



## 论文

# 毒莠定印迹邻氨基苯硫酚/金纳米粒子复合膜安培传感器

张进<sup>①②</sup>, 雷建平<sup>①</sup>, 鞠焯先<sup>①\*</sup>, 王超英<sup>②</sup>, 牛延慧<sup>②</sup><sup>①</sup> 生命分析化学国家重点实验室; 南京大学化学化工学院, 南京 210093<sup>②</sup> 贵州师范学院化学与生命科学学院, 贵阳 550018

\*通讯作者, E-mail: hxju@nju.edu.cn

收稿日期: 2012-07-23; 接受日期: 2012-09-24; 网络版发表日期: 2012-11-27

doi: 10.1360/032012-391

**摘要** 在模板分子存在下, 在金电极上自组装邻氨基苯硫酚(oATP), 通过电聚合制得毒莠定印迹的 oATP/金纳米粒子聚合薄膜及其安培传感器. 采用循环伏安法和交流阻抗技术对传感器制备过程进行表征, 用紫外光谱法研究了单体与模板间的相互作用. 以  $K_3Fe(CN)_6$  为探针, 示差脉冲伏安曲线的峰电流与毒莠定浓度在  $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内呈现良好的线性关系 ( $r = 0.9963$ ), 毒莠定的检出限为  $6.5 \times 10^{-8}$  mol/L ( $S/N=3$ ). 将该印迹膜传感器用于环境水样加标回收检测, 结果令人满意.

**关键词**分子印迹  
金纳米粒子复合物  
邻氨基苯硫酚  
毒莠定  
安培传感器

## 1 引言

毒莠定(Picloram, PL)是一种激素型除草剂, 主要用于防除森林、草坪、麦类作物等一年生和多年生阔叶杂草<sup>[1]</sup>. PL 具有致癌性和致突变性, 水溶性好, 很容易通过土壤渗透到地下水中对环境造成污染<sup>[2]</sup>, 已被美国、欧盟等列入限制使用的农药名单<sup>[3]</sup>.

目前, 对 PL 的检测方法主要有光谱法<sup>[4,5]</sup>、气相色谱法<sup>[6,7]</sup>、高效液相色谱法<sup>[8,9]</sup>、免疫传感器法<sup>[10,11]</sup>等. 由于光谱法易受复杂基体干扰而影响其选择性, 色谱法需要对样品进行复杂的前处理, 还难以满足现场快速检测的要求. 因此, 发展一种选择性好、操作简单、分析快速的 PL 检测方法具有重要的现实意义.

分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)是模拟自然界抗体与抗原、酶与底物等分子识别作用, 以目标分子为模板合成的新型仿生高分子材料. MIPs 除具备生物实体的专一识别性外, 还具有

抗恶劣环境能力强、制备简单、成本低廉等优势, 因而被视为生物敏感材料的理想替代物, 在传感器领域广受关注<sup>[12]</sup>. 但由 MIPs 颗粒制备的膜通常比较厚, 导致传感器的传质和电荷传递速度慢、再生困难、可逆性差等缺陷<sup>[13]</sup>. 在电极表面直接自组装或电聚合形成的单层膜或薄膜已被证实可以较好地克服这些问题<sup>[14]</sup>. 同时, 功能纳米粒子已被广泛用于构建高灵敏生物传感器<sup>[15]</sup>. 在印迹聚合物膜中掺杂金、银等纳米粒子可进一步改善印迹膜传感器的灵敏度<sup>[16-18]</sup>, 但目前采用的电沉积或吸附纳米粒子固载方式难以克服纳米粒子在电极表面的团聚问题, 从而影响传感器的响应稳定性.

本实验先在金电极表面自组装形成有序的 PL/oATP 单层膜, 然后电聚合制备 oATP/金纳米粒子(oATP/AuNPs)的印迹聚合物薄膜. oATP 的引入有效降低了金纳米粒子的团聚现象和增加了识别位点数, 提高了印迹传感器的响应稳定性和灵敏度. 实验采用紫外光谱法研究复合物中单体与模板间的相互作用

用, 并优化了传感器的使用条件. 以  $K_3Fe(CN)_6$  为分子探针, 实现了对 PL 的定量分析.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

邻氨基苯硫酚(*o*-Aminothiophenol, oATP)、氯金酸( $HAuCl_4$ )、硼氢化钠( $NaBH_4$ )、对氨基苯磺酸(ABS) (上海 aladdin 公司), 毒莠定(Picloram, PL)、乙草胺(acetochlor, AC)、西玛津(simazine, SM) (上海市农药研究所). 不同 pH 值 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液(PBS)用 0.1 mol/L  $KH_2PO_4$  和  $Na_2HPO_4$ , 加 0.1 mol/L KCl 电解质配制; 其他试剂均为分析纯试剂, 实验用水为超纯水, 由 Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)制备.

CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器公司), PGSTAT 302 自动化电化学仪(瑞士 Autolab 公司), S-4800 扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitach 公司), UV-3600 紫外分光光度计(日本岛津公司), KQ-250B 超声波清洗器(昆山市超声仪公司). 三电极体系: 研制的印迹膜传感器为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极.

### 2.2 oATP/AuNPs 的制备

oATP 修饰的金纳米粒子制备参照文献<sup>[19]</sup>并略有改进: 将 197 mg  $HAuCl_4$  溶解于 10 mL 甲醇, 51.1 mg ABS 和 8 mg oATP 溶解于 5 mL 甲醇中, 于冰水浴中将两溶液混合, 加入 2.5 mL 冰醋酸, 搅拌 1 h, 得到红褐色溶液. 再逐滴加入 7.5 mL 1.0 mol/L  $NaBH_4$  溶液, 继续在冰水浴中搅拌 1 h 后于室温下搅拌 12 h(溶液颜色变成黑色). 于 10000 rpm 离心分离 15 min, 所得沉淀依次用甲醇、乙醇和丙酮各洗涤两次.

### 2.3 印迹膜传感器的制备

将直径为 2 mm 的金电极依次经 1.0、0.3、0.05  $\mu m$   $Al_2O_3$  悬浊液抛光成镜面后, 于 Piranha 溶液(30%  $H_2O_2$  与浓  $H_2SO_4$  体积比为 3:7)中浸泡 10 min, 然后分别用无水乙醇、蒸馏水超声清洗 10 min. 再将电极放入 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中于  $-0.4 \sim +1.2$  V 范围内循环伏安扫描至稳定, 超纯水洗净后氮气吹干.

配制含 3.0 mmol/L oATP 和 1.0 mmol/L PL 的乙醇溶液, 通氮气除氧 10 min, 浸入预处理过的金电极于冰箱中组装 24 h. 另用 pH 6.8 PBS 新配制含 1.0

mg/mL oATP/AuNPs 和 1.0 mmol/L PL 聚合底液, 超声分散 5 min, 通氮气除氧 10 min. 放入组装后的电极于  $-0.4 \sim +0.8$  V 电位范围内, 以 50 mV/s 的速度连续扫描产生自由基负离子, 引发 oATP 的聚合. 当扫描达到 20 圈时, 峰电流达到稳定值, 表明 oATP/AuNPs 在电极表面的组装已接近饱和. 然后, 将电极浸泡在 pH 6.8 PBS 中 5 min 以除去电极表面物理吸附的残留单体和模板分子, 再用超纯水小心冲洗. 室温放置晾干, 制得 PL/oATP/AuNPs/Au (MIP) 电极. 非印迹膜(NIP)电极 oATP/AuNPs/Au 的制备在自组装和电聚合过程中均不加 PL, 其余步骤与印迹膜电极相同. 将 MIP 电极在乙醇/醋酸(9/1, v/v)溶液中浸泡 1 h 洗脱模板分子, 并将 NIP 电极进行同样的处理. 传感器制备过程示意图如图 1 所示.

### 2.4 检测方法

以  $K_3Fe(CN)_6$  为探针, 用示差脉冲伏安法(DPV)进行毒莠定的含量检测. 检测电位区间为  $-0.1 \sim -0.5$  V, 电压增量为 4 mV, 脉冲振幅为 50 mV, 脉冲宽度为 50 ms. 测试底液为含 0.1 mol/L KCl 和 5 mmol/L  $K_3Fe(CN)_6$  的磷酸缓冲溶液 (pH 7.4), 测试前电极在乙醇/醋酸(9/1, v/v)溶液中浸泡至背景电流恢复.

