

食品流通与包装

制备印迹分子电化学传感器检测食品接触材料中 DDM

郭吉鹏¹, 卢立新^{1,2}, 潘嘹^{1,2}, 卢莉璟^{1,2}

(1. 江南大学机械工程学院包装工程系, 江苏 无锡 214122;

2. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: **目的** 将分子印迹技术与电化学相结合, 实现食品接触材料中 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 的快速检测。**方法** 采用分子印迹技术, 以羧基化碳纳米管 (OH-MWCNT) 为增敏材料, 分别以 DDM 和吡咯 (PPY) 作为模板分子和功能单体, 在玻璃碳电极 (GCE) 表面电沉积制备 DDM 印迹分子薄膜 (MIP), 对印迹电极的检测能力使用扫描电镜 (SEM) 和电化学分析法进行表征。**结果** 电沉积的 DDM 电化学传感器具有优良的检测性能和可重复性, 其线性范围为 10~50 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 116 ng/L。**结论** 该方法具备操作简单、精度高、速度快等优点, 能够实现对食品接触材料中 DDM 的痕量检测。

关键词: DDM; 印迹分子; 电分析化学; 羧基化碳纳米管

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)23-0174-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.021

Preparation of Imprinted Molecular Electrochemical Sensor for Detection of 4,4'-Diaminodiphenylmethane in Food Contact Materials

GUO Ji-peng¹, LU Li-xin^{1,2}, PAN Liao^{1,2}, LU Li-jing^{1,2}

(1. Department of Packaging Engineering, School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Jiangsu Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment Technology, Jiangsu Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to rapidly combine molecular imprinting technology with electrochemical analysis to achieve rapid detection of 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) in food contact materials. The molecular imprinting technique was used to prepare imprinted molecular films of 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) by electrodeposition on the surface of glassy carbon electrode (GCE) with carboxylated carbon nanotubes (OH-MWCNT) as the sensitizing material and 4,4'-diaminodiphenylmethane and pyrrole (PPY) as the template molecule and functional monomer, respectively. The detection capability of the imprinted electrode was characterized with electrochemical analysis and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical sensor for 4,4'-diaminodiphenylmethane was characterized by the electrodeposited electrode with excellent detection performance and reproducibility in the linear range of 10-50 $\mu\text{mol/L}$ and a detection limit of 116 ng/L. The method is simple, accurate and fast, and can be used for the determination of trace amounts of 4,4'-diaminodiphenylmethane in food contact materials.

KEY WORDS: 4,4'-Diaminodiphenylmethane; imprinted molecules; electroanalytical chemistry; hydroxylated carbon nanotubes

收稿日期: 2022-03-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1603202)

作者简介: 郭吉鹏 (1996—), 男, 硕士生, 主攻包装技术工程。

通信作者: 卢立新 (1966—), 博士, 教授, 主要研究方向为食品包装技术与安全、包装系统与装备。

芳香胺因接枝含氮基团后反应活性高, 被广泛用于纺织、塑料和特殊药物生产过程中, 常见于偶氮染料、聚氨酯黏合剂、深色塑料^[1]。如果食品接触塑料制品中含有初级芳香胺, 初级芳香胺可通过迁移随食物进入消化系统, 损害神经及消化系统^[2]。欧盟在 2011 年 11 月发布的关于塑料类食品接触材料的危害物管制条例中提出, 食品用塑料制品不得含有特定种类的初级芳香胺^[3], 二氨基二苯甲烷属于食品接触材料中残留初级芳香胺。

目前常采用液相、气相、液-质联用^[4-7]等方法对芳香胺进行定量检测。此类检测手段使用的仪器昂贵, 样品前处理耗时长, 且难以实现快速检测。用电化学的方法检测芳香胺具有成本低、分析快、操作简单的优点。Ahmadi 等^[8]在硼掺杂金刚石电极上使用循环伏安法 (CV) 测定苯胺, 苯胺在含有 5000 mg/L 硫酸钠的水溶液中存在 3 个氧化峰。Li 等^[9]用化学气相沉积法制备硼/氮掺杂金刚石薄膜, 具有高灵敏度 (检测限值为 0.29 $\mu\text{mol/L}$) 和宽线性检测范围 (0.5~500 $\mu\text{mol/L}$), 适用于大浓度下检测苯胺; Umesh 等^[10]通过氧化法制备 CuCo_2O_4 修饰玻璃碳电极, 成功用于测定苹果中的二苯胺, 但电化学分析检测浓度较高, 选择性较差, 难以实现特异性检测。

分子印迹聚合物 (Molecular Imprinting Polymer, MIP) 一般采用本体^[11]、溶胶凝胶、电聚合生成, 其印迹孔穴和目标物在大小和形状上完全匹配, 通过半共价键或非共价键进行连接, 具备优良的特异性识别能力且可重复吸附/解吸, 在医药、化工、食品等领域被广泛采用^[12-14], 然而关于 DDM 的 MIP 电化学传感器的制备和应用鲜有报道。

基于电化学的快速检测能力及 MIP 的高选择性, 将吡咯和 DDM 分别作为模板分子和功能单体, 电极的增敏改性材料选用羟基化碳纳米管, 通过 CV 在玻璃碳电极上电聚合生成 DDM 印迹膜, 制备了一种价格低廉、灵敏度高且具有特异性识别功能的 MIP 电化学传感器, 并通过加标实验验证了实际应用的可能性, 提供了一种检测 DDM 的新思路。

