引用格式：史转转，刘亮，马祖强，等. 钴镍/氮掺杂碳纳米球的界面调控及其对检测氯霉素的电化学传感性能[J]. 材料工程，2026，54(1)：250-259.
SHI Zhuanzhuan，LIU Liang，MA Zuqiang，et al. Interfacial regulation of cobalt-nickel/nitrogen-doped carbon nanospheres and its electrochemical sensing performance for detection of chloramphenicol[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(1)：250-259.

钴镍/氮掺杂碳纳米球的界面调控及其对检测氯霉素的电化学传感性能

史转转*，刘　亮，马祖强，李运芃，缪文婷，付晓坤，吴小帅*
（苏州科技大学 材料科学与工程学院，江苏 苏州 215009）

摘要：氯霉素（CAP）作为一种抗生素，在水产养殖业中被广泛用作兽药。CAP的滥用会导致一系列环境和人类健康问题，因此建立一种快速高灵敏检测CAP的方法极为重要。电化学传感器由于具有操作简单、反应迅速、灵敏度高、易于小型化等优点而受到研究者的广泛关注，但其性能主要取决于传感材料。本工作以细菌为模板，在细菌表面原位合成了钴镍金属有机框架（CoNi-MOF），通过界面调控在900 ℃碳化后得到具有丰富活性位点和大比表面积的CoNi氮掺杂碳纳米球（CoNi/CN-900），且其表面分布均匀的Ni、Co为CAP提供了更多的催化活性位点。基于CoNi/CN-900构建的CAP电化学传感器在20 nmol/L～4 μmol/L和4～38 μmol/L范围内显示出良好的线性响应，检出限低至6.6 nmol/L，灵敏度高达8.75 μA·μmol·L^{-1}·cm^{-2}。相比于已报道的同类型传感器，该传感器具有较高的灵敏度和较低的检出限。此外，该传感器的选择性好、稳定性高，室温保存35天仍能保持初始电流的99.1%以上。

关键词：氯霉素；细菌模板；钴镍金属有机框架；电化学传感器；高稳定性
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000775　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2023.000775
中图分类号：O661.1　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)01-0250-10

Interfacial regulation of cobalt-nickel/nitrogen-doped carbon nanospheres and its electrochemical sensing performance for detection of chloramphenicol

SHI Zhuanzhuan*，LIU Liang，MA Zuqiang，LI Yunpeng，MIAO Wenting，
FU Xiaokun，WU Xiaoshuai*
（School of Materials Science and Engineering，Suzhou University of Science and Technology，Suzhou 215009，Jiangsu，China）

Abstract：Chloramphenicol (CAP), as an antibiotic, is widely used as a veterinary medicine in the aquaculture industry. The misuse of CAP can lead to a range of environmental and human health issues, making it extremely important to establish a rapid and sensitive method for detecting CAP. Electrochemical sensors have been widely studied by researchers due to their advantages of simple operation, rapid response, high sensitivity, and ease of miniaturization, but their performance mainly depends on the sensing material. In this work, cobalt-nickel metal-organic framework (CoNi-MOF) is *in situ* synthesized on the surface of bacteria. CoNi nitrogen-doped carbon nanospheres (CoNi/CN-900) with abundant active sites and a large specific surface area is obtained after carbonization at 900 ℃ by interfacial regulation. The uniform distribution of Ni and Co on CoNi/CN-900 provides more catalytically active sites for the detection of CAP. The CoNi/CN-900-based CAP electrochemical sensor shows a good linear range of 20 nmol/L-4 μmol/L and 4-38 μmol/L, a detection limit as low as 6.6 nmol/L, and a high sensitivity of 8.75 μA·μmol·L^{-1}·cm^{-2}. Compared with the reported same type sensors, it has higher sensitivity and a lower

detection limit. In addition, the sensor has good selectivity and high stability, which can keep more than 99.1% of its initial current at room temperature for 35 days.