## 3 结果与讨论

### 3.1 PL 与 oATP 间相互作用的光谱表征

为了预测印迹聚合物的选择性和结合机理, 通过紫外光谱法研究组装液中模板分子 PL 和功能单体 oATP 间的相互作用. 功能单体在印迹聚合物膜的形成过程中, 主要参与和模板分子形成复合物的预聚合过程, 这个过程是实现成功印迹的关键步骤. 该复合物的形成过程可通过 oATP 紫外吸收光谱的变化进行观察(图 2). oATP 的乙醇溶液为浅绿色, 加入模板分子 PL 组装 24 h 后, 溶液的颜色逐渐由浅绿色转变成橙黄色(图 2 插图). PL 加入后 oATP 的最大吸附波长发生了红移, 并且随着 PL 浓度的增加其吸收值不断增加. oATP 在 207 和 346 nm 处的吸收带明显减弱, 出现减色效应. 这可能是由于 PL 的 N/O、苯杂环与 oATP 的  $-NH_2$ 、苯环通过氢键和  $\pi$ - $\pi$  共轭作用等发生相互作用<sup>[20]</sup>, 导致  $\pi$  电子堆积、偶合, 偶合后的  $\pi^*$  轨道因部分填充电子, 使  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁几率减小, 产生了减色效应<sup>[21]</sup>. 这也说明在乙醇溶液中, 功能单体

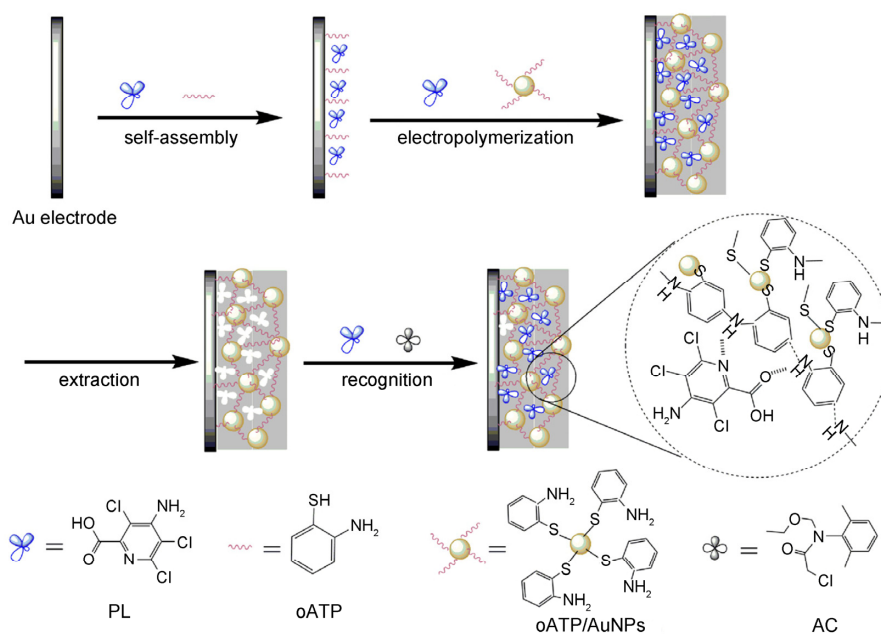


图1 毒莠定印迹膜传感器的制备及识别过程示意图

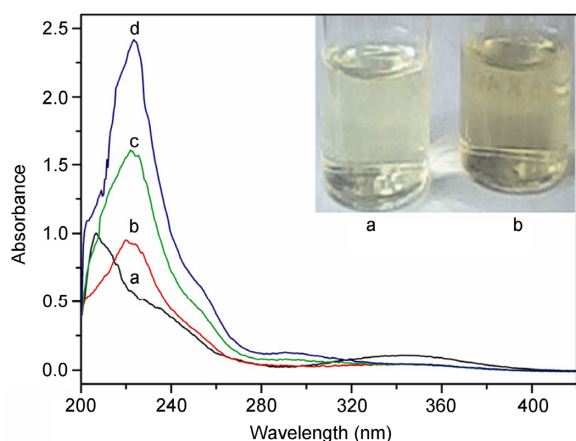


图2 PL存在下oATP的紫外吸收光谱: (a) 20.0  $\mu\text{mol/L}$  oATP; (b) (a)+20.0  $\mu\text{mol/L}$  PL; (c) (a)+40.0  $\mu\text{mol/L}$  PL; (d) (a)+60.0  $\mu\text{mol/L}$  PL. 插图为对应溶液的颜色(a) 20.0  $\mu\text{mol/L}$  oATP; (b) (a)+20.0  $\mu\text{mol/L}$  PL

oATP可以通过非共价键与模板分子PL形成复合物,并通过oATP中的-SH形成S-Au而自组装到电极表面.自组装和电聚合中补偿的PL经过交联反应保留到聚合物矩阵中.当绝大部分从聚合物矩阵中洗脱下来,留下与PL分子形状互补、大小合适和相互作用功能基团匹配的孔穴,即在印迹聚合物中产生了对PL的具有特定结合位点和选择性.虽然oATP的

浓度增大可使模板分子与oATP之间的作用更充分,但并非越大越好,因为过量的oATP可能导致由非组装的oATP的残基产生非选择性的结合位点增加,或引起自身的缔合,结果选择性接合位点反而降低.考虑到这些因素的影响,实验选择模板分子与功能单体的物质的量比为1:3来制备印迹聚合膜.

