

导电聚合物基电化学传感器在食品安全分析中的应用

吴齐粤, 蒲煦均, 樊雪静, 丁阳月, 牛美蓉, 顾颖*

(昆明理工大学食品科学与工程学院, 昆明 650500)

摘要: 食品安全危害因子具有痕量、毒性高等特点, 故高灵敏的检测方法对于食品安全具有重要意义。导电聚合物是电化学传感器重要的增敏材料之一, 导电聚合物基电化学传感器集合了电化学传感器易于小型化、分析速度快以及导电聚合物的优异导电性等理化性能, 在痕量食品安全分析方面具有独特优势。本文介绍了导电聚合物的分类、合成方法, 综述了导电聚合物基电化学传感器用于食品安全分析的最新进展, 并对导电聚合物基电化学传感器用于食品安全分析面临的挑战及发展前景进行了展望。

关键词: 食品安全; 导电聚合物; 电化学传感器; 食品安全危害因子

Conducting polymers-based electrochemical sensors for food safety analysis

WU Qi-Yue, PU Xu-Jun, FAN Xue-Jing, DING Yang-Yue, NIU Mei-Rong, GU Ying*

(Faculty of Food Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: Food safety hazard factors have the characteristics of trace and high toxicity, so highly sensitive detection methods are of great significance for food safety. Conducting polymers is one of the most important materials to enhance sensitivity for electrochemical sensors. Conducting polymers-based electrochemical sensors combine ease of miniaturization and fast of electrochemical sensors and the excellent physicochemical property like conductivity of conducting polymers, which provide a unique advantage in trace food safety analysis. This paper introduced the classification and synthesis methods of conducting polymers, reviewed the recent progress of conducting polymers-based electrochemical sensors for food safety analysis, and provided an outlook on the challenges and prospects for the development of conducting polymers-based electrochemical sensors for food safety analysis.

KEY WORDS: food safety; conducting polymers; electrochemical sensors; food safety hazard factors

0 引言

在食品的生产、收获、加工、运输、贮藏等过程中, 可

能产生或引入一些有害物质, 如真菌毒素、农药、兽药、重金属离子等, 这些食品安全危害因子会对人体产生毒害作用和造成不可逆的损害, 是人类身体健康的重大威

基金项目: 国家自然科学基金项目(32102073)、云南省应用基础研究计划项目(202101BE070001-052, 202201AU070106)、云南省重点研发计划项目(202102AE090021)、云南省重大科技专项(202202AG050009)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (32102073), the Yunnan Fundamental Research Projects (202101BE070001-052, 202201AU070106), the Yunnan Science and Technology Planning Project (202102AE090021), and the Yunnan Major Scientific and Technological Projects (202202AG050009)

*通信作者: 顾颖, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测与品质成分分析。E-mail: guying@kust.edu.cn

*Corresponding author: GU Ying, Ph.D, Associate Professor, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China. E-mail: guying@kust.edu.cn

胁^[1]。因此,可靠、稳定及灵敏的食品安全检测对食品质量安全控制意义重大。电化学传感器因其易于小型化、分析速度快以及需要样品量少而在众多食品安全检测技术中脱颖而出,广泛应用于食品安全分析^[2-3]。

导电聚合物(conducting polymers, CPs)于 1974 年被日本科学家白川英树意外发现,具有导电性优异、耐腐蚀、良好的可加工性、低成本、优异的机械性能等突出优点^[4]。目前,不少研究者已开发制备了多种 CPs,如聚(3,4-乙烯二氧噻吩)[poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT]、聚苯胺(polyaniline, PANI)及聚吡咯(polypyrrole, PPy)等并用于电化学传感器的构建^[5]。导电聚合物基电化学传感器整合了 CPs 及电化学传感器的优势,能够满足食品安全高灵敏、快速的检测需求,具有广泛的应用前景。

已有报道介绍了导电聚合物基电化学传感器在癌症标志物检测、天然抗氧化剂检测以及环境污染物检测等领域的应用^[6-8]。本文介绍了 CPs 的分类、掺杂及合成方法,并详细总结了导电聚合物基电化学传感器在食品分析领域中的应用,以期导电聚合物基电化学传感器在食品安全检测领域的进一步发展提供参考。

1 导电聚合物

1.1 导电聚合物概述

人们通常将聚合物材料(如合成橡胶、工程塑料、合成纤维等)视为不导电的绝缘体。但在 1977 年日本科学家白川英树、美国化学家 Heefer 和 Macdiarmid 共同研究发现聚乙炔薄膜经过碘(I₂)或五氟化砷(AsF₅)等电子受体掺杂后,电导率从 10⁻⁶ S/cm 变为 10³ S/cm,提升了 9 个数量级^[9-10]。自此,“聚合物都是绝缘体”这一传统观念被打破,CPs 进入人们的视线且迅速成为物理、化学、高分子科学、传感分析等领域的研究热点。

CPs 又称导电高分子,根据材料组成不同可分为复合型导电聚合物和本征型导电聚合物^[11]。复合型导电聚合物是以聚合物材料为基体,掺入金属纳米颗粒、石墨烯、炭黑等导电填料^[12-14]的复合材料,其导电作用主要由导电填料实现。本征型导电聚合物又称结构型导电聚合物,是指其本身具有一定导电能力,或经掺杂后具有导电能力的聚合物材料,常见的结构型导电聚合物见图 1(a)^[15]。根据载流子不同可分为电子型导电聚合物、离子型导电聚合物和氧化还原型导电聚合物,电子型导电聚合物是目前 CPs 研究的重点,常见的电子型导电聚合物有 PEDOT、PANI、PPy 等。

1.2 导电剂聚合物的掺杂

PEDOT、PANI、PPy 等仅有共轭结构的聚合物根据电导率划分属于半导体范畴,导电性能与硅、锗相当^[16]。根据 PIERLS 过渡理论对聚合物导电机制的解释,π 共轭体系虽然为电子离域提供了条件,但处于 π 成键轨道上的电子必