Key words: chloramphenicol; bacterial template; cobalt-nickel metal-organic framework; electrochemical sensor; high stability

抗生素在治疗传染病和促进畜牧业生产方面发挥着重要作用，但抗生素的广泛使用也给环境带来了一系列问题。氯霉素（CAP）是第1个批量生产的抗生素，在水产养殖业中被广泛用作兽药[1]。CAP的滥用会导致一系列环境和人类健康问题。例如，CAP会通过食物链、水循环在人体内积累，引起相关疾病[2-3]。因此，建立一种快速高灵敏检测CAP的方法极为重要。目前，表面增强拉曼散射、液相色谱-质谱联用、比色分析等多种技术已用于CAP的检测，但这些技术在实际应用中存在一定的局限性，如在比色分析技术中色差会影响实验结果的准确性，表面增强拉曼散射技术和液相色谱-质谱联用技术存在设备昂贵、成本高、耗时长等缺点。近年来，电化学分析技术由于具有操作简单、反应迅速、灵敏度高、易于小型化等优点而受到研究者的广泛关注。因此，构建一种新型的电化学传感器对CAP的低成本、快速、高灵敏检测十分重要。

电化学传感器的性能主要取决于传感材料，因此，设计合成一种新型高性能的传感材料尤为关键。目前，用于CAP检测的常用传感材料有金属或金属化合物、金属有机框架（MOF）、碳基纳米材料和纳米复合材料。其中MOF是通过金属离子与有机配体的配位作用构筑而成的一种新型纳米材料，具有比表面积大、孔隙度均匀、结构可调等优点[4]，常见的MOF合成方法，包括溶剂热法、气相法、溶胶凝胶法和水热法。MOF独特的通道结构、高的比表面积和不饱和的金属位，引起了人们极大的研究兴趣，并在能量存储和转化[5]、催化[6]和电化学传感[7]等各个领域得到了应用。MOF表面有许多电催化位点和附着点，具有良好的电催化性能，适合用作传感材料，但通常需要对其进行功能化修饰。MOF功能化的主要方法包括合成后金属化、基于原子层沉积、溶剂辅助金属结合或溶剂热沉积的后金属交换法、原位阳离子掺杂方法。虽然MOF作为一种传感材料具有比表面积大、孔隙率均匀可调等优点，然而其传感性能仍然受限于导电性能差、亲水性差、易聚集等问题。近年来研究发现，MOF在惰性气氛中经加热处理可以改变有机结构转化为高导电性碳质材料，同时保持其纳米结构如多孔结构和高度分散的金属中心[8]。为了改善MOF的传感性能，Niu等[9]将钴镍MOF（CoNi-MOF）通过煅烧制备成了一种衍生空心的$NiCo_2O_4$@C，并将其用于构建CAP电化学传感器。该CAP电化学传感器的检测范围为0.5～320 μmol/L，检出限为35 nmol/L，虽然其线性范围较宽但检出限仍需进一步改善。因此，仍缺乏合理设计的MOF基CAP传感材料。

一般来说，传感材料具有大表面积、高催化活性和快速的电荷转移才能获得高的传感性能。因此，传感材料必须具有独特的微结构和组成。近年来，细菌因其多种物理化学性质、来源广泛、成本低和易于处理而被用作制造各种独特孔结构碳纳米材料的天然模板，其在碳化处理后，不仅可以提供多孔结构，还可以为电荷转移/运输提供通道。Li等[10]将细菌作为ZIF-8的模板，通过热解制备了分层多孔碳纳米材料。本课题组也利用细菌为模板原位生长ZIF-67并通过碳化得到了钴纳米颗粒/氮掺杂多孔碳纳米棒，结果表明将MOF负载在细菌表面热解后能够使金属位点分布更均匀，增加催化活性位点和电子转移速率，提高传感器的传感性能[11]。此外，高效的氮掺杂对改善分散性、亲水性、吸附性及催化性能等都有很大的帮助，能较好地调控结构[12]。然而，目前还鲜有将MOF衍生物与生物质碳材料复合用于构建CAP电化学传感器的文献报道。

本工作以金黄色葡萄球菌为模板在其表面原位生长CoNi-MOF后，通过调控碳化温度，得到催化活性位点多的CoNi氮掺杂碳纳米球（CoNi/CN-900）传感材料。进一步将CoNi/CN-900用于构建CAP电化学传感器并对其传感性能进行了测试。最后，对构建的CAP传感器的选择性、稳定性和重复性进行了研究。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

酵母提取物、蛋白胨、氯化钠、磷酸盐缓冲液（PBS）、甲基咪唑购自阿拉丁试剂有限公司，$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$购自国药化学试剂有限公司。