### 3.2 印迹膜的扫描电镜分析

图3为MIP电极的扫描电子显微镜图.MIP在电极表面形成了一层薄膜,数珠状聚合物粒子附着在电极表面且分散均匀,这是由于oATP起到了分散AuNPs的作用,降低了AuNPs的严重堆积和团聚现象,也使oATP/AuNPs与电极间的电子转移更加充分.oATP/AuNPs印迹膜呈三维网络多孔结构,粗糙的表面为吸附目标分子提供了大的比表面积.

### 3.3 MIP的电化学表征

#### 3.3.1 循环伏安表征

以 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液为氧化还原探针,采用循环伏安法考察了传感器制备过程中的电化学行为.图4曲线a是裸金电极表面 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 氧化还原峰电流曲线,在修饰了印迹膜后电极表面只有微弱的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 峰电流产生(曲线b),原因是在预组装液中,功能单体

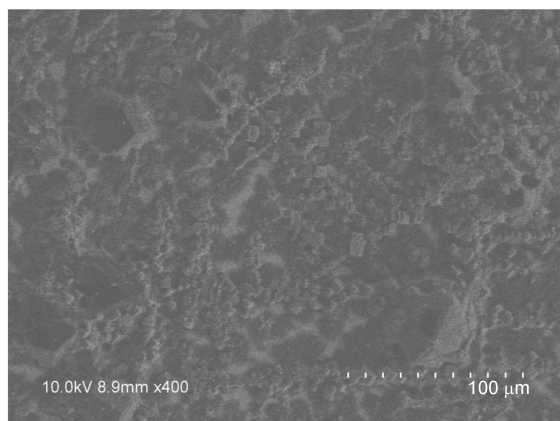


图3 MIP 电极的扫描电镜图

先围绕模板分子排列, 浸入金电极后, oATP 分子中的硫原子与金表面通过 Au-S 键强烈相互作用而将其固定在电极表面形成单层印迹膜. 进一步在 oATP/AuNPs 和 PL 混合组装液中电聚合时, 电位扫描过程中产生自由基负离子, 引发 oATP 聚合反应, 形成 PL 印迹聚合薄膜覆盖在电极表面, 模板分子被包埋于聚合膜中, 阻碍了电极和探针分子间的电子转移.

洗脱模板分子后, 电极表面  $K_3Fe(CN)_6$  峰电流明显增大(曲线 c), 原因是模板分子去除后, 在聚合膜内形成了 PL 的特有识别孔穴, 这些带有识别位点的孔穴逐个相连并与电极表面接触, 探针分子可通过聚合膜到达电极表面发生氧化还原反应. 在 NIP 电极表面几乎观察不到  $K_3Fe(CN)_6$  峰电流(曲线 d), 说明 oATP 形成的膜致密性较好.

### 3.3.2 交流阻抗表征

法拉第阻抗可用来有效的探测修饰电极表面的状况<sup>[22]</sup>. 从图5可看出, 随着电极表面印迹膜的形成, 电极阻抗逐渐增大, 说明通过自组装 oATP 和电聚合 oATP/AuNPs 形成的印迹薄膜能够稳定地修饰在电极表面. 其中 NIP 电极(曲线 d)电极的阻抗最大, 这些均与上述循环伏安法实验结果一致. 从曲线 c 同样得出, 将印迹膜电极浸入乙醇/醋酸(9/1, v/v)溶液中洗脱除去 PL 后, 阻抗值明显减小. 这说明目标分子可以通过该方法进行洗脱, 印迹膜电极可实现再生.

### 3.4 pH 和吸附时间对 MIP 电极响应的影

固定 PL 浓度为  $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L, 在 5.0~11.0 范围

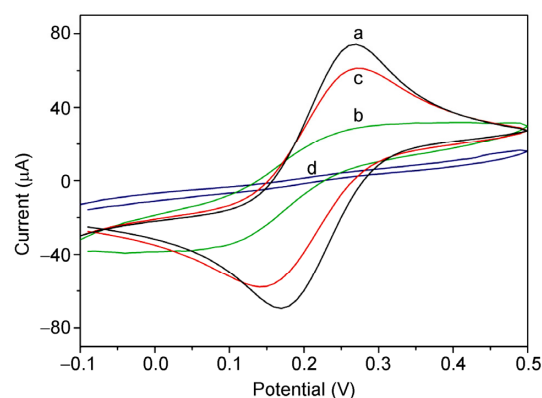


图4  $K_3Fe(CN)_6$  在不同修饰电极上的循环伏安曲线: (a) 裸金电极; (b) PL/oATP/AuNPs/Au 电极; (c) MIP 电极; (d) NIP 电极

