极的电化学性质进行表征。如图 2 所示,曲线 a ~ d 分别为裸 GCE 电极, GO/GCE 电极,利用循环伏安法制备的 AuNPs-rGO/GCE 电极,利用 I - T 曲线法制备的 AuNPs-rGO/GCE 电极的电化学阻抗谱,可知,电化学阻抗谱测定结果均与循环伏安测定结果(图 1)一致,采用 I - T 曲线法

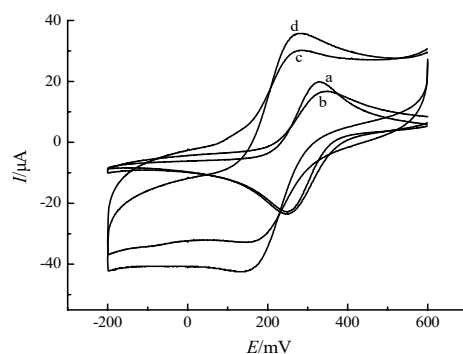


图 1 不同电极的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curves of different electrodes

电沉积制备的 AuNPs-rGO/GCE 电极的电化学阻抗谱表现出最小的半圆直径(曲线 d),同样说明采用 I - T 曲线法电沉积制备的 AuNPs-rGO/GCE 电极促进电子传递作用最强,且 I - T 曲线法电沉积过程仅需要 250 s ,用时更短,因此选用 I - T 曲线法电沉积 AuNPs-rGO 复合材料。

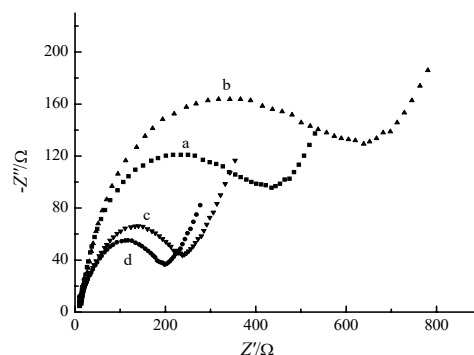


图 2 不同电极的电化学阻抗谱

Fig.2 Electrochemical impedance spectroscopy curves of different electrodes

2.2 传感器构建条件优化

采用电化学聚合方法,以常用电聚合单体邻苯二胺为功能单体,以氨苄西林为模板分子,在 AuNPs-rGO/GCE 电极表面制备氨苄西林 MIP 膜,为得到更好的氨苄西林检测效果,分别对功能单体与模板分子比例,电聚合圈数,洗脱剂及洗脱时间,重结合时间等实验条件进行优化选择。同时参照以邻苯二胺为功能单体电聚合制备 MIP 的文献报道常用参数^[19-20],确定电化学聚合条件如下:以 AuNPs-rGO/GCE 电极为工作电极构建三电极系统,置于含有 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨苄西林和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二胺的 pH 5.2 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸盐缓冲液中进行循环伏安

扫描,在 $0 \sim 0.8 \text{ V}$, 以 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率,电聚合 30 圈后在 AuNPs-rGO/GCE 电极表面得到氨苄西林 MIP 膜,即 MIP/AuNPs-rGO/GCE 电极。洗脱剂为甲醇/乙酸 (9:1, V/V),洗脱时间为 15 min,重结合时间为 20 min。电聚合过程循环伏安曲线如图 3 所示,电聚合第一圈时,在 0.6 V 左右得到邻苯二胺单体的不可逆氧化峰,随着聚合圈数逐渐增加,该氧化峰电流逐渐降低,当聚合圈数增加到 30 圈时,该氧化峰完全消失。这些实验结果说明包埋有模板分子氨苄西林的聚邻苯二胺薄膜已成功聚合在 AuNPs-rGO/GCE 电极表面,并且阻碍了邻苯二胺单体进一步到达电极表面发生氧化还原反应。

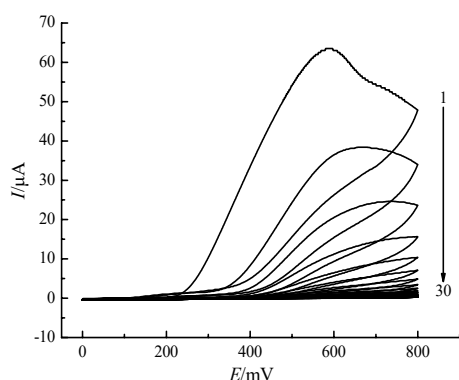


图3 电聚合氨苄西林分子印迹聚合物循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of ampicillin molecularly imprinted polymer by electropolymerization