须跨越价带和导带之间的能级差才能实现自由移动,故诸如 PEDOT 等仅有共轭结构的聚合物的导电能力较差^[17]。“掺杂”是提高 CPs 导电能力的有效方法。“掺杂”的概念来源于半导体领域,指在纯净的半导体材料中掺入少量三价元素(如硼)或五价元素(如磷),分别称为 p 型掺杂和 n 型掺杂,使掺杂半导体的载流子分别为“空穴”或自由电子,使半导体材料的导电性能显著提升^[18]。对于有机线性共轭聚合物, p 型掺杂是指以 I₂、AsF₅ 等作为电子受体氧化聚合物,从聚合物的 π 成键轨道上夺取一个电子并伴随着对阴离子的嵌入; n 型掺杂是指以钠等碱金属作为电子给体还原聚合物,往聚合物的 π 成键轨道上注入一个电子并伴随着对阳离子的嵌入^[19]。随着聚合物主链掺杂程度的提高,即得失电子数量增加,导、价带之间出现孤子带,能带之间的能级差降低,电子移动的阻力降低从而大大提高有机线性共轭聚合物的导电性^[20]。图 1(b)为掺杂态 PPy 结构示意图。

掺杂剂的选择和优化对 CPs 的掺杂至关重要。目前,常用的掺杂剂包括对甲苯磺酸钠(sodium *p*-toluenesulfonate, TSNa)、高氯酸锂(LiClO₄)、硝酸钾、氯化钾(KCl)等。不同掺杂剂对导电聚合物的导电性能^[21]、热电性能^[22]、聚合物形貌及电致变色性能^[23]等有显著影响。除了上述常见的掺杂剂以外,多肽序列也可以作掺杂剂, HAN 等^[24]设计了一条序列为 CAEAEP PPPQEQKQEQK 的多肽序列,先使用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)在玻碳电极(glassy carbonelectrode, GCE)上电沉积金纳米颗粒(gold nanoparticle, AuNPs),通过半胱氨酸中的巯基与 AuNPs 的相互作用将多肽固定在传感界面,其中 AEAE 序列带负电可以作为 PEDOT 的掺杂剂。该方法不仅可使 CPs 具有优异的导电性能,还使多肽序列固定得更加牢固,实现了高灵敏、高选择性的癌症标志物传感检测。

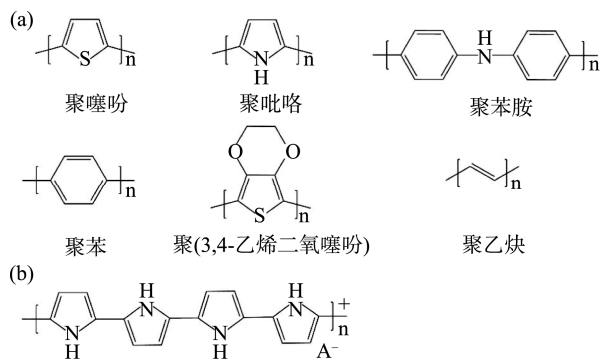


图 1 典型结构型导电聚合物的结构(a)与掺杂态 PPy 的结构(b)
Fig.1 Structures of typical structure conducting polymers (a) and structure of doped PPy (b)

1.3 导电聚合物合成方法

目前,CPs 的合成方法主要有以下几种:化学聚合法、电化学聚合法、微乳液聚合法、界面聚合法等,其中化学

聚合法和电化学聚合是最常用的方法^[25-26]。

化学聚合法是指在氧化剂存在的条件下,聚合物单体被氧化后发生聚合反应生成高分子聚合物。常用的氧化剂有过硫酸铵^[27]、三氯化铁^[28]等。化学聚合法的优点是可大规模生产、成本低,但也有反应的副产物较多、杂质会残留在聚合物中以及不易牢固地锚定在电极表面等缺点,这些缺点对电化学传感分析应用有一定限制。此方法易影响导电聚合物性质的因素有单体浓度、氧化剂种类、反应时间、反应温度等^[29]。MA等^[30]报道了一种基于 PANI 的高灵敏氨气传感器用于食品腐败检测,合成的传感材料可与近场通信技术结合,可实现手机辅助的有效无线传感。该方法采用六水合对甲苯磺酸铁作为掺杂剂,铁离子可充当聚合的引发剂,产生具有高导电性的纳米结构 PANI,而当食品腐败时,腐败产生的氨和生物胺会导致 PANI 去掺杂,导电性会降低,电阻则会增大,从而实现对食品腐败的检测。

电化学聚合法是指在单体和掺杂剂的存在下,电场作用使单体在电极表面发生氧化聚合反应得到一层 CPs 膜^[31-32]。常用的方法有恒电位法、恒电流法和动电位扫描法等^[26]。电化学聚合法的优点是产品纯度高、易于控制等,适用于传感分析,但难以大规模生产。XIAO等^[33]以 TSNa 为掺杂剂,使用线性扫描伏安法探究了 3,4-乙烯二氧噻吩(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT)的沉积电压,结果显示 EDOT 的沉积电压应在 0.96~1.47 V,高于 1.47 V 会导致 PEDOT 过氧化而性能变差。此外,他们还考察了不同沉积时间对 PEDOT 性能的影响,扫描电子显微镜图像显示沉积时间超过 30 min 后, PEDOT 纳米结构发生塌陷,比表面积下降。XU等^[23]研究证明不同掺杂剂合成的 PEDOT 有不同的表面形貌及不同的电致变色性能。这些研究表明掺杂剂种类、聚合电压及聚合时间等因素对 CPs 的各种性能有重要影响。APARNA等^[34]报道了一种基于分子印迹导电聚合物(molecularly imprinted conducting polymers, MICPs)的电化学传感器用于直接检测鼠伤寒沙门氏菌(*Salmonella typhimurium*, *S. typhimurium*)。氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)作为工作电极在含有十二烷基硫酸钠(0.5 mol/L)、氯化铵(0.25 mol/L)、乳酸(5 mmol/L)、吡咯(pyrrole, Py) (0.05 mol/L)及 *S. typhimurium* (10^8 CFU/mL)的体系中施加 0.8 V 的电位 400 s,然后在 2-吗啉乙磺酸缓冲液中进行循环伏安处理以去除模板,得到 MICPs 电化学传感器。该传感器可高灵敏、特异性检测水中的 *S. typhimurium*。但将其用于果汁样品进行分析时,传感器在果汁样品中受基质干扰严重。如何解决食品样品的基质干扰一直是电化学传感分析领域亟待解决的问题,提高传感器的抗基质干扰能力是未来食品安全传感技术大规模推广应用的重要突破点。

2 电化学传感方法

电化学传感器可以将目标分析物的浓度转变为电信

号,从而实现定性、定量分析。为了保证测试的稳定性,电化学传感体系一般采用三电极体系,由工作电极、参比电极和辅助电极组成^[35]。根据转换所得电信号种类不同,可将电化学传感器分为:电流型、电导性、阻抗型和电位型^[36]。在电化学传感分析中,常用的电化学传感方法有:电导法、伏安法、安培法及电化学阻抗谱^[37]。