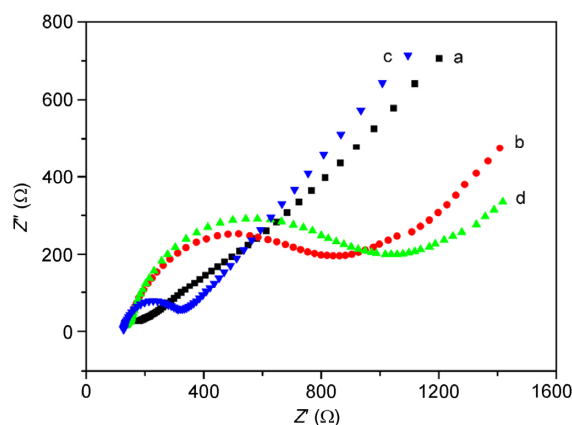


图5 不同修饰电极的交流阻抗图: (a) 裸金电极; (b) PL/oATP/AuNPs/Au 电极; (c) MIP 电极; (d) NIP 电极. 测试频率范围为  $1 \sim 10^5$  Hz、振幅为 5 mV

内改变测试背景溶液的 pH 值, 用示差脉冲伏安法测试电极的响应曲线. 在 NIP 电极上  $K_3Fe(CN)_6$  的峰电流值几乎不随溶液 pH 改变而变化, 而在 MIP 电极上(图6), 随着 pH 的增加,  $K_3Fe(CN)_6$  峰电流值先减小后增大, 当 pH 值为 7.4 时, 峰电流值达到最小值, 说明此条件下有更多的识别位点被占据, 识别效果最好. 因此, 实验选择 pH 7.4 的 PBS 作为基体溶液对 PL 进行测定. pH 值变化导致峰电流变化的可能原因是: 溶液酸度过高, PL 分子中的  $-NH_2$  和印迹膜骨架结构中的  $-NH-$  均受溶剂质子化的影响, 二者排斥力增大使得印迹膜对 PL 的识别减弱. 而当 pH 值太大, 碱性较强时, 电极因被破坏稳定性下降, 识别能力也会减弱.

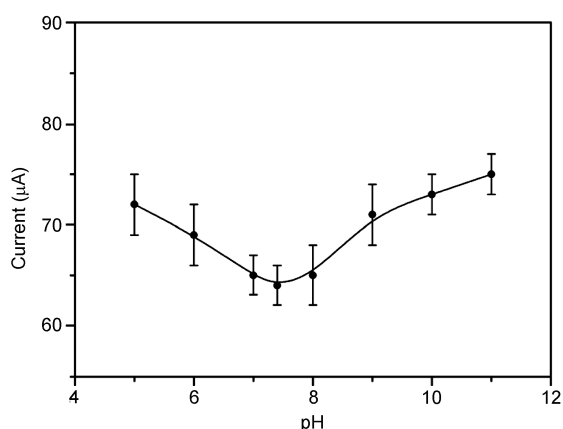


图6 MIP电极在不同pH下的响应曲线

识别响应完成的程度与反应时间有关, 实验考察了PL在MIP电极上的吸附时间对 $K_3Fe(CN)_6$ 峰电流的影响情况. 将制备好的MIP电极放入 $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L PL溶液中吸附不同的时间, 在测试溶液中用示差脉冲伏安法测定其响应的变化, 结果如图7所示. 最初随着吸附时间的增加,  $K_3Fe(CN)_6$ 的峰电流值降低较快, 超过3 min以后, 峰电流随吸附时间的增加趋于平缓, 表明PL在结合位点的吸附已达到饱和, 所以实验中选择开路吸附时间为3 min. 这也说明这种较薄的组装膜可以消除目标分析物的扩散阻碍, 改善识别位点与转换器之间的电信号交换.