2.3 传感器构建过程电化学表征

采用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为电活性探针,通过循环伏安法对氨苄西林分子印迹电化学传感器的构建过程进行表征,以验证传感器构建效果。如图 4 曲线 A 所示, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 探针在裸 GCE 电极表面有可逆的氧化还原峰。当在 GCE 电极表面电沉积 AuNPs-rGO 复合材料后, AuNPs-rGO/GCE 电极的电流响应明显增大(图 4, 曲线 B),这是因为一步电沉积法制备的 AuNPs-rGO 复合材料具有导电性能好、比表面积大等优点,促进了 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 探针的电化学传递过程。如图 4 曲线 C 所示,当在 AuNPs-rGO/GCE 电极表面电聚合一层 MIP 薄膜后,得到的 MIP 薄膜电极的电流响应明显降低,这是因为电极表面的 MIP 薄膜较紧密,阻碍了 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 探针分子穿过薄膜到达电极表面发生氧化还原反应。当用洗脱剂洗脱掉氨苄西林后, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的氧化

还原峰电流明显增大(图 4, 曲线 D),这是因为洗脱掉模板分子后, MIP 薄膜中暴露出氨苄西林的特异性识别位点,多孔结构的 MIP 薄膜有利于 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 探针分子穿过到达电极表面发生电子转移。如图 4 曲线 E 所示,当洗脱后的 MIP/AuNPs-rGO/GCE 电极重结合 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨苄西林后,电极的电流响应明显降低。这是因为重结合氨苄西林后, MIP 薄膜中氨苄西林的特异性识别位点被占据,降低了 MIP 薄膜的孔隙度和渗透率,并且电流响应降低的程度与重结合的氨苄西林浓度有关。从图 4 检测结果表明,该 MIP 薄膜可以用来识别氨苄西林,可以利用洗脱后及重结合氨苄西林后的循环伏安响应差值对溶液中的氨苄西林进行定量分析。

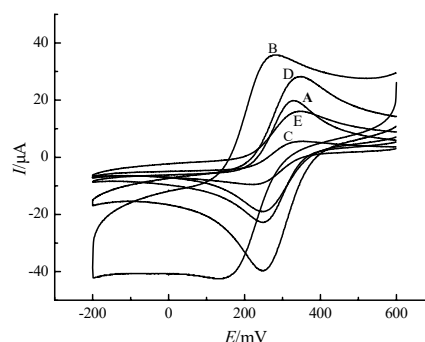


图4 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在不同电极上的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammetry curves of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ at different electrodes

2.4 标准曲线

配制浓度范围为 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨苄西林标准溶液,并将洗脱后的 MIP/AuNPs-rGO/GCE 电极置于不同浓度的氨苄西林标准溶液中,重结合 20 min 后自然晾干。以重结合氨苄西林标准溶液后的电化学传感器为工作电极,在 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 探针溶液中进行循环伏安测定后记录 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的氧化峰电流 I_{pa} ,以 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 探针在洗脱后的 MIP/AuNPs-rGO/GCE 电极上的氧化峰电流为背景电流 I_0 ,记录氨苄西林标准溶液的浓度 c 与 $\Delta I_{\text{pa}} (I_0 - I_{\text{pa}})$ 的关系,并绘制如图 5a 所示的标准曲线,得到传感器的线性方程为: $\Delta I_{\text{pa}} (\mu\text{A}) = 1.1214 (\mu\text{A}) + 1.4461 c (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ($r = 0.997$),线性范围为 $3.00 \times 10^{-9} \sim 7.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,灵敏度为 $1.4461 \mu\text{A}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$,最低检出限为 $1.26 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$)。随着氨苄西林浓度逐渐增大, NIP 传感器的 ΔI_{pa} 均约为 0,这是因为 NIP 传感器没有氨苄西林的特异性识别位点,

不能选择性识别氨苄西林。

为研究电沉积制备的 AuNPs-rGO 复合材料对氨苄西林检测灵敏度的影响,用同样的方法直接在裸 GCE 电极表面电聚合氨苄西林 MIP 膜,得到氨苄西林 MIP/GCE 电极,用于 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨苄西林标准溶液测定,得到如图 5b 所示的标准曲线,