电导法是指电化学传感器暴露于分析物时监测电导率的变化,但由于任何改变体系电导率的因素都会使电化学传感器给出响应,该方法的选择性较差^[38]。而合适的 CPs 改性可弥补电导法选择性差的缺陷,如 FORZANI 等^[39]开发了一种基于 PANI 和葡萄糖氧化酶的葡萄糖传感器,葡萄糖氧化时产生的过氧化氢(H_2O_2)会氧化 PANI 并使其电导率增加,从而实现葡萄糖的定量检测。

伏安法的传感器响应来自与目标氧化还原反应相关的峰值电流变化,根据电位扫描的波形不同可分为循环伏安法、线性扫描伏安法、差分脉冲伏安法,该方法可通过峰值位置进行定性,亦可根据峰值电流或峰面积进行定量^[40]。HUANG等^[41]报道了一种基于分子印迹聚合物的高灵敏白藜芦醇电化学传感器,首先采用电沉积和电聚合技术在 GCE 上制备了 AuNPs 和 PANI 的复合薄膜,然后以丙烯酰胺为功能单体和白藜芦醇为模板分子在复合界面化学聚合,从而形成能够特异性识别白藜芦醇的分子印迹聚合物。该传感器可通过差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)的峰值电流对白藜芦醇定量,线性响应范围为 1.0~200 $\mu\text{mol/L}$,检出限(limit of detection, LOD)为 87 nmol/L。

安培法是指施加恒定电位并监测氧化还原过程中的电流变化^[42],与伏安法不同的是,安培法没有电位扫描。YANG等^[43]在 GCE 表面电聚合了植酸(phytic acid, PA)掺杂的 PEDOT,随后将铜纳米颗粒(copper nanoparticles, CuNPs)负载到 PEDOT-PA 复合材料上,构建了一种基于 CuNPs/PEDOT-PA 三元复合材料的葡萄糖传感器。该传感器可通过安培法对葡萄糖进行定量分析,对葡萄糖的线性响应范围为 5~403 $\mu\text{mol/L}$, LOD 为 0.28 $\mu\text{mol/L}$ 。

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)是一种复杂的电化学分析方法,当向电极系统施加一个正弦波形电压(电流)的交流讯号时,会产生相应的电流(电压)响应讯号,一系列频率的正弦波讯号产生的阻抗频谱,称为电化学阻抗谱,得到的数据通常需要使用等效电路进行拟合便于进一步定量分析^[44]。EIS 奈奎斯特图中的半圆直径代表电荷转移阻抗,根据其大小可对目标物进行定量分析。XU等^[45]报道了一种基于多壁碳纳米管/AuNPs 的 EIS 传感器,该传感器通过机器学习模型分析若干阻抗参数,可准确测定大肠杆菌的浓度。

3 导电聚合物基电化学传感器在食品安全分析中的应用

PPy、PEDOT 等 CPs 因其优异的导电性能为电化学传

感器提供了更多元的信号放大策略。近年来, 导电聚合物基电化学传感器在食品安全检测领域展示了广阔的应用前景。

3.1 导电聚合物基电化学传感器用于亚硝酸盐的检测

亚硝酸盐是一种重要的食品添加剂, 广泛用于肉类和泡菜等食品的防腐。过量摄入亚硝酸盐会对人体造成不可逆转的伤害, 如形成 N-亚硝胺从而引发多种癌症^[46]。因此, 准确、灵敏、选择性、可靠、快速的检测亚硝酸盐含量在食品安全监测中具有重要意义。LV 等^[47]以 TSNa 作为软模板, 成功地在 GCE 表面合成了 PPy 纳米锥阵列。然后, 采用恒电位法将钴纳米颗粒(Co)电沉积在 PPy 纳米锥上, 得到了 Co/PPy 纳米锥阵列。Co/PPy 纳米锥阵列具有优异的催化能力与卓越的电化学性能, 实现了稳定的亚硝酸盐检测, LOD 为 350 nmol/L。该传感器成功用于腌制白菜和水中的亚硝酸盐的检测。CHEN 等^[48]通过简单的电沉积得到了 PEDOT 和聚并苯(polyacenic semiconductor, PAS)复合材料修饰的 GCE, 其中 PAS 不仅可以作为 PEDOT 的掺杂剂, 还可以作为 PEDOT 生长的“模板”, 且 PAS 对亚硝酸盐的氧化有很强的催化活性。PEDOT/PAS 复合材料具有独特的 3D 多孔网络结构, 较 PEDOT/LiClO₄ 有更大的比表面积和更多的活性位点。该亚硝酸盐电化学传感器的线性响应范围为 0.3~6594 $\mu\text{mol/L}$, LOD 为 98 nmol/L, 且具有良好的选择性、稳定性。作者采用加标回收法对香肠样品中的亚硝酸盐进行检测回收率范围为 98.4%~110%, 相对标准偏差小于 4.6%。此外, SAHOO 等^[49]预先制备还原型氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)和铁酸锰纳米颗粒(manganese ferrite, MnFe₂O₄)后, 通过原位氧化聚合法合成了 RGO-MnFe₂O₄-PANI 三元纳米复合材料, 然后将 1 mg 的三元纳米复合材料加入 1 mL 溶剂(甲醇:水=1:1, V:V)中并超声处理 10 min, 将 10 μL 分散液滴涂在 GCE 表面, 得到 RGO-MnFe₂O₄-PANI/GCE。RGO-MnFe₂O₄-PANI/GCE 具有更大的比表面积, 能够促进电极表面和亚硝酸盐之间的电荷转移, 同时三元复合材料对亚硝酸盐的氧化表现出良好的催化活性。该传感方法具有极低的 LOD (15 nmol/L) 和较宽的线性响应范围(0.05~12000 $\mu\text{mol/L}$), 并已成功用于自来水等真实样品中的亚硝酸盐检测, RGO-MnFe₂O₄-PANI/GCE 具有更加优异的性能, 获得了较前述研究更卓越的 LOD 以及更宽的线性响应范围, 这主要得益于 MnFe₂O₄ 等纳米材料的不断开发与应用。此外, 为了获得更加有序的三维多孔网络结构, 宋瑛等^[50]采用垂直沉积法将聚苯乙烯(polystyrene, PS)纳米微球(直径约 300 nm)组装在干净的 GCE 表面。然后以 PS 纳米微球为模板, 在含有 AuNPs 和 EDOT 的水分散液中利用电化学方法制备 AuNPs 掺杂的 PEDOT, 最后将 PS 纳米微球洗脱, 得到三维多孔纳米材料修饰的 GCE。该传感器用于火腿肠样品中的亚硝