1 实验

1.1 设备和材料

主要材料: 4,4'-二氨基二苯甲烷、甲醇、磷酸氢二钠、铁氰化钾 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、磷酸二氢钠、乙腈、N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF)、亚铁氰化钾 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、氯化钾, 国药集团化学试剂有限公司; 羟基化碳纳米管 (OH-MWCNT), 南京先锋纳米有限公司; 吡咯, Merck; PET/NY/PE 复合膜, 无锡国泰彩印公司。

仪器: CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; 采用三电极系统, 玻璃碳电极 (GCE, 直径为

3 mm) 为工作电极, 铂丝 (PE) 为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 和 Ag^+ 电极为参比电极, 上海辰华仪器有限公司; Evo18 扫描电子显微镜 (SEM), 德国卡尔蔡司公司; SB-5200DT 超声波清洗器, 宁波新芝生物科技有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 电极预处理

玻璃碳电极依次用粒径 0.3、0.05 μm 氧化铝粉末在咖啡色抛光布上打磨抛光至电极表面光滑, 冲洗后水珠呈半圆形; 依次用体积分数为 50% 硝酸水溶液, 无水乙醇, 超纯水超声清洗 3 min 以清除污染杂质。将电极置于 5 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中进行 CV 扫描, 如果扫描电位差大于 90 mV 则重复打磨过程。

1.2.2 MIP 电化学传感器的制备

称取 0.5g OH-MWCNT 于 10mL DMF 溶液中, 匀质机分散 1 min 后放入超声波清洗器超声分散 10 min, 用移液枪吸取 5 μL OH-MWCNT 溶液滴涂于 GCE 电极表面, 红外灯烘烤干燥得到羟基化碳纳米管修饰电极 (OH-MWCNT/GCE)。将 OH-MWCNT/GCE 电极置于含 2 mmol/L 吡咯、1 mmol/L DDM 和 0.05 mmol/L 四丁基六氟磷酸铵溶液的乙腈溶液中, 在 -0.35~0.85 V 范围内, 扫速为 50 mV/s, CV 电沉积 5 圈, 电聚合形成 DDM 印迹的 MIP 膜。在体积比为 9:1 的甲醇/冰醋酸溶液中对聚合后含有 DDM 的印迹分子电极进行浸泡洗脱 15 min, 洗脱模板分子 DDM, 得到 DDM 印迹修饰的电化学传感器 (MIP/OH-MWCHTS/GCE), 制备过程见图 1。

1.3 电化学测试

以 0.1 mol/LPB 缓冲液为底液, 配制不同浓度的 DDM 溶液, 将洗脱后的 DDM 印迹的 MIP 传感器置于一定浓度的 DDM 溶液中浸泡吸附 15 min, 并用超纯水洗去非特异性吸附的 DDM。用 0.1 mol/L KCl 溶液为底液, 称取铁氰化钾和亚铁氰化钾, 配制含有 5.0 mmol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的检测溶液。测试完成后, 在一定浓度配比的洗脱溶液中对 DDM 印迹电极进行搅拌洗脱一段时间, 取出电极后依次用洗脱液和超纯水清洗, 可重复测试。CV 测试条件: 扫描电位 -0.2~0.6 V, 扫速 50 mV/s, 脉冲间隔 0.001 V。DPV 测试条件: 扫描电位 -0.1~0.6V, 电位增量 4 mV, 振幅为 50 mV, 脉冲周期为 0.05 s。EIS 表征参数设置: 频率范围为 0.1~100 kHz。