传感器的线性方程为: $\Delta I_{pa}(\mu\text{A}) = 1.12054(\mu\text{A}) + 0.18391c(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ($r = 0.993$), 线性范围为 $7 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测灵敏度为 $0.18391 \mu\text{A}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 检出限为 $6.35 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$)。由此可知,在 GCE 电极表面电沉积 AuNPs-rGO 复合材料可有效提高传感器的检测灵敏度。

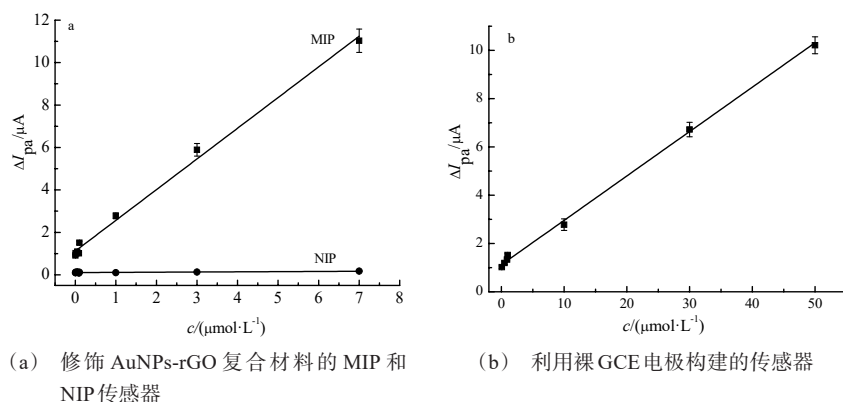


图 5 三种传感器的标准曲线

Fig.5 Calibration curves of three sensors

2.5 传感器的选择性研究

为研究该分子印迹电化学传感器对氨苄西林的特异选择性,选择氨苄西林的两种结构类似物阿莫西林和头孢氨苄作为干扰物。利用洗脱后的 MIP/AuNPs-rGO/GCE 电极分别对 $3.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨苄西林及 $3.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 阿莫西林和头孢氨苄进行测定,如图 6 所示,该分子印迹电化学传感器对氨苄西林的电流响应 ΔI_{pa} 明显比其它两种干扰物质的电流响应高,说明该传感器对氨苄西林具有很高的选择性。这是因为洗脱后的 MIP 薄膜电极产生的立体孔穴的大小和形状都与氨苄西林匹配,它们之间的特异性相互作用发挥了重要的作用。

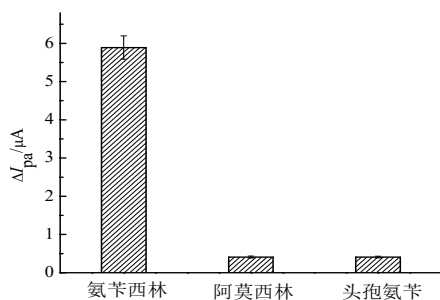


图 6 传感器的选择性

Fig.6 The selectivity of the sensor

2.6 传感器的再现性及稳定性研究

为研究该传感器的再现性,在相同实验条件下用相同方法制备 3 个氨苄西林分子印迹电化学传感器,并用它们检测 $3.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨苄西林,经过反复洗脱和检测三次后,得到的相对标准偏差为 4.9%,说明该传感器具有良好的再现性。

传感器的储存稳定性是评估其实际应用性的一个重要参数。将制备的 3 个传感器室温放置两周后,用它们检测 $3.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨苄西林,发现该传感器的电流响应约为其初始电流响应的 92%,说明该传感器有很好的储存稳定性。

3 结语

通过电沉积条件优化,在 GCE 电极表面一步电沉积制备 AuNPs-rGO 复合材料,电沉积过程简单、可控、高效,制得的 AuNPs-rGO/GCE 电极具有良好的电化学性质、稳定性和重现性。将 AuNPs-rGO 复合材料的优良性质与具有特异选择性的 MIP 相结合,构建检测灵敏度高、选择性好、稳定性强的氨苄西林电化学传感器。该传感器的检测灵敏度是利用裸 GCE 电极构建的传感器检测灵敏度的 7.86 倍,说明一步电沉积法制备 AuNPs-rGO 复合材料在电化