酸盐检测, 所得结果与国标使用的紫外分光光度法结果一致, 这种使用 PS 纳米微球辅助构建有序三维多孔网络结构的方法为导电聚合物基电化学传感器的构建提供了新思路。

上述研究表明, 基于 CPs 的电化学传感器具有准确、高灵敏检测亚硝酸盐的巨大潜力。RGO、金属纳米颗粒等与 CPs 的复合材料使 CPs 在食品安全检测领域应用更为广泛。

3.2 导电聚合物基电化学传感器用于过氧化氢的检测

在食品工业中, H₂O₂ 常用于豆制品、乳制品以及食品包装的杀菌消毒, 也用于小麦粉等食品的漂白^[51]。摄入少量 H₂O₂ 并不会对人体健康有较大影响, 因其可在肠道被分解, 但若摄入较高浓度的 H₂O₂ 则会引起呕吐以及口腔、喉咙、食道和胃的灼伤^[52]。H₂O₂ 进入人体后产生的羟基自由基会加速人体衰老、诱发心血管疾病等^[53]。因此, 对于食品加工领域, 控制 H₂O₂ 残留量及对 H₂O₂ 定量检测是非常必要的。MATHIVANAN 等^[54]在含有 Py 单体、氧化石墨烯(graphene oxide, GO)和 AuNPs 的体系中, 以六水合三氯化铁为氧化剂, 采用化学合成法合成 PPy-GO-AuNPs 纳米复合材料。将 PPy-GO-AuNPs 纳米复合材料溶于 800 μL 乙醇和 200 μL 全氟磺酸基聚合物溶液中并滴涂于 GCE 表面得到 PPy-GO-AuNPs/GCE。CV 和时间电流曲线证实了 PPy-GO-AuNPs 纳米复合材料对 H₂O₂ 有良好的催化能力, 且该传感器具有优异的稳定性。作者将该传感器用于牛奶样品中 H₂O₂ 检测, 回收率为 96.0%~100.6%。与 MATHIVANAN 等^[54]的研究不同, WANG 等^[55]通过简单的一步法预先制备“人工酶过氧化物酶”——普鲁士蓝(Prussian blue, PB)纳米颗粒, 其对 H₂O₂ 催化活性较 AuNPs 更佳。然后, 在 2.0 mL 含有 2.0 mg/mL PB 纳米颗粒和 0.02 mol/L 的 EDOT 水溶液中, 使用 1.0 V 恒电位沉积 50 s, 在 GCE 表面电化学沉积 PEDOT/PB 纳米复合膜。PEDOT 在 PB 纳米颗粒周围聚合, 形成了独特的葡萄状微观结构, 改性后的 GCE 较 GCE 有更大的有效面积, 且 PEDOT 对 PB 纳米颗粒的包裹有很好的保护效果。H₂O₂ 的线性响应范围为 0.5~839 $\mu\text{mol/L}$, LOD 为 0.16 $\mu\text{mol/L}$ 。该传感器制备方法简单, 稳定性好, 电化学催化活性好, 且作者将其用于牛奶样品中 H₂O₂ 的定量检测并取得良好效果。除 PEDOT 可对 PB 纳米颗粒提供保护作用外, Ni-HCF 对 PB 纳米颗粒也有良好的保护作用, SINAN 等^[56]报道了一种由羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)、PEDOT、PB 纳米颗粒和铁氰化镍(nickel-hexacyanoferrate, Ni-HCF)层组成的双层杂化催化界面, 用于 H₂O₂ 的无酶检测。首先, 在含有 EDOT 单体、PB 纳米颗粒和 CMC 的体系中进行 -0.4~+1.1 V 的 CV 扫描以在 ITO 电极的表面电聚合 CMC-PEDOT-PB 复合材料, 用于催化 H₂O₂ 从而产生电流信号。然后采用 CV 方

法在 CMC-PEDOT-PB/ITO 表面电沉积一层 Ni-HCF。由于 CMC 可增强分子间 π - π 相互作用以及加长 π - π 堆积距离, 从而改善了电荷输运和离子扩散, 故 Ni-HCF/CMC-PEDOT-PB/ITO 的电化学性能优异, 同时, PEDOT 和 Ni-HCF 对 PB 纳米颗粒的双重保护使传感界面的稳定性进一步提高。该传感器已用于加标自来水中 H_2O_2 的检测并取得了良好的回收率。

导电聚合物基电化学传感器已用于食品样品中 H_2O_2 的定量检测且效果较好, 与亚硝酸盐类似, 其检测 H_2O_2 的原理亦是利用 AuNPs、PB 纳米颗粒的催化活性。但在很多情况下, 利用催化原理的电化学传感器易受其他物质的干扰, 选择性较差。

3.3 导电聚合物基电化学传感器用于三聚氰胺的检测

违法添加物是引起食品安全问题的重要因素之一, 严重威胁人们的身体健康。三聚氰胺(melamine, MEL)是一种无味的白色粉末, 有广泛的工业用途, 是生产塑料、油漆、阻燃剂、粘合剂等产品的原料^[57]。一些违法从业者可能会添加 MEL 增加牛奶和奶粉中氮含量^[58]。摄入过量的 MEL 会形成泌尿结石, 引起肾损伤, 甚至肾功能衰竭, 还会导致记忆力下降, 认知灵活性下降等。我国卫生部的相关标准规定 MEL 在婴儿配方食品中限量值为 1 mg/kg, 在其他食品中的限量值为 2.5 mg/kg^[59]。电化学传感器为 MEL 快速、高灵敏检测提供了新方法。GU 等^[60]在含有 Py 单体、吡咯-1-丙酸(pyrro-1-propionic acid, ppa)(15:1)和 0.5 mg/mL GO 的 5 mL LiClO_4 (0.1 mol/L)溶液的体系中, 通过 CV 方法在 GCE 表面一步电沉积 RGO 掺杂的 Py 与 ppa 的共聚物(RGO-PPyppa), 然后通过 ppa 分子中的羧基与 MEL 抗体中的氨基共价偶联固定抗体, 通过包被原和目标物竞争抗体上的结合位点引起的阻抗信号变化对 MEL 定量分析, 最后使用 Randles 电路 $R_s(Q[R_{CT}W])$ 对获得的 EIS 实验数据进行拟合。在最优检测条件下, 该传感器对 MEL 的线性响应范围为 $10^3 \sim 10^7$ pmol/L, LOD 为 12.4 pmol/L。所构建的传感器在 4 个乳制品样品(全脂牛奶、婴儿奶粉、脱脂牛奶和冰淇淋)中具有较为满意的回收率(84.6%~100.3%)。此外, REGASA 等^[61]以 MEL 为模板分子, 在 GCE 表面沉积 PANI 薄膜, 然后使用体积比为 4:1 的二甲基亚砜和乙酸对模板分子进行洗脱, 构建了基于 MICPs 的 MEL 电化学传感器。洗脱模板分子后, PANI 薄膜上会出现许多与 MEL 分子大小、形状类似的“空腔”, 可以实现对 MEL 的选择性检测。“空腔”与 MEL 结合力主要源于氢键以及苯胺(aniline, ANI)和 MEL 的苯环之间的 π - π 堆积。该传感器对乙酰胍胺和阿特拉津等干扰分子的电流响应远低于对 MEL 的电流响应, 证明其选择性良好。该 MICPs 电化学传感器对 MEL 的线性响应范围为