1.4 传感器制备条件的优化

1.4.1 溶剂选择及碳纳米管用量的优化

碳纳米管是优良的半导体材料, 且特殊的管型构

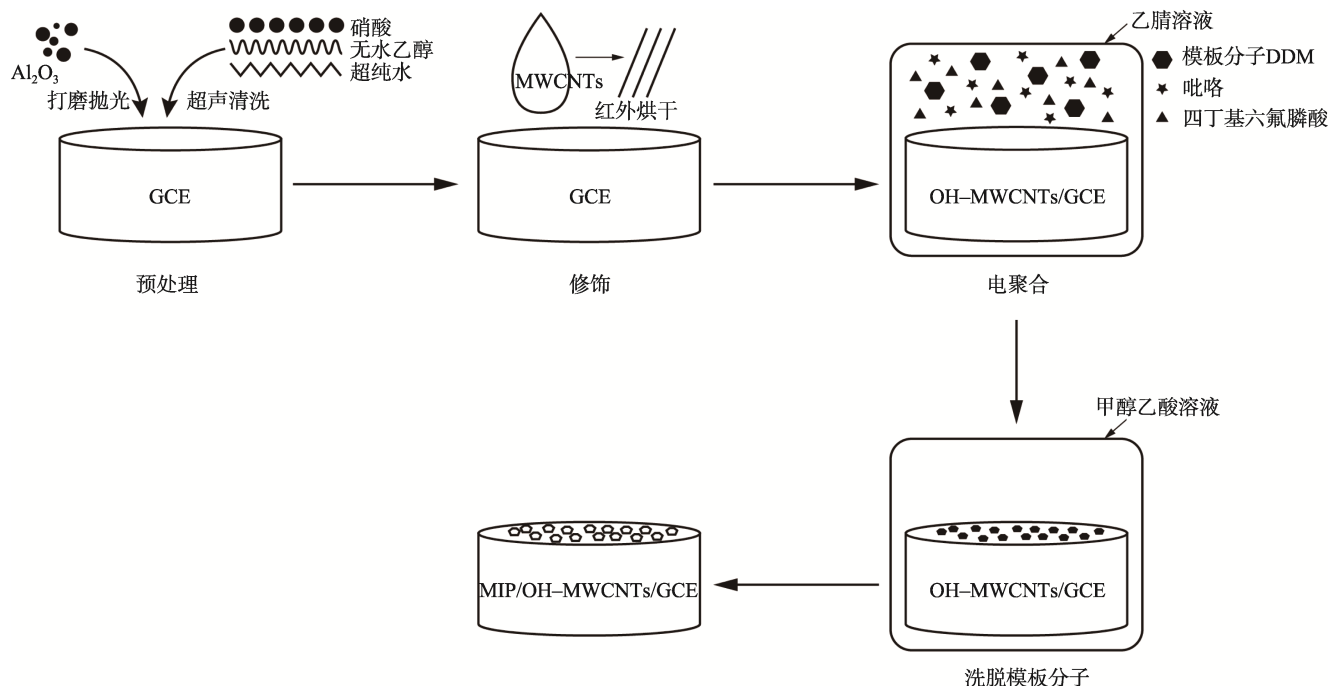


图 1 DDM 分子印迹传感器制备流程

Fig.1 Preparation process of 4,4'-Diaminodiphenylmethane molecularly imprinted sensor

造使其有超过一般材料的比表面积，常用作增敏材料^[15-16]。将 OH-MWCNT 分散于水和 DMF 两种溶剂中对 GCE 电极表面进行滴涂，因为苯胺在电流过大时直接接触电极表面会氧化形成聚合物结垢污染电极^[17]，故采用 DMF 为溶剂在电极表面形成一层保护层阻止苯胺进一步氧化，同时可提供更多的氢键结合位点。在打磨清洗的 GCE 电极表面分别滴涂不同浓度的碳纳米管 DMF 分散液，采用 DPV 考察了不同浓度的 OH-MWCNT 修饰电极的 DPV 峰值响应。用 DMF 作为溶剂将 OH-MWCNT 配制质量浓度为 1、2、2.5、10、50 mg/mL 的修饰溶液，滴涂在抛光超声清洗后光洁的 GCE 表面，在红外灯下烘烤干燥，得到 OH-MWCNT/GCE。将制备好的 OH-MWCNT/GCE 修饰电极进行 DPV 扫描并记录峰值电流。

1.4.2 功能单体与模板分子配比优化

DDM 分子的双苯环结构使其具有疏水性，可通过氢键和疏水作用来结合 DDM 模板分子和功能单体。杂环有机物吡咯性质稳定，能够在有机和无机溶剂中形成致密的聚合物薄膜，且在酸碱溶液中均能保持状态稳定，广泛用作传感器电聚合的功能单体^[18-19]。DDM 与吡咯的浓度比对传感器性能有显著影响。吡咯浓度定为 2 mmol/L，乙腈为溶剂，配制吡咯/DDM 比率为 2:1、2:0.8、2:0.6、2:0.4 的电聚合溶液，电沉积制备 DDM 印迹传感器并记录洗脱前后的 DPV 电位峰值。

1.4.3 扫描圈数的优化

在含有 2 mmol/L 吡咯、1 mmol/L DDM 和 0.05 mmol/L

四丁基六氟磷酸铵溶液的乙腈溶液中，在 -0.35~0.85 V 范围内，分别循环伏安扫描 2、4、6、8、10 圈制备 MIP 电化学传感器，含有 0.1 mol/L KCl 和 5.0 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的溶液中进行测试进行 DPV 扫描并记录洗脱前后 DPV 扫描峰值。

1.4.4 洗脱溶液的选择及洗脱时间优化

制备好的电极分别放入 100 mL 甲醇、甲醇和冰醋酸混合溶液、乙醇和冰醋酸的混合溶液、乙腈和冰醋酸的混合溶液、乙腈和水的混合溶液中进行搅拌洗脱，取出电极后用超纯水冲洗，进行 DPV 扫描并记录峰值电流。选出洗脱效果最好的洗脱液，将电极在洗脱液中浸泡 5、10、15、20、25 min 后取出电极，超纯水冲洗后放入铁氰化钾溶液进行 DPV 扫描，记录 DPV 扫描电流峰值。

1.4.5 孵育时间优化

将制备的电极在置于 30 $\mu\text{mol/L}$ 的 DDM 溶液中孵育 4、8、12、16、20 min，取出电极超纯水冲洗，在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中进行 DPV 扫描测试，每个试样重复测试 3 次，记录扫描峰值电流。

1.5 标准曲线的测定和检出限的确定

在优化条件下制备 MIP/MWCNT/GCE 电极并将其置于不同浓度 DDM 溶液 (10、20、30、40、50 $\mu\text{mol/L}$) 中孵育 15 min，取出冲洗掉非特异性结合的 DDM，在含有 5.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的检测溶液中进行 DPV 扫描测试，记录电流峰值与 DDM 浓度的对应关系并进行拟合，根据拟合曲线确定检出限。

1.6 特异性识别实验

选择与 DDM 具有相似结构的 4 种干扰物 (4-氨基联苯, 4,4-四甲基二氨基二苯甲烷, 4,4-二氨基二苯醚, 联苯胺), 用 PBS 缓冲液配制成 50 $\mu\text{mol/L}$ 的吸附溶液, 将电极放置在吸附溶液中富集 12 min, 取出电极用超纯水冲洗, 在测试溶液中进行 DPV 扫描并与同浓度的 DDM 溶液测试曲线比较峰值电流。