### 3.5 MIP电极对PL的响应

在优化的实验条件下, 将MIP电极分别置于不同浓度的PL磷酸缓冲溶液(pH 7.4)中吸附3 min后按2.4节所述方法进行DPV测定. 每个浓度的标样平行

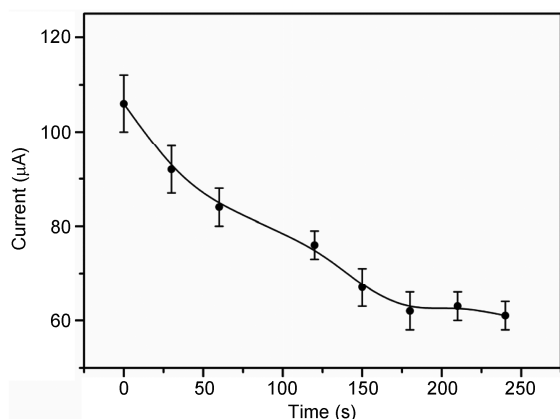


图7 吸附时间对MIP电极响应的影响

测定3次, 相对标准偏差均小于2.0%. MIP电极对PL的响应见图8,  $K_3Fe(CN)_6$ 的峰电流随PL的浓度增加而逐渐降低, 其峰电流值与PL的浓度在 $2.0 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-4}$  mol/L范围呈良好的线性关系, 从斜率可求得在信噪比为3时, 其检出限为 $6.5 \times 10^{-8}$  mol/L. 这可能是因为金纳米粒子加速了 $K_3Fe(CN)_6$ 的氧化还原电子传递, 同时在比表面积更大的AuNPs表面形成印迹聚合物产生了更高比例的印迹位点<sup>[16, 17]</sup>, 从而改善了传感器对PL的响应. 尽管其检出限高于金纳米粒子表面修饰牛血清白蛋白的免疫传感器对PL的检出限( $8.7 \times 10^{-9}$  mol/L)<sup>[10]</sup>, 但由于印迹膜相对于抗体的优势, 本文研制的印迹膜传感器具有更好的抗恶劣环境能力.

为证明聚合膜内的识别位点对PL具有特异性识别能力, 采用结构与PL结构类似的化合物AC和SM进行对比实验. 分别将MIP电极和NIP电极在含有 $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L的PL、AC和SM溶液中吸附3 min, 然后在 $K_3Fe(CN)_6$ 测试液中进行DPV扫描分析, 结果如图9所示. MIP电极对PL的响应要明显高于AC和SM, 而NIP电极对PL、AC和SM的响应几乎没有区别, 表明PL留下的印迹空穴对PL有较高的特异选择性. 此外, 在PL溶液中加入同浓度的除草剂特丁津和西草净, MIP电极对PL的响应电流几乎没有变化. 进一步说明了模板分子PL不仅和聚合物膜中的孔穴的大小、形状相匹配, 其官能团还能和聚合物膜中的位置相宜的功能基团作用, 从而获得了稳定的响应电流.