1.2　实验方法

细菌培养：1 L Luria-Bertani（LB）培养基含有1 g酵母提取物、2 g蛋白胨和2 g氯化钠。首先用划线法在固体LB培养基上培养金黄色葡萄球菌。然后将单

个菌落接种到灭菌后的200 mL新鲜LB培养基中。接下来，将培养瓶放到摇床上，以200 r/min的速度，在30 ℃下过夜培养，直到细菌的光密度达到1.5。最后，将细菌离心，以6000 r/min的速度获得细菌菌体沉淀，用PBS将细菌稀释至40 mg·mL^{-1}，以备后续使用。

材料制备：制备流程如图1(a)所示，在20 mL Co$(NO_3)_2$·$6H_2O$水溶液(20 mmol/L)和Ni$(NO_3)_2$·$6H_2O$水溶液(10 mmol/L)中加入2 mL制备好的菌悬液(40 mg/mL)，振荡20 s，然后加入60 mL甲基咪唑水溶液(1600 mmol/L)，再次振荡20 s。将混合物置于25 ℃摇床中振荡30 min后，离心得到固体沉淀，经过超纯水多次洗涤后，冷冻干燥24 h。最后，将干燥的CoNi-MOF/菌粉，在N_2气氛下，以2 ℃·min^{-1}的升温速率分别在700、800、900、1000 ℃下热解2 h，得到不同碳化温度下的纳米复合材料(分别标记为CoNi/CN-700、CoNi/CN-800、CoNi/CN-900、CoNi/CN-1000)，其中不加金黄色葡萄球菌在900 ℃温度下碳化得到的对比材料命名为CoNi/CN，直接碳化的金黄色葡萄球菌命名为CN。

传感器构建：首先，使用0.3 μm的氧化铝粉末对玻碳电极(GCE)进行抛光，然后再使用0.05 μm的氧化铝粉末进一步抛光。接下来，将经过多次抛光的GCE浸泡在乙醇和超纯水中，使用超声波清洗3次，得到干净的GCE。接下来，将材料溶液(5 μL)和质量分数为1%Nafion溶液(5 μL)混合滴加到预处理后的GCE表面。最后，将修饰电极置于真空干燥箱中烘干，并存放备用。本工作的实验均在三电极体系下进行电化学测试，其中对电极是铂丝，参比电极是银/氯化银。

1.3 材料表征

采用X射线衍射仪(Bruker D8-Advance，XRD)表征所制备材料的晶体结构和物相组成，阳极靶材为Cu(波长为0.15418 nm)。采用扫描电子显微镜(JEOL-IT800，SEM)和透射电子显微镜(FEI G2F20，TEM)对所制备的材料的微观形貌、尺寸粒径及材料分布情况进行分析。通过X射线光电子能谱仪(ESCALAB Xi+，XPS)分析样品表面元素的种类、化学态以及相对含量等信息。采用CHI660E电化学工作站进行电化学测试。主要使用循环伏安法(CV)、计时电流法(amperometry，*I-T*)和差分脉冲伏安法(DPV)来分析传感器的性能和电极表面发生的氧化还原反应。

2 结果与分析

2.1 材料的形貌与成分分析

通过SEM研究了制备材料的形貌特征，如图1(b)～(e)所示。从图中能够明显地观察出所制备的材料是球状结构，通过比较发现，碳化温度对其形貌有较大的影响，如图1(b)，(c)所示，700 ℃与800 ℃碳化条件下结构发生了改变，未能保持原来细菌的球状形貌。而在900 ℃碳化条件下，材料能够保持较好的球状形貌，球状结构表面有均匀分布的纳米颗粒(图1(d))。从图1(e)中可以看出，在1000 ℃碳化条件下发生了一定的团聚，未能保持细菌的球状结构。此外，从图1(d)TEM图中可以看出，900 ℃碳化条件制备的碳球是中空结构且纳米颗粒分布均匀，这表明Co和Ni已成功掺杂在碳球表面。由于不同的碳化温度会影响材料的比表面积和孔结构分布，进一步对900 ℃和1000 ℃碳化温度下得到的复合材料的氮气吸附/解吸等温曲线进行了表征和分析，研究了CoNi/CN-900和CoNi/CN-1000的比表面积和孔结构。图1(f)为CoNi/CN-900和CoNi/CN-1000的氮吸附-解吸等温线，如图所示，CoNi/CN-900的比表面积(269.6 m^2·g^{-1})比CoNi/CN-1000的比表面积(52.5 m^2·g^{-1})高约4倍。根据图1(g)的孔径分布，进一步分析了复合材料在不同温度下的孔结构。结果表明，在900 ℃的碳化温度下，CoNi/CN-900具有最丰富的微孔和介孔结构(≈3 nm)。当碳化温度升高到1000 ℃时，CoNi/CN-1000的微孔结构塌陷，导致孔结构减少。因此，CoNi/CN-900具有高比表面积和优化的孔结构。