2 结果与分析

2.1 MIP 膜的形貌表征

经 OH-MWCNT 修饰的玻璃碳电极的表面形貌图见图 2a, 单层石墨烯蜷曲成管型在 GCE 电极表面密集交错排列, 形成多孔结构, 从而极大的提高了电极的表面积, 这使溶液中的离子与电极有更多电荷交换的机会, 从而在 DPV 扫描中获得更大的电流。吡咯和 DDM 在电极表面聚合后的表面形貌见图 2b, 聚合后的电极表面覆盖了一层膜状物质, 原来鳞次栉比的电极表面变得光滑, 这可能是因为电流的刺激下吡咯分子在阳极氧化发生聚合反应, 因为碳管的霍尔效应和极高的电荷迁移率, 吡咯链段沿着碳纳米管表面不断生长最终形成致密的吡咯膜薄膜覆盖在电极表面^[20]。MIP 膜洗脱模板分子后的表面形貌见图 2c, 电极表面出现很多小孔且变得粗糙, 这可能是薄膜经过甲醇/乙酸洗脱溶液的浸泡后模板分子 DDM 被洗脱而形成的印迹孔穴, 从而为 MIP 传感器对 DDM 分子的特异性吸附创造了可能性。

2.2 MIP 传感器的 CV、DPV、EIS 表征

图 3a 为在修饰、电聚合、洗脱过程中 GCE 电极在含 0.1 mol/L KCl 的 5.0 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中的 CV 曲线。裸电极 (曲线 1) 具有清晰的氧化还原峰, 这是因为裸 GCE 电极表面清洁无任何修饰物阻碍, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 可直接到达电极表面实现电荷交换; 曲线 2 与曲线 1 相比具有更明显的氧化还原峰曲线, 氧化峰电流提高, 这可能是因为玻璃碳电极被 OH-MWCNT 材料涂敷修饰后, 由管状

石墨烯交错构成的网状结构极大的增加了电极接触面积, 使得 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在电极表面获得更多的电子交换位点, 石墨烯片层优良的导电性提供了更大的电流强度; 曲线 3 呈扁平状, 氧化还原峰基本消失, 这可能是因为 GCE 在乙腈溶液中进行电聚合生成 DDM 印迹的 MIP 后, 无活性的吡咯薄膜覆盖在 OH-MWCNT/GCE 表面, 电子交换受阻; 曲线 4 的氧化还原峰重新出现但远低于曲线 2, 这应该这是由于聚合后印迹薄膜电极在洗脱溶液中浸泡后, 吡咯与 DDM 之间的氢键被破坏, 印迹模板脱落, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 通过印迹孔穴与电极重新建立电子交换。曲线 5 的氧化还原峰低于曲线 4, 原因可能是 MIP 电极在 10.0 $\mu\text{mol/L}$ DDM 溶液浸泡孵育后, 部分 DDM 分子由于氢键和疏水作用重新占据印迹孔穴, 电子交换通道减小。

DDM 印迹传感器制备过程的阻抗见图 3b。从图中可以看出曲线 a 半圆较小, 曲线 2 为直线状, 曲线 3 和曲线 4 呈现清晰的半圆, 且曲线 4 的半圆直径大于曲线 3, 这说明修饰过程中电极阻抗变化。Nyquist 图由高低频两部分构成, 当检测频率为高频时图像为半圆状, 检测频率为低频时图像为直线状, 一般数值越高的阻抗对应越大的半圆。裸 GCE 表面阻碍少, 电子交换效率高, 电极表面的电荷交换频率高, 阻抗值低; 单壁羟基碳纳米管修饰电极后, 优良的导电性及更大的接触面积使得电子交换效率提高, 阻抗进一步减小; 不导电聚合膜覆盖 OH-MWCNT/GCE 后, 电子基本不能实现传输, 阻抗值急剧增大。聚合后电极浸泡洗脱掉模板分子 DDM 后, 电极薄膜表面出现电子转移的空腔, 阻抗值减小。

2.3 实验条件的优化

2.3.1 碳纳米管用量的优化

不同浓度 OH-MWCNT 修饰后的 GCE 的差分脉冲电流曲线见图 4。从图 4 中可以看出 DPV 峰值电流随 OH-MWCNT 溶液浓度的提高而增大, OH-MWCNT 的修饰浓度为 2.5 mg/mL 时达到最大电流响应, 继续提高修饰溶液浓度, 电极上的 DPV 电

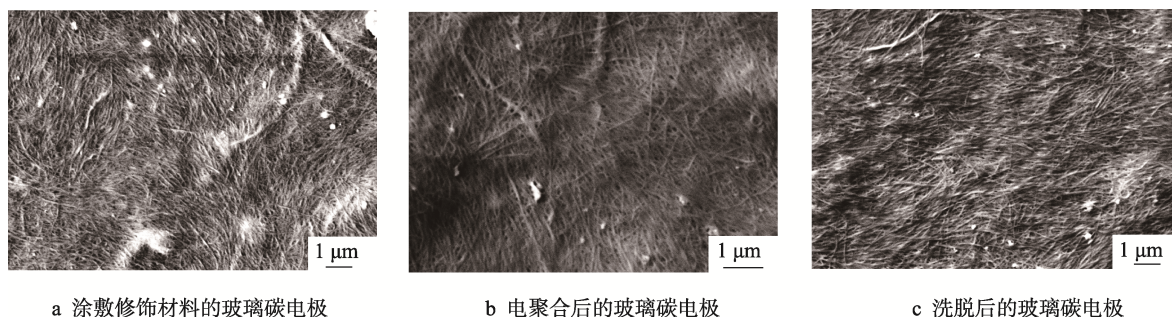


图 2 修饰、聚合、洗脱的 SEM 图
Fig.2 SEM images of a glassy carbon electrode coated with modified material