0.6~16 nmol/L, LOD 为 0.447 nmol/L, 并成功用于婴儿配方奶粉样品中的 MEL 测定。在前述工作的基础上, REGASA 等^[62]将丙烯酸(acrylic acid, AA)引入 MICPs 中, 在 MEL 存在下, 将 ANI 和 AA 电聚合在 GCE 表面, 构建了另一种 MICPs 电化学传感器, 该传感器较前述研究有更低的 LOD 和更宽的线性响应范围, 分别为 17.2 pmol/L 和 0.1~180 nmol/L。这归因于 AA 分子中的羧基既可作为氢键受体也可作为氢键供体, 与 ANI 协同为 MEL 的结合提供了更多的位点。同样, 该传感器用于婴儿配方奶粉中 MEL 的测定, 回收率为 93.2%~105.63%, 虽然 AA 的引入显著降低了传感器的 LOD, 但其性能还是略逊于 GU 等^[60]构建的基于 MEL 抗体的电化学传感器。抗体等生物识别元件和 MICPs 赋予了导电聚合物基电化学传感器优异的检测性能, 为 CPs 在电化学传感领域进一步应用奠定了基础。但由于 CPs 官能团较少, 故与抗体等生物识别元件的连接方式还有待进一步研究。

3.4 导电聚合物基电化学传感器用于双酚 A 的检测

双酚 A (bisphenol A, BPA), 即 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷, 是一种广泛使用的食品包装、容器增塑剂, 其非常容易释放到食品基质中并最终对人体造成伤害。BPA 是一种内分泌干扰物, 即使在非常低的剂量下, 它也会造成细胞损伤, 破坏内分泌系统, 增加患心血管疾病的风险, 并可能导致癌症^[63-65]。因此, 为了食品安全和公众健康, 简便快速的 BPA 定量分析方法是必要的。WANG 等^[66]采用电沉积和滴涂法分别将 PEDOT 和离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐(1-butyl-3-methylimidazolium bromide, BMIMBr)修饰到丝网印刷碳电极表面, 构建了一种 BPA 电化学传感器。该研究的独特之处在于, BPA 氧化后形成的聚(BPA)会吸附于电极表面, 造成传感器失效, 而 BMIMBr 较强的亲水性可有效抑制聚(BPA)在电极表面的吸附, 从而最大限度地解决了电极表面结垢的问题。该传感器对 BPA 的线性响应范围为 0.1~500 $\mu\text{mol/L}$, LOD 为 0.02 $\mu\text{mol/L}$, 且可用于瓶装水中 BPA 定量分析。但该传感器选择性较差, 易受如亚硝酸钠、儿茶酚等易氧化物质的干扰。KAYA 等^[67]在 BPA 存在下, 在 GCE 表面通过 CV 对 ANI 单体进行电聚合, 然后将 GCE 浸入 10 mol/L 的乙酸并置于 650 r/min 的摇床中对模板分子进行洗脱, 制备了一种基于 MICPs 的电化学传感器。该传感器表现出较高的灵敏度和优异的选择性, 对 BPA 的线性响应范围为 1.0~8.0 fmol/L, LOD 为 0.193 fmol/L, 并已成功用于瓶装水中的 BPA 检测。

此外, 以往研究还报道了导电聚合物基电化学传感器用于食品样品中的农药残留、重金属离子、抗生素等食品危害因子的检测的研究, 现将这些研究工作总结于表 1。导电聚合物基电化学传感器已在多种食品危害因子的检测中发挥重要作用, 愈来愈受到科研人员的青睐。

表 1 导电聚合物基电化学传感器在其他食品安全危害因子检测中的应用
Table 1 Conducting polymers-based electrochemical sensors for the detection of other food safety hazard factors

目标分析物种类	导电聚合物种类	线性响应范围	检出限	食品样品种类	参考文献
毒死蜱	PEDOT	0.02~1000 nmol/L	0.4×10^{-11} mol/L	自来水、黄瓜	[68]
Hg ²⁺	聚噻吩	0.1~25 μmol/L	0.009 μmol/L	自来水	[69]
西维因农药	PANI	0.01~1.0 ng/ml	0.0034 ng/mL	苹果	[70]
邻硝基苯酚	PANI	0.5~70 μmol/L	0.5 nmol/L	自来水	[71]
阿莫西林	PPy	$10^{-8}\sim10^{-3}$ mol/L	1.22×10^{-6} mol/L	牛奶	[72]
尿素	PANI	1.0~25 mmol/L	67 μmol/L	牛奶	[73]
马拉硫磷	PEDOT	0.1 fmol/L~1 μmol/L	0.5 fmol/L	生菜	[74]
四环素	聚(吡咯-吡咯-2-羧酸)	0.1~1000 pg/mL	1.2 pg/mL	蜂蜜	[75]
胭脂红	PEDOT	$9.0\times10^{-9}\sim3.9\times10^{-6}$ mol/L	6.05×10^{-9} mol/L	饮料	[76]