学传感器构建方面具有较高的应用价值。

参考文献

- [1] Taghdisia S M, Danesh N M, Nameghi M A, et al. An electrochemical sensing platform based on ladder-shaped DNA structure and label-free aptamer for ultrasensitive detection of ampicillin [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019 (133): 230-235.
- [2] Wei S L, Liu Y, Hua T, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor for the determination of ampicillin based on a gold nanoparticle and multiwalled carbon nanotube-coated Pt electrode [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(16): 40613.
- [3] Yan T, Feng Y X, Ren X, et al. Fabrication of CDs hybrid MIL-68(In) derived In_2O_3 - In_2S_3 hollow tubular heterojunction and their exceptional self-powered PEC aptasensing properties for ampicillin detecting [J]. *Journal of Materiomics*, 2021, 7(4): 721-727.
- [4] Raziq A, Kidakova A, Boroznjak R, et al. Development of a portable MIP-based electrochemical sensor for detection of SARS-CoV-2 antigen [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021 (178): 113029.
- [5] Cheubong C, Eri Takano E, Kitayama Y, et al. Molecularly imprinted polymer nanogel-based fluorescence sensing of pork contamination in halal meat extracts [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021 (172): 112775.
- [6] Wang L L, Ma Y, Wang L S, et al. High selectivity sensing of bovine serum albumin: The combination of glass nanopore and molecularly imprinted technology [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021 (178): 113056.
- [7] Shaabani N, Chan N W C, Jemere A B. A molecularly imprinted sol-gel electrochemical sensor for naloxone determination [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(3): 631.
- [8] Zouaoui F, Bourouina-Bacha S, Bourouina M, et al. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted chitosan: A review [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2020 (130): 115982.
- [9] Lian W J, Liu S, Wang L, et al. A novel strategy to improve the sensitivity of antibiotics determination based on bioelectrocatalysis at molecularly imprinted polymer film electrodes [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015 (73): 214-220.
- [10] Nezhadali A, Bonakdar G A. Multivariate optimization of mebeverine analysis using molecularly imprinted polymer electrochemical sensor based on silver nanoparticles [J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2019, 27(1): 305-314.
- [11] Mugo S M, Alberkant J. Flexible molecularly imprinted electrochemical sensor for cortisol monitoring in sweat [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020 (412): 1825-1833.
- [12] Li S S, Zhong T T, Long Q X, et al. A gold nanoparticles-based molecularly imprinted electrochemical sensor for histamine specific-recognition and determination [J]. *Microchemical Journal*, 2021 (171): 106844.
- [13] Liu R, Li J, Zhong T S, et al. Graphene modified molecular imprinting electrochemical sensor for determining the content of dopamine [J]. *Current Analytical Chemistry*, 2019, 15 (6): 628-634.
- [14] Zaidi S A. Utilization of an environmentally-friendly monomer for an efficient and sustainable adrenaline imprinted electrochemical sensor using graphene [J]. *Electrochimica Acta*, 2018 (274): 370-377.
- [15] Qi P P, Wang J, Wang X Y, et al. Sensitive and selective detection of the highly toxic pesticide carbofuran in vegetable samples by a molecularly imprinted electrochemical sensor with signal enhancement by AuNPs [J]. *RSC Advances*, 2018 (8): 25334-25341.
- [16] Sarpong K A, Zhang K, Luan Y, et al. Development and application of a novel electrochemical sensor based on AuNPs and difunctional monomer-MIPs for the selective determination of Tetrabromobisphenol-S in water samples [J]. *Microchemical Journal*, 2020 (154): 104526.
- [17] Li S S, Long Q X, Liu Y W, et al. Surface molecularly imprinted polymer film with poly(p-aminothiophenol) outer layer coated on gold nanoparticles inner layer for highly sensitive and selective sensing paraoxon [J]. *Polymers*, 2017, 9(8): 359.
- [18] Shen M M, Kan X W, et al. Aptamer and molecularly imprinted polymer: Synergistic recognition and sensing of dopamine [J]. *Electrochimica Acta*, 2021 (367): 137433.
- [19] Lian W J, Liu S, Yu J Y, et al. Determination of oxytetracycline with a gold electrode modified by chitosan carbon nanotubes multilayer films and gold nanoparticles [J]. *Analytical Letters*, 2013, 46 (7): 1117-1131.
- [20] Lian W J, Yu X, Wang L, et al. Biomacromolecular logic devices based on simultaneous electrocatalytic and electrochemiluminescence responses of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ at molecularly imprinted polymer film electrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(34): 20003-20010.