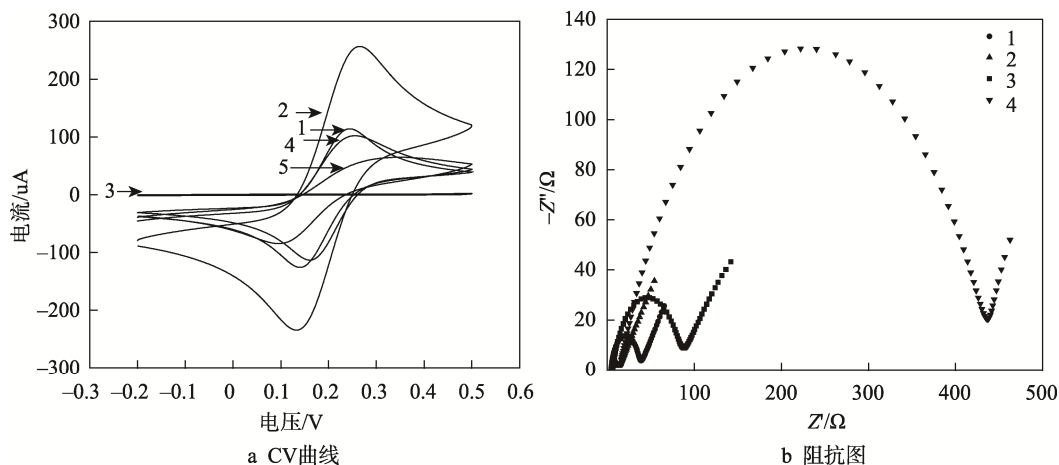


图3 不同电极的 CV 表征和阻抗表征

Fig.3 CV characterization and impedance characterization of different electrodes

注: 1.GCE; 2.OH-MWCNT/GCE; 3. Uneluted MIP/OH-MWCNT/GCE; 4. MIP/OH-MWCNT/GCE; 5. after desorption after desorption。

流逐渐减小。响应电流峰值的变化可能是电极接触面积的变化引起的, OH-MWCNT 附着在电极表面后蜷曲的石墨烯规则片层给电极带来了巨大的表面积, 从而提供了产生更多电荷交换的可能, 当 OH-MWCNT 浓度过高时, 过多的碳纳米管堆叠反而使得有效电化学反应面积减小, 影响电荷交换速率。

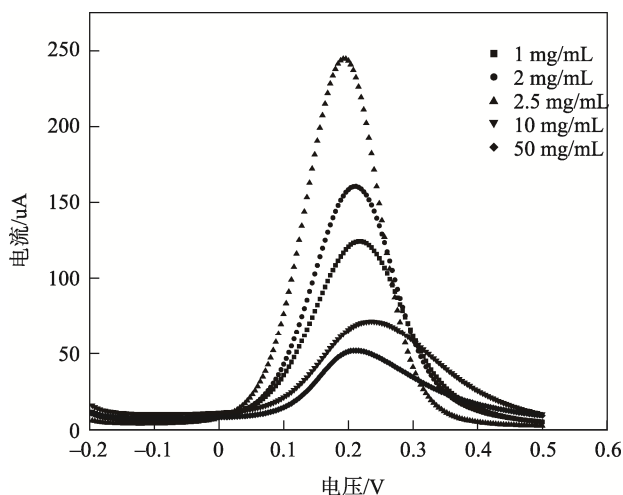


图4 不同质量浓度的 OH-MWCNT 材料修饰对 DPV 峰值的影响

Fig.4 Effects of different concentrations of OH-MWCNT material modification on DPV peak

2.3.2 功能单体的选择及配比优化

随着吡咯/DDM 比率的提升, DPV 测试的峰电位差先增大后减小, 比率为 2:0.8 时达到最大值最大, 这可能是因为吡咯与 DDM 通过非共价键连接, 当吡咯发生氧化聚合时 DDM 分子嵌入吡咯膜中, 洗脱后在电极表面留下印迹空腔, 印迹空腔的多少决定电极与溶液的接触面积大小, 单体浓度过高时 DDM 分子完全被吡咯包裹, 无法形成足够的印迹空腔, 浓度过

低 DDM 在电极表面氧化结垢污染电极, 吡咯无法形成致密的聚合膜, 比率为 2:0.8 时印迹膜具有最多的印迹空腔, 因此最佳配比为 2:0.8。

2.3.3 扫描圈数的优化

不同聚合圈数的扫描结果见图 5a, 随着圈数的增加, DPV 峰电位差呈现先增加后减小的趋势, 当电聚合圈数为 6 圈时得到最高的电流峰。这是因为电极在聚合溶液中通过 CV 扫描进行电沉积时, 每循环一圈, 吸附 DDM 分子的吡咯就在阳极电极表面沉积生长一层, 扫描的时间越长生成的聚合膜越厚, 而膜的厚度决定印迹孔穴的多少和物质传输速率。印迹膜过薄时, 吡咯膜无法在电极表面形成致密结构, 存在的印迹孔穴少; 印迹膜过厚时印迹孔穴被新生长的吡咯覆盖, 无法洗脱 DDM 分子, 同时过厚的吡咯膜降低了物质传输速率。