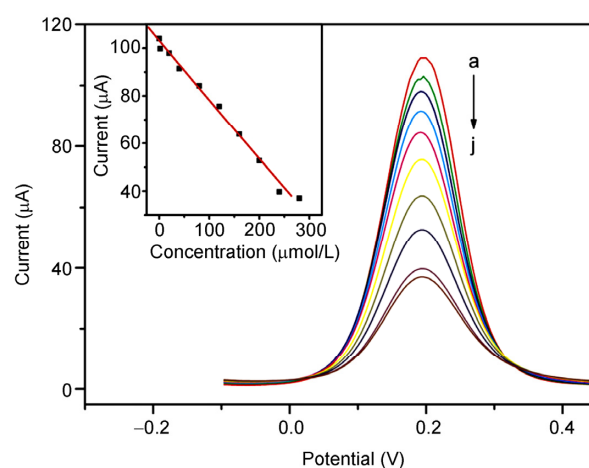


图8 MIP电极对PL的电流响应曲线, PL浓度从a到j分别为0.2、2、20、40、80、120、160、200、240、280 μmol/L

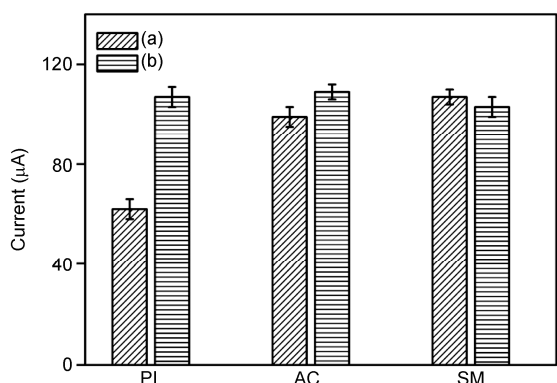


图9 (a) MIP 电极和(b) NIP 电极对 PL、AC、SM 的响应

将 MIP 电极置于  $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L PL 中吸附 3 min 后, 在相同条件下于测试背景溶液中重复测定 9 次, 其相对标准偏差为 2.1%, 由于每次测量后, 电极都通过洗脱处理, 由测得的空白值相差不大也可以推测, 目标分子与印迹膜中的识别位点之间存在可逆的结合作用, 背景影响基本能够恢复, 表明其重复性较好. 将 MIP 电极放置于测试背景溶液中连续扫描 100 圈, 电流响应下降 1.9%. 电极不使用时, 悬于 4 °C 的冰箱中保存, 每隔 5 天测试一次, 一个月后, 电流响应降为初始时的 92.6%, 说明制备的 MIP 电极具有良好的稳定性. 这比我们前期先聚合 oATP 再吸附 AuNPs 制备的妥拉苏林印迹传感器的重现性和稳定性都有所提高<sup>[23]</sup>. 可能得益于在 oATP/AuNPs 在电聚合过程中形成了更加稳定的骨架结构.

### 3.6 环境水样初步分析

分别取三份 5.0 mL 农田水样, 放入 MIP 电极吸

**致谢** 本工作得到贵州省科学技术基金(J20102120)、国家自然科学基金(21121091, 21135002)和贵州省重点支持学科建设基金(2011231)资助, 特此一并致谢.

### 参考文献

- 郭良芝, 邱学林, 郭青云, 辛存岳, 魏有海, 翁华. 20%毒莠定水剂防除春麦田阔叶杂草. 农药, 2004, 43(3): 140-141
- Ghauch A. Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1109-1117
- Zhang RD, Krzyszowska-Waitkus AJ, Vance GF, Qi JG. Pesticide transport in field soil. *Adv Environ Res*, 2000, 4(1): 59-68
- Cessna AJ, Grover R. Spectrophotometric determination of dissociation constants of selected acidic herbicides. *J Agric Food Chem*, 1978, 26(1): 289-292
- Abramović BF, Anderluh VB, Gaál FF, Šojić DV. Derivative spectrophotometric determination of the herbicides picloram and triclopyr in mixtures. *J Serb Chem Soc*, 2007, 72: 809-819
- Robert FM, Walter AR. Novel determinations of picloram by gas-liquid chromatography. *J Chromatogr A*, 1970, 49: 432-441
- Leahy JS, Taylor T. A gas-chromatographic determination of residues of picloram. *Analyst*, 1967, 92: 371-374
- Anderson JL, Chesney DJ. Liquid chromatographic determination of selected carbamate pesticides in water with electrochemical detection.

表1 MIP 电极对农田水样中 PL 的分析结果( $n = 5$ )

样品	检出量	加入量 ( $\times 10^{-6}$ mol/L)	检出量 ( $\times 10^{-6}$ mol/L)	回收率 (%)	RSD (%)
1	未检出	2.0	1.95	97.5	1.78
2	未检出	20.0	20.75	103.8	2.44
3	未检出	200.0	213.36	106.7	2.97

附 3 min 后进行检测. 采用标准加入法向其中加入一定量的 PL 标准溶液, 在检测背景溶液中用示差脉冲伏安法对每个样品平行测定 5 次, 取其平均值(表 1). 计算得到其回收率范围为 97.5%~106.7%, 相对标准偏差为 1.78%~2.97%, 表明传感器具有一定的潜在实际应用价值.

## 4 结论

通过在金电极表面自组装 oATP 后电聚合 oATP/AuNPs, 制备了分散均匀的 PL 印迹薄膜安培传感器. AuNPs 的存在增加了有效印迹位点的数目和加速了  $K_3Fe(CN)_6$  探针的电子传递, 从而提高了印迹膜对 PL 的响应. 与先电聚合成膜后吸附 AuNPs 制备的印迹传感器相比, 该传感器具有更好的稳定性和重现性, 可能是因为通过 AuNPs 固载单体能够形成更加坚固的骨架结构. 此外, PL/oATP/AuNPs 印迹膜传感器对 PL 具有较好的选择性识别能力. 因此, 这种新型的印迹传感器制备方法有望进一步应用到其他除草剂的分析检测中.