通过XRD和XPS对制备材料的晶体结构和化学性质进行表征和分析，如图2所示。图2(a)展示了经过不同温度碳化下的XRD图，在2θ=44.2°、51.5°和75.9°处分别对应于Co的(111)、(200)和(220)晶面，以及在2θ=44.3°、51.6°和76.0°处分别对应于Ni的(111)、(200)和(220)晶面[13]，这对应于PDF卡片编号为89-4307和65-0380，表明成功制备出高结晶度的材料。通过XPS进一步研究了所制备材料的化学性质，图2(b)为直接碳化细菌得到的CN与CoNi/CN和CoNi/CN-900的总谱。结果表明C、N和O元素都存在于这3种材料中，而Co、Ni元素只存在于CoNi/CN和CoNi/CN-900中。图2(c)为CoNi/CN-900和CoNi/CN的Co 2p光谱图，Co $2p_{3/2}$的高分辨率光谱中780.4 eV表明Co^{2+}的存在，781.5 eV表明Co^{3+}的存在，在Co $2p_{1/2}$的高分辨率光谱中796.4 eV表明Co^{2+}的存在，798.6 eV表明Co^{3+}的存在。结果表明，相比于CoNi/CN、CoNi/CN-900中Co^{2+}的峰明显增强，这有利于实现对CAP的还原催化。图2(d)为CoNi/CN-900和CoNi/CN的Ni 2p光谱图，Ni $2p_{3/2}$的高分辨率光谱中855.1 eV表明Ni^{2+}的存在，在856.8 eV表明Ni^{3+}的存在，同样，Ni $2p_{1/2}$的高分辨率光谱中873.6 eV表明