2.3.4 洗脱溶液的选择及洗脱时间优化

在相同的洗脱时间下, 以甲醇/冰醋酸 (体积比为 9:1) 作为洗脱溶液时 MIP 电化学传感器在 DDM 溶液中孵育前后的 DPV 峰电流变化最大, 洗脱效果最佳, 因此, 选取甲醇/冰醋酸 (体积比为 9:1) 为洗脱溶液, 研究电化学传感器在不同洗脱时间下的电流变化, 结果见图 5b, 当洗脱时间小于 15 min 时, DPV 电流峰电位差随着洗脱时间的增加而快速增大, 继续延长洗脱时间, 电流变化微小。这可能是因为分子印迹薄膜与模板分子 DDM 通过非共价键连接在一起, 溶剂洗脱是通过破坏模板与聚合物骨架间的分子间作用力使得模板分子从膜中释放出来, 此时印迹孔穴形成电极与溶液的接触面积增加, 当洗脱时间为 15 min 时模板分子已全部去除, 继续增加浸泡时间电流也不能增大, 同时时间过长可能会使印迹孔穴遭到破坏, 影响进一步使用, 因而将 15 min 确定为洗脱时间。

2.3.5 孵育时间的优化

DDM 印迹分子传感器在 30 $\mu\text{mol/L}$ DDDM 溶液中孵育不同时间后的扫描结果见图 5c, 电信号响应先快速下降后保持平稳, 孵育 12 min 后传感器电流到达稳定状态。这可能是因为 DDM 印迹的 MIP 传感器浸泡到目标物溶液后, DDM 分子通过非共价键力与印迹孔穴重新结合, 电极与溶液的接触面积减小从而导电性下降, 在孵育 12 min 后印迹孔穴对 DDM 的吸附达到了平衡状态, 继续增加孵育时间不会改变吸附平衡状态, 因此确定最佳孵育时间为 12 min。

2.4 线性范围与检出限

将优化条件下制备的 MIP/MWCNT/GCE 传感器置于不同浓度 DDM 溶液中孵育后的 DPV 扫描测试结果见图 6a。在 10.0~50.0 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内, 脉冲扫描的电流峰值随 DDM 浓度的提高而衰减, 这是由于随着浓度增大, 模板分子与印迹孔穴的结合率提高, 使得 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 与电极表面的接触面积减小, 电子交换速率降低。分别以目标物浓度和 DPV 电流

峰值为横纵坐标做标准曲线, 结果见图 6b, 线性拟合度 R^2 为 0.9934, 说明 DDM 浓度与 DPV 电流峰值呈现良好的线性关系。根据 3 倍的信噪比 ($3S/b$) 计算出检出限为 116 ng/L。

2.5 电化学传感器的选择性

印迹电极在干扰物质溶液中吸附前后的峰电流差见图 7。3 种干扰物的电流变化远低于同浓度 DDM, 联苯胺的响应电流高于其他 3 种结构类似物, 但仍低于 DDM 响应电流。这可能是因为 MIP 聚合物中的印迹孔穴的轮廓与 DDM 分子相同, 更有利于 DDM 分子进入印迹孔穴, 结构相差较大的 3 种双苯环物质无法进入印迹孔穴, 因而响应电流差较大, 虽然联苯胺结构与 DDM 极为相似, 但由于印迹电极表面的印迹孔穴与干扰物不能完全契合, 因此相较于 DDM, 干扰物浸入印迹孔穴的量有所减少, 故峰电流变化小于 DDM。总的来说, 电极表面的 MIP 与结构类似物的结合能力有限, 传感器对 DDM 具有选择性。

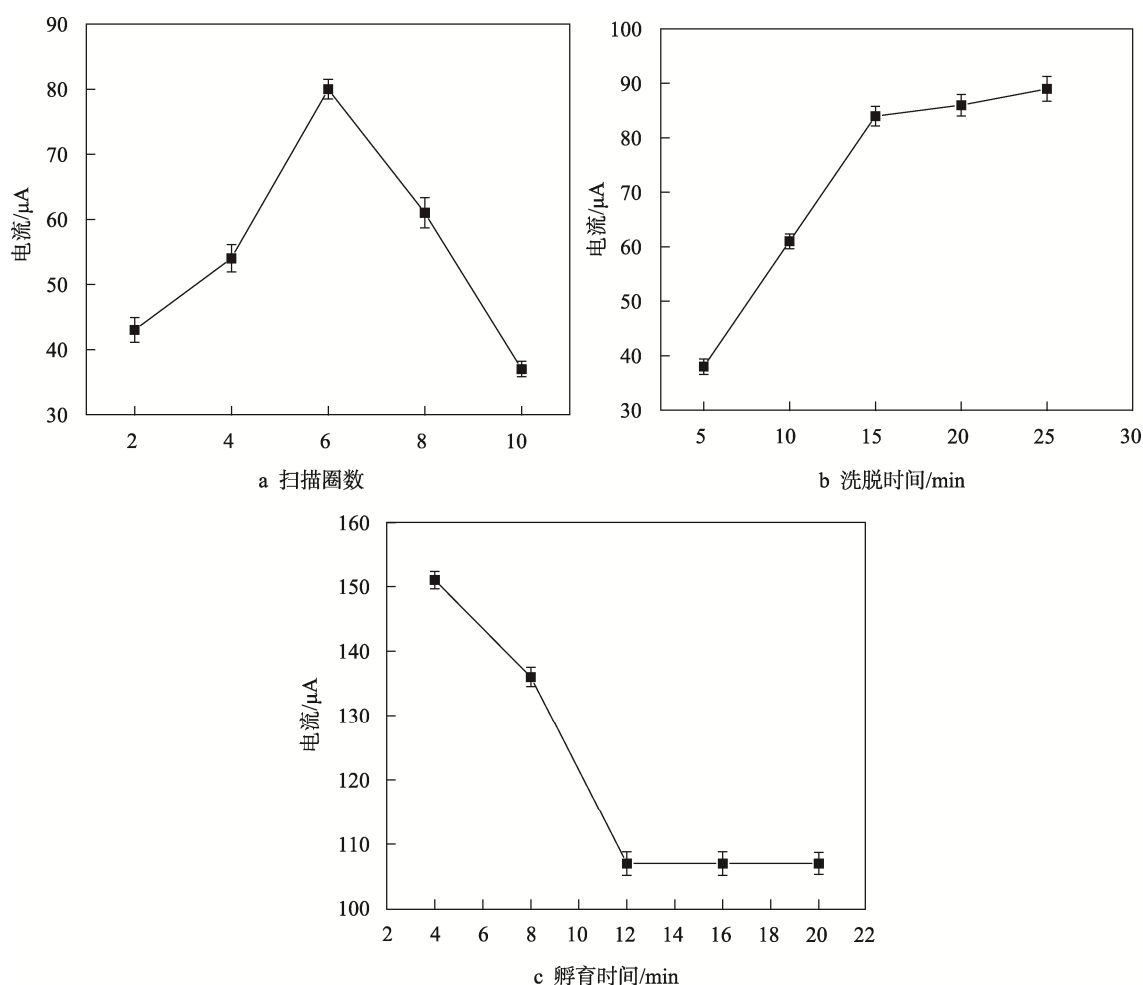


图 5 不同因素对 DDM 电流峰值的影响

Fig.5 Effects of different factors on the peak current of 4,4'-diaminodiphenylmethane

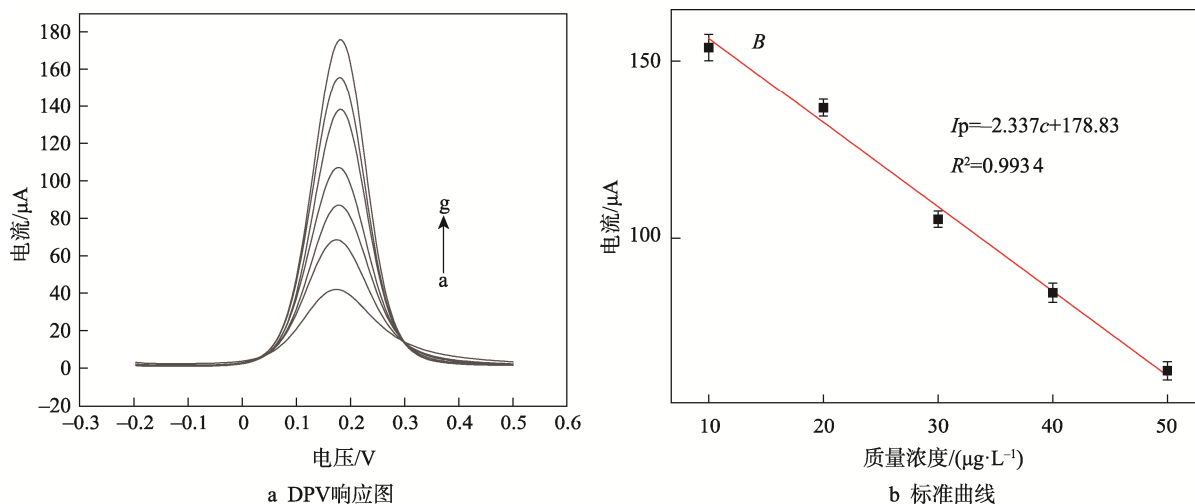


图 6 DDM 在 MIP/OH-MWCNT-GCE 上的浓度响应

Fig.6 Concentration response of 4,4'-diaminodiphenylmethane on MIP/OH-MWCNT-GCE

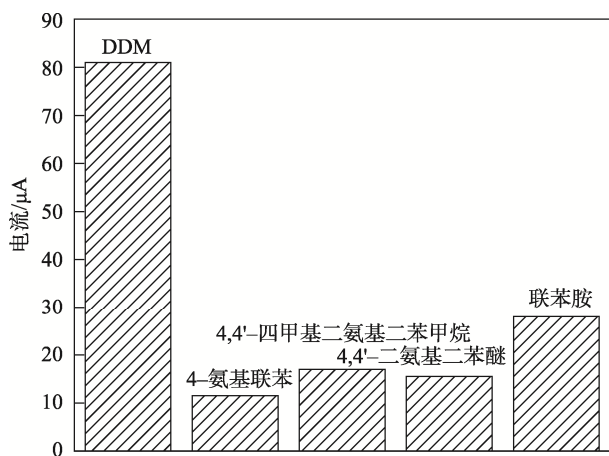
注: a 到 f 分别为 DDM 质量浓度 0、10、20、30、40、50 $\mu\text{g/L}$ 