4 展 望

CPs 作为增敏材料用于电化学传感器的构建, 为开发高灵敏的电化学传感器提供了更多可能性。但由于导电聚合物单体中官能团较少, 故难以与生物识别元件(如抗体、适配体)联用, 大部分研究是利用 CPs 复合材料对目标物的催化活性, 因此传感器的选择性受到很大限制。近年来, 各种官能团化的 EDOT 单体(如 EDOT-OH、EDOT-SH、EDOT-COOH)逐步被开发, 这些反应活性较高的官能团为生物识别元件的固定创造了条件, 与各类生物或仿生识别元件联用将极大的扩展导电聚合物基电化学传感器的应用范围^[77-78]。此外, 食品样品基质复杂, 蛋白质、多糖等物质的非特异性吸附会导致传感器失效, 严重影响检测的灵敏度、准确性和稳定性, 基质干扰一直是限制电化学传感器广泛应用的主要因素之一。一些研究者证明了, 将 CPs 与聚乙二醇类、两性离子类材料等抗污材料结合, 能够成功实现血清等各种复杂样品中癌症标志物的电化学检测, 但此类抗污策略在食品安全分析领域应用很少。因此, CPs 在电化学传感器中的应用可针对以下方面进行探索与研究: (1)利用导电聚合物单体的衍生物将各类生物识别元件与 CPs 结合使用, 提高电化学传感器的选择性; (2)将 CPs 优异的电化学性能与各种抗污材料联用, 开发适用于食品安全分析的抗污传感器, 解决食品基质干扰的问题, 简化复杂的食品样品前处理; (3)开发便携式的电化学检测设备并与智能手机等配套使用, 实现田间地头进行食品安全分析。随着 CPs 材料的不断开发与发展, 导电聚合物基电化学传感器将会在食品安全分析领域发挥更为重要的作用。

参考文献

[1] HESSAMADDIN S, SALAHSHOUR SP, ZOLFAGHARI R, *et al.* MOF-based mycotoxin nanosensors for food quality and safety assessment through electrochemical and optical methods [J]. *Molecules*, 2022, 27(21): 7511.
[2] 胡源苓, 吴齐粤, 李永辉, 等. 基于二维材料的亲和型电化学传感器在食品安全分析中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(15): 4966-4973.
HU YL, WU QY, LI YH, *et al.* Application of affinity electrochemical

sensors based on two-dimensional materials in food safety analysis [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(15): 4966-4973.
[3] WANG K, LIN XG, ZHANG MX, *et al.* Review of electrochemical biosensors for food safety detection [J]. *Biosensors-basel*, 2022, 12(11): 959.
[4] WANG HY, JIANG SX, PAN J, *et al.* Nanomaterials-based electrochemical sensors for the detection of natural antioxidants in food and biological samples: Research progress [J]. *Microchim Acta*, 2022, 189(9): 318.
[5] KALAMBATE PK, NOIPHUNG J, RODTHONGKUM N, *et al.* Nanomaterials-based electrochemical sensors and biosensors for the detection of non-steroidal anti-inflammatory drugs [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2021, 143: 116403.
[6] KAPPEN J, SKORUPA M, KRUKIEWICZ K. Conducting polymers as versatile tools for the electrochemical detection of cancer biomarkers [J]. *Biosensors-Basel*, 2023, 13(1): 31.
[7] FEMINUS JJ, MANIKANDAN R, NARAYANAN SS, *et al.* Determination of gallic acid using poly(glutamic acid): Graphene modified electrode [J]. *J Chem Sci*, 2019, 131(2): 11
[8] HASHIM HS, FEN YW, OMAR NAS, *et al.* Sensing methods for hazardous phenolic compounds based on graphene and conducting polymers-based materials [J]. *Chemosensors*, 2021, 9(10): 291.
[9] HIDEKI S, LOUIS EJ, MACDIARMID AG, *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH) [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1977, (16): 578-580.
[10] 李永舫. 导电聚合物[J]. *化学进展*, 2002, (3): 207-211.
LI YF. Conducting polymers [J]. *Prog Chem*, 2002, (3): 207-211.
[11] 杨明锦, 陆长征. 结构型与复合型导电塑料研究进展[J]. *塑料*, 2005, (3): 15-18.
YANG MJ, LU CZ. Developing advances in electrical conductive polymers and composites [J]. *Plastics*, 2005, (3): 15-18.
[12] FAREA MA, MOHAMMED HY, SHIRSAT SM, *et al.* Impact of reduced graphene oxide on the sensing performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) towards highly sensitive and selective CO sensor: A comprehensive study [J]. *Synthetic Met*, 2022, 291: 117166.
[13] SREEVIDYA U, SHALINI V, KAVIRAJAN S, *et al.* Investigation of non-covalent interactions in polypyrrole/polyaniline/carbon black ternary complex for enhanced thermoelectric properties via interfacial carrier scattering and p-p stacking [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2023, 630: 46-60.
[14] VU VP, MAI VD, LEE SH. Hybrid carbon nanofiller/polymer composites as self-healable current collector electrodes for use in high-performance flexible metal-free supercapacitors [J]. *J Alloy Compd*, 2023, 933: 167823.
[15] 孙立波. 导电聚合物复合材料的制备与表征[D]. 济南: 山东大学,