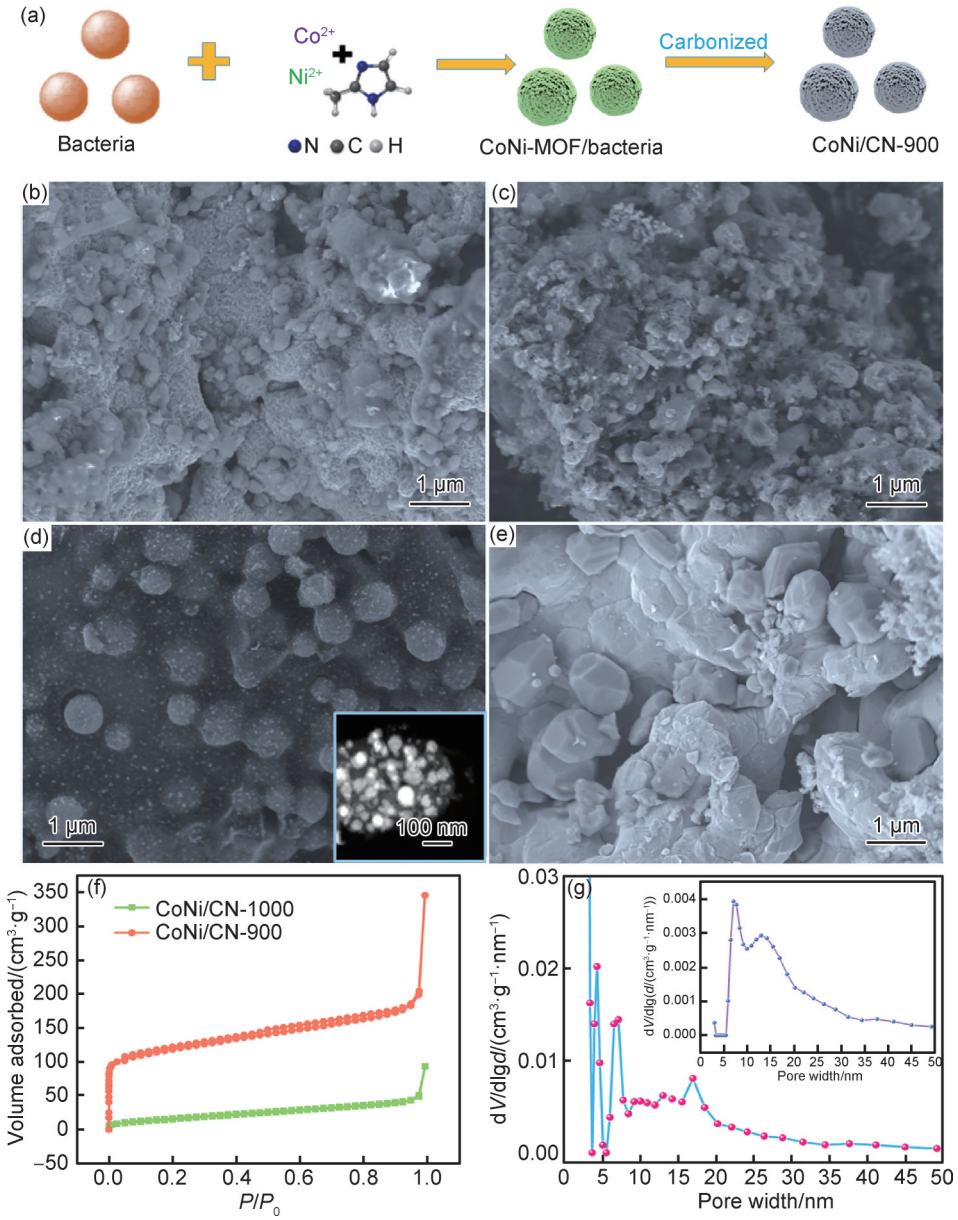


图 1　复合材料的制备流程、形貌及孔径结构图

(a)复合材料的制备流程图;(b)CoNi/CN-700 的 SEM 图;(c)CoNi/CN-800 的 SEM 图;(d)CoNi/CN-900 的 SEM 图;(e)CoNi/CN-1000 的 SEM 图;(f)CoNi/CN-900 和 CoNi/CN-1000 的氮吸附-解吸等温线;(g)CoNi/CN-900 和 CoNi/CN-1000 的孔径分布

Fig.1　Preparation schematic and characterizations of morphology and pore size structure of nanocomposites

(a)schematic illustration of fabrication of nanocomposites;(b)SEM image of CoNi/CN-700;(c)SEM image of CoNi/CN-800;(d)SEM image of CoNi/CN-900;(e)SEM image of CoNi/CN-1000;(f)nitrogen adsorption-desorption isotherms;(g)pore size distributions of CoNi/CN-900 and CoNi/CN-1000

Ni^{2+}的存在,874.3 eV 表明 Ni^{3+}的存在。从图 2(d)中的对比可以看出,CoNi/CN-900 中 Ni^{2+}的峰明显高于 CoNi/CN-900 中 Ni^{2+},将有利于与 Co^{2+}共同作用实现对 CAP 的协同高效催化。如图 2(e)所示,在 CN 材料中,位于 398.3、399.9 eV 和 401.1 eV 的 N 1s 的 3 个特征峰分别对应于吡啶 N(pyridinic-N)、吡咯 N(pyrrolic-N)和氧化 N(oxidized-N),而 CoNi/CN-900 样品中位于 398.1、399.3、400.1 eV 和 400.9 eV 的 4 个特征峰分别对应于吡啶 N、Co/Ni-N、吡咯 N 和氧化 N[14-16]。从图 2(e)可以清楚地观察到,CoNi/CN-900 含有 Co/Ni-N 而 CN 中不含 Co/Ni-N。结果表明,通过细菌模板实现了富氮掺杂和 CoNi 在材料表面的均匀分布,证明成功合成了 CoNi/CN-900。

2.2　不同材料的电活性面积

图 3 为对不同材料修饰电极的电化学活性面积的研究和分析,j 为电流密度,Δj 为电流密度差值。如图 3(a)~(e)所示,在 −0.23~−0.2 V 范围内,扫描速率(V)为 20、40、60、80、100 mV·s^{-1}条件下,通过 CV 来