- Anal Chem*, 1980, 52(13): 2156–2161
- 9 Wells MJM, Michael JL, Neary DG. Determination of picloram in soil and water by reversed-phase liquid chromatography. *Arch Environ Contam Toxicol*, 1984, 13(2): 231–235
  - 10 Chen LJ, Zeng GM, Zhang Y, Tang L, Huang DL, Liu C, Pang Y, Luo J. Trace detection of picloram using an electrochemical immunosensor based on three-dimensional gold nanoclusters. *Anal Biochem*, 2010, 407(2): 172–179
  - 11 Deschamps RJA, Hall JC, McDermott MR. Polyclonal and monoclonal enzyme immunoassays for picloram detection in water, soil, plants, and urine. *J Agric Food Chem*, 1990, 38(9): 1881–1886
  - 12 Piletsky SA, Piletskaya EV, Elgersma AV, Yano K, Karube I. Atrazine sensing by molecularly imprinted membranes. *Biosens Bioelectron*, 1995, 10: 959–964
  - 13 Sallacan N, Zayats M, Bourenko T, Kharitonov AB, Willner I. Imprinting of nucleotide and monosaccharide recognition sites in acrylamidephenylboronic acid-acrylamide copolymer membranes associated with electronic transducers. *Anal Chem*, 2002, 74(3): 702–712
  - 14 Flavio SD, Rita CSL, Lauro TK. Electrochemical properties of self-assembled monolayer based on mono-(6-deoxy-6-mercapto)- $\beta$ -cyclodextrin toward controlled molecular recognition. *Electrochim Acta*, 2007, 53: 1945–1953
  - 15 Ju HX. Sensitive biosensing strategy based on functional nanomaterials. *Sci China Chem*, 2011, 54(8): 1202–1217
  - 16 Riskin M, Tel-Vered R, Bourenko T, Granot E, Willner I. Imprinting of molecular recognition sites through electropolymerization of functionalized Au nanoparticles: Development of an electrochemical TNT sensor based on  $\pi$ -donor-acceptor interactions. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(30): 9726–9733
  - 17 Xie CG, Li HF, Li SQ, Wu J, Zhang ZP. Surface molecular self-assembly for organophosphate pesticide imprinting in electropolymerized poly(p-aminothiophenol) membranes on a gold nanoparticle modified glassy carbon electrode. *Anal Chem*, 2010, 82: 241–249
  - 18 Du D, Chen SZ, Cai J, Tao Y, Tu HY, Zhang AD. Recognition of dimethoate carried by bi-layer electrodeposition of silver nanoparticles and imprinted poly-o-phenylenediamine. *Electrochim Acta*, 2008, 53(22): 6589–6595
  - 19 Riskin M, Ben-Amram Y, Tel-Vered R, Chegel V, Almog J, Willner I. Molecularly imprinted Au nanoparticles composites on Au surfaces for the surface Plasmon resonance detection of pentaerythritol tetranitrate, nitroglycerin, and ethylene glycol dinitrate. *Anal Chem*, 2011, 83(8): 3082–3088
  - 20 Sellergren B, Lepisto M, Mosbach K. Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions-NMR and chromatographic studies on the nature of recognition. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 5853–5860
  - 21 黄丹丹, 李莉, 殷勇冠, 朱全红. 分子印迹聚合物选择性富集长春碱的研究. *中国科学: 化学*, 2010, 40(6): 794–800
  - 22 Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Wiley Sons, Inc., 1980, 22–126
  - 23 Zhang J, Wang YQ, Lv RH, Xu L. Electrochemical tolazoline sensor based on gold nanoparticles and imprinted poly-o-aminothiophenol film. *Electrochim Acta*, 2010, 55(12): 4039–4044

## An amperometric sensor for picloram based on its imprinting in composite membrane of *o*-aminothiophenol and Au nanoparticles

ZHANG Jin<sup>1,2</sup>, LEI JianPing<sup>1</sup>, JU HuangXian<sup>1\*</sup>, WANG ChaoYing<sup>2</sup>, NIU YanHui<sup>2</sup>

1 State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science; Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China

2 School of Chemistry and Life Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China

\*Corresponding author (email: hxju@nju.edu.cn)

**Abstract:** A novel amperometric sensor based on picloram imprinted polymer membrane was fabricated on gold electrode for the detection of picloram by self-assembly of *o*-aminothiophenol (oATP) and electropolymerization of oATP/Au nanoparticles in the presence of template molecule. The modification procedure was characterized via cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The interaction between oATP and picloram was confirmed by ultraviolet spectroscopy. In the presence of  $K_3Fe(CN)_6$  as redox probe, the peak current of differential pulse voltammogram decreased linearly with the increasing concentration of picloram from  $2.0 \times 10^{-7}$  to  $2.4 \times 10^{-4}$  mol/L ( $r = 0.9963$ ). The detection limit was  $6.5 \times 10^{-8}$  mol/L ( $S/N=3$ ). Acceptable results for the recovery of standard addition of picloram in environmental water samples were obtained using the proposed imprinted sensor.

**Keywords:** molecular imprinting, Au nanoparticles, *o*-aminothiophenol, picloram, amperometric sensor