- 2014.
- SUN LB. Preparation and characterization of conductive polymer composite [D]. Jinan: Shandong University, 2014.
- [16] MATS F, FABIANO S, GUESKINE V, *et al.* Interfaces in organic electronics [J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(10): 627–650.
- [17] BREDAS JL, STREET GB. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers [J]. *Accounts Chem Res*, 1985, 18(10): 309–315.
- [18] PARAMESWARI R, LI QL. Review-semiconductor materials and devices for gas sensors [J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(5): 057518.
- [19] YUKIO F. Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(39): 15644–15653.
- [20] 李昱达. 掺杂剂对 PEDOT 导电聚合物构型、性质及作为阳极缓冲材料性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- LI YD. Effect of dopant on the configuration, property of PEDOT conducting polymer and its application performance as anode buffer material [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [21] PODDAR AK, PATEL SS, PATEL HD. Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review [J]. *Polym Adv Technol*, 2021, 32(12): 4616–4641.
- [22] WANG SH, ZUO GZ, KIM J, *et al.* Progress of conjugated polymers as emerging thermoelectric materials [J]. *Prog Polym Sci*, 2022, 129: 101548.
- [23] XU D, WANG W, SHEN HJ, *et al.* Effect of counter anion on the uniformity, morphology and electrochromic properties of electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film [J]. *J Electroanal Chem*, 2020, 861: 113833.
- [24] HAN R, WANG GX, XU ZY, *et al.* Designed antifouling peptides planted in conducting polymers through controlled partial doping for electrochemical detection of biomarkers in human serum [J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 164: 112317.
- [25] LIU XH, ZHENG W, KUMAR R, *et al.* Conducting polymer-based nanostructures for gas sensors [J]. *Coord Chem Rev*, 2022, 462: 214517.
- [26] 周佳盼, 米红宇, 王吉德, 等. 导电聚合物的电化学制备及其应用研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2014, 26(7): 961–966.
- ZHOU JP, MI HY, WANG JD, *et al.* Progress in electrochemical preparation and applications of conducting polymer [J]. *Chem Res Appl*, 2014, 26(7): 961–966.
- [27] NAGARE AB, HARALE NS, DHAS SD, *et al.* Facile synthesis of nanogranular PPy thin films for sensitive and selective detection of toxic NO₂ gas [J]. *Inorg Chem Commun*, 2022, 146: 110067.
- [28] ZHENG X, YU HY, GONG X. Designing photothermal superhydrophobic PET fabrics via in situ polymerization and 1,4-conjugation addition reaction [J]. *Langmuir*, 2022, 38(28): 8708–8718.
- [29] MALINAUSKAS A. Chemical deposition of conducting polymers [J]. *Polymer*, 2001, 42(9): 3957–3972.
- [30] MA Z, SHI W, YAN K, *et al.* Doping engineering of conductive polymer hydrogels and their application in advanced sensor technologies [J]. *Chem Sci*, 2019, 10(25): 6232–6244.
- [31] CHEN M, HAN R, WANG WQ, *et al.* Antifouling aptasensor based on self-assembled loop-closed peptides with enhanced stability for CA125 assay in complex biofluids [J]. *Anal Chem*, 2021, 93(40): 13555–13563.
- [32] LIU NZ, MA YH, HAN R, *et al.* Antifouling biosensors for reliable protein quantification in serum based on designed all-in-one branched peptides [J]. *Chem Commun*, 2021, 57(6): 777–780.
- [33] XIAO YH, LI CM, YU SC, *et al.* Synthesis and characterization of *p*-toluenesulfonate incorporated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [J]. *Talanta*, 2007, 72(2): 532–538.
- [34] APARNA, GARG M, VISHWAKARMA N, *et al.* Molecularly imprinted conducting polymer-based sensor for *Salmonella typhimurium* detection [J]. *Bioelectrochemistry*, 2022, 147: 108211.
- [35] JAYA B, BARSE B, GATTO G, *et al.* Electrochemical sensors and their applications: A review [J]. *Chemosensors*, 2022, 10(9): 363.
- [36] NAVEEN MH, GURUDATT NG, SHIM YB. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review [J]. *Appl Mater Today*, 2017, 9: 419–433.
- [37] DZULKURNAIN NA, MOKHTAR M, RASHID JIA, *et al.* A review on impedimetric and voltammetric analysis based on polypyrrole conducting polymers for electrochemical sensing applications [J]. *Polymers-Basel*, 2021, 13(16): 2728.
- [38] DAMILOLA R, BETANCOURT T, IRVIN JA. Biomedical application of electroactive Polymers in electrochemical sensors: A review [J]. *Materials*, 2019, 12(16): 2629.
- [39] FORZANI ES, ZHANG HQ, NAGAHARA LA, *et al.* A conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection [J]. *Nano Lett*, 2004, 4(9): 1785–1788.
- [40] AMALI RKA, LIM HN, IBRAHIM I, *et al.* Significance of nanomaterials in electrochemical sensors for nitrate detection: A review [J]. *Trends Environ Anal*, 2021, 31: e00135.
- [41] HUANG SQ, YANG JY, LI ST, *et al.* Highly sensitive molecular imprinted voltammetric sensor for resveratrol assay in wine via polyaniline/gold nanoparticles signal enhancement and polyacrylamide recognition [J]. *J Electroanal Chem*, 2021, 895: 115455.
- [42] RAHMAN MA, KUMAR P, PARK DS, *et al.* Electrochemical sensors based on organic conjugated polymers [J]. *Sensors*, 2008, 8(1): 118–141.
- [43] YANG LL, WANG H, LV HT, *et al.* Phytic acid doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified with copper nanoparticles for enzymeless amperometric sensing of glucose [J]. *Microchim Acta*, 2019, 187(1): 49.
- [44] LIN CH, LIN JH, CHEN CF, *et al.* Conducting polymer-based sensors for food and drug analysis [J]. *J Food Drug Anal*, 2021, 29(4): 544–558.
- [45] XU Y, LI C, JIANG Y, *et al.* Electrochemical impedance spectroscopic detection of *E.coli* with machine learning [J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(4): 47508.
- [46] XU MM, ZHANG HX, ZHENG JB. Polypyrrole microsphere modified porous UiO-66 for electrochemical nitrite sensing [J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(4): 47515.
- [47] LV HT, WANG H, YANG LL, *et al.* A sensitive electrochemical sensor based on metal cobalt wrapped conducting polymer polypyrrole nanocone arrays for the assay of nitrite [J]. *Microchim Acta*, 2021, 189(1): 26.
- [48] CHEN LH, LIU X, WANG CG, *et al.* Amperometric nitrite sensor based on a glassy carbon electrode modified with electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with a polyacenic semiconductor [J]. *Microchim Acta*, 2017, 184(7): 2073–2079.
- [49] SAHOO S, SAHOO PK, SHARMA A, *et al.* Interfacial polymerized RGO/MnFe₂O₄/polyaniline fibrous nanocomposite supported glassy carbon electrode for selective and ultrasensitive detection of nitrite [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2020, 309: 127763.
- [50] 宋琪, 范高超, 战书函, 等. 金纳米颗粒掺杂 PEDOT 多孔导电聚合物的电化学合成及其亚硝酸盐传感应用[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(10): 1251–1257.
- SONG Z, FAN GC, ZHAN SH, *et al.* Electrochemical synthesis of a porous conducting PEDOT polymer doped with gold nanoparticles and its application in sensing nitrite [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(10): 1251–1257.
- [51] LI T, SUN XF, ZHOU LL, *et al.* Reversible colorimetric and NIR fluorescent probe for sensing SO₂/H₂O₂ in living cells and food samples [J]. *Food Chem*, 2023, 407: 135031.
- [52] NING KK, XIANG GQ, WANG CC, *et al.* ‘Turn-on’ fluorescence