图 7 DDM 与结构类似物的响应电流

Fig.7 Response currents of 4,4'-diaminodiphenylmethane with structural analogues

3 结语

文中以玻璃碳电极为载体, OH-MWCNT 为修饰材料, 以吡咯为功能单体, 采用电聚合的方法在电极表面制备了 DDM 的分子印迹膜, 制备了一种用于检测痕量 DDM 的电化学传感器, 通过修饰 OH-MWCNT 提高了电极表面积和电子转移速率, 所制备的 DDM 分子印迹传感器具有优良的特异识别性能, 为食品接触材料中 DDM 的检测提供了一种可能的方法。

参考文献:

[1] KOVACIC P, SOMANATHAN R. Novel, Unifying Mechanism for Aromatic Primary-Amines (Therapeu-

tics, Carcinogens and Toxins): Electron Transfer, Reactive Oxygen Species, Oxidative Stress and Metabolites[J]. MedChemComm, 2011, 2(2): 106-112.

[2] 兰敏, 王少敏, 谢丽芬. 国内外食品包装安全法规体系分析与建议[J]. 检验检疫学刊, 2009, 19(1): 72-75.

LAN Min, WANG Shao-min, XIE Li-fen. Analysis and Suggestions on Food Packaging Safety Management Laws and Regulations System at Home and Abroad[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2009, 19(1): 72-75.

[3] COMMISSION E. Commission Regulation (EU) No₁₀/2011/EC of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food [J]. Off J Eur Union, 2011, 12: 1-89.

[4] PIELESZ A, et al. Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2002, 53(1): 42-47.

[5] PINHEIRO H M. Aromatic Amines from Azo Dye Reduction: Status Review with Emphasis on Direct UV Spectrophotometric Detection in Textile Industry Wastewaters[J]. Dyes and Pigments, 2004, 61(2): 121-139.

[6] WEISS T. Simultaneous Determination of Various Aromatic Amines and Metabolites of Aromatic Nitro Compounds in Urine for Low Level Exposure Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2002, 778(1/2): 179-192.

[7] ZENG Zhao-rui, et al. Solid-Phase Microextraction of Monocyclic Aromatic Amines Using Novel Fibers

- Coated with Crown Ether[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 934(1-2): 51-57.
- [8] AHMADI M F, et al. Understanding the Electro-Catalytic Effect of Benzene Ring Substitution on the Electrochemical Oxidation of Aniline and Its Derivatives Using BDD Anode: Cyclic Voltammetry, Bulk Electrolysis and Theoretical Calculations[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 369: 137688.
- [9] LI Jia-han, WANG Qi-liang, LIU Yao-feng, et al. Boron/Nitrogen Co-Doped Diamond Electrode for Highly Efficient Electrochemistry Detection of Aniline[J]. *Functional Diamond*, 2021, 1(1): 135-142.
- [10] UMESH N M, et al. Highly Selective Electrochemical Detection of Diphenylamine in Apple Samples Using Rod Shaped CuCo_2O_4 Derived from Bimetallic Organic Frameworks[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 165: 106146.
- [11] 刘利侠. 有机磷磁性双模板分子印迹聚合物制备、评价及富集选择性研究[D]. 沈阳: 中国医科大学, 2020: 34-41.
- LIU Li-xia. Preparation and Evaluation and Enrichment of Magnetic Dual-Template Imprinted Polymers for Organophosphate Pesticides[D]. Shenyang: China Medical University, 2020: 34-41.
- [12] BALAYAN S, et al. Molecular Imprinting Based Electrochemical Biosensor for Identification of Serum Amyloid a (SAA), a Neonatal Sepsis Biomarker[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 195: 589-597.
- [13] IŞIK D, et al. Electrochemical Impedimetric Detection of Kanamycin Using Molecular Imprinting for Food Safety[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 160: 105713.
- [14] KAYA H K, et al. A Novel Design Thia-Bilane Structure-Based Molecular Imprinted Electrochemical Sensor for Sensitive and Selective Dopamine Determination[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 346: 130425.
- [15] DÍEZ-PASCUAL A M. Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes with Polymers: A Brief Overview[J]. *Macromol*, 2021, 1(2): 64-83.
- [16] JAIN N, GUPTA E, KANU N J. Plethora of Carbon Nanotubes Applications in Various Fields - a State-of-the-Art-Review[J]. *Smart Science*, 2022, 10(1): 1-24.
- [17] PIETRZYK A, SURIYANARAYANAN S, KUTNER W, et al. Selective Histamine Piezoelectric Chemosensor Using a Recognition Film of the Molecularly Imprinted Polymer of Bis(Bithiophene) Derivatives[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(7): 2633-2643.
- [18] KARAMAN C, KARAMAN O, ATAR N, et al. A Molecularly Imprinted Electrochemical Biosensor Based on Hierarchical $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (TNO) for Glucose Detection[J]. *Mikrochimica Acta*, 2021, 189(1): 24.
- [19] KARIMI-MALEH H, et al. A Novel Detection Method for Organophosphorus Insecticide Fenamiphos: Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor Based on Core-Shell $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MOF}-74$ Nanocomposite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 592: 174-185.
- [20] SADKI S, SCHOTTLAND P, BRODIE N, et al. The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization[J]. *Chemical Society Reviews*, 2000, 29(5): 283-293.

责任编辑: 曾钰婵