- sensing of hydrogen peroxide in marine food samples using a carbon dots-MnO₂ probe [J]. *Luminescence*, 2020, 35(6): 897–902.
- [53] 马纪, 黄国霞, 李军生, 等. 基于铜离子(II)类过氧化物酶性质可视化比色法检测过氧化氢[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(9): 2795–2799.
- MA J, HUANG GX, LI JS, *et al.* A visual colorimetric method for hydrogen peroxide detection based on the peroxidase-like properties of Cu(II) [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2022, 42(9): 2795–2799.
- [54] MATHIVANAN D, SHALINI DKS, SATHIYAN G, *et al.* Novel polypyrrole-graphene oxide-gold nanocomposite for high performance hydrogen peroxide sensing application [J]. *Sens Actuators A-Phys*, 2021, 328: 112769.
- [55] WANG JJ, WANG Y, CUI M, *et al.* Enzymeless voltammetric hydrogen peroxide sensor based on the use of PEDOT doped with prussian blue nanoparticles [J]. *Microchim Acta*, 2017, 184(2): 483–489.
- [56] SINAN U, OZDOGAN N, METIN A. Enzyme-free detection of hydrogen peroxide with a hybrid transducing system based on sodium carboxymethyl cellulose, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and prussian blue nanoparticles [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1172: 338664.
- [57] ABDUL-GHAFFAR AL, AL-NASER I. Application of 2D-COS-FTIR spectroscopic analysis to milk powder adulteration: Detection of melamine [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 113: 104720.
- [58] NESE T, ÇUBUK S, YETIMOGLU EK, *et al.* A novel polymeric fluorescence sensor based on acrylated citric acid for detection of melamine adulteration: Application in milk powder [J]. *Food Chem*, 2022, 394: 133525.
- [59] 吕铤麟, 何洪源, 贾镇, 等. 食品中三聚氰胺的光谱检测与分析技术研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(7): 1999–2006.
- LV RL, HE HY, JIA Z, *et al.* Application progress of spectral detection technology of melamine in food [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2022, 42(7): 1999–2006.
- [60] GU Y, WANG JP, PAN MF, *et al.* Label-free impedimetric immunosensor based on one-step co-electrodeposited poly-(pyrrole-co-pyrrole-1-propionic acid) and reduced graphene oxide polymer modified layer for the determination of melamine [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2019, 283: 571–578.
- [61] REGASA MB, SORETA TR, FEMI OE, *et al.* Molecularly imprinted polyaniline molecular receptor-based chemical sensor for the electrochemical determination of melamine [J]. *J Mol Recognit*, 2020, 33(7): e2836.
- [62] REGASA MB, REFERA ST, FEMI OE, *et al.* Development of molecularly imprinted conducting polymer composite film-based electrochemical sensor for melamine detection in infant formula [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(8): 4090–4099.
- [63] Ma JP, YUAN JH, XU YY, *et al.* Ultrasensitive electrochemical determination of bisphenol A in food samples based on a strategy for activity enhancement of enzyme: Layer-by-layer self-assembly of tyrosinase between two-dimensional porphyrin metal-organic framework nanofilms [J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 137001.
- [64] WANG JJ, YU JN, YU Y, *et al.* Nanoporous electrode with stable polydimethylsiloxane coating for direct electrochemical analysis of bisphenol A in complex wine media [J]. *Food Chem*, 2023, 405: 134806.
- [65] KENNETH S, JAN-LUDVIG L, SISSEL-JENNIFER M, *et al.* Estimated daily intake of phthalates, parabens, and bisphenol A in hospitalised very low birth weight infants [J]. *Chemosphere*, 2022, 309: 136687.
- [66] WANG JY, SU YL, WU BH, *et al.* Reusable electrochemical sensor for bisphenol A based on ionic liquid functionalized conducting polymer platform [J]. *Talanta*, 2016, 147: 103–110.
- [67] KAYA SI, GOKSU O, CANAN A, *et al.* An Ultra-Sensitive Molecularly imprinted poly(aniline) based electrochemical sensor for the determination of bisphenol A in synthetic human serum specimen and plastic bottled water samples [J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(1): 17506.
- [68] ANIRUDHAN TS, ATHIRA VS, NAIR SS. Detection of chlorpyrifos based on molecular imprinting with a conducting polythiophene copolymer loaded on multi-walled carbon nanotubes [J]. *Food Chem*, 2022, 381: 132010.
- [69] HANAHAH ALR, GANASH AA, HUSSEIN MA. Polythiophene-based MWCNT/COOH@RGO nanocomposites as a modified glassy carbon electrode for the electrochemical detection of Hg(II) ions [J]. *Chem Pap*, 2022, 76(2): 797–812.
- [70] LU HT, YANG LL, ZHOU Y, *et al.* Non-Enzymatic electrochemical sensors based on conducting polymer hydrogels for ultrasensitive carbaryl pesticide detection [J]. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(4): 047506.
- [71] ZHU GD, TANG Q, HUANG MH, *et al.* Polyaniline nanoconical array on carbon nanofiber for supersensitive determination of nitrophenol [J]. *Sens Actuators B-Chem*, 2020, 320: 128593.
- [72] HOUDA E, BARHOUMI H, KARASTOGIANNI S, *et al.* An electrochemical sensor based on reduced graphene oxide, gold nanoparticles and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for amoxicillin determination [J]. *Electroanal*, 2020, 32(7): 1546–1558.
- [73] ASHISH-KUMAR S, SINGH M, VERMA N. Electrochemical preparation of Fe₃O₄/MWCNT-polyaniline nanocomposite film for development of urea biosensor and its application in milk sample [J]. *J Food Meas Charact*, 2020, 14(1): 163–175.
- [74] KAUR N, HIMKUSHA T, NIRMAL P. Multi-walled carbon nanotubes embedded conducting polymer based electrochemical aptasensor for estimation of malathion [J]. *Microchim J*, 2019, 147: 393–402.
- [75] HASSANI NA, BARAKET A, BOUDJAOUI S, *et al.* Development and application of a novel electrochemical immunosensor for tetracycline screening in honey using a fully integrated electrochemical Bio-MEMS [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 130: 330–337.
- [76] ZHAO XY, DING JH, BAI WL, *et al.* PEDOT:PSS/AuNPs/CA modified screen-printed carbon-based disposable electrochemical sensor for sensitive and selective determination of carmine [J]. *J Electroanal Chem*, 2018, 824: 14–21.
- [77] GODA T, TOYA M, MATSUMOTO A, *et al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) bearing phosphorylcholine groups for metal-free, antibody-free, and low-impedance biosensors specific for c-reactive protein [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7(49): 27440–27448.
- [78] ZHU B, LUO SC, ZHAO HC, *et al.* Large enhancement in neurite outgrowth on a cell membrane-mimicking conducting polymer [J]. *Nat Commun*, 2014, 5(1): 4523.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介



吴齐粤, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: jillywqy@126.com



顾 颖, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测与品质成分分析。
E-mail: guying@kust.edu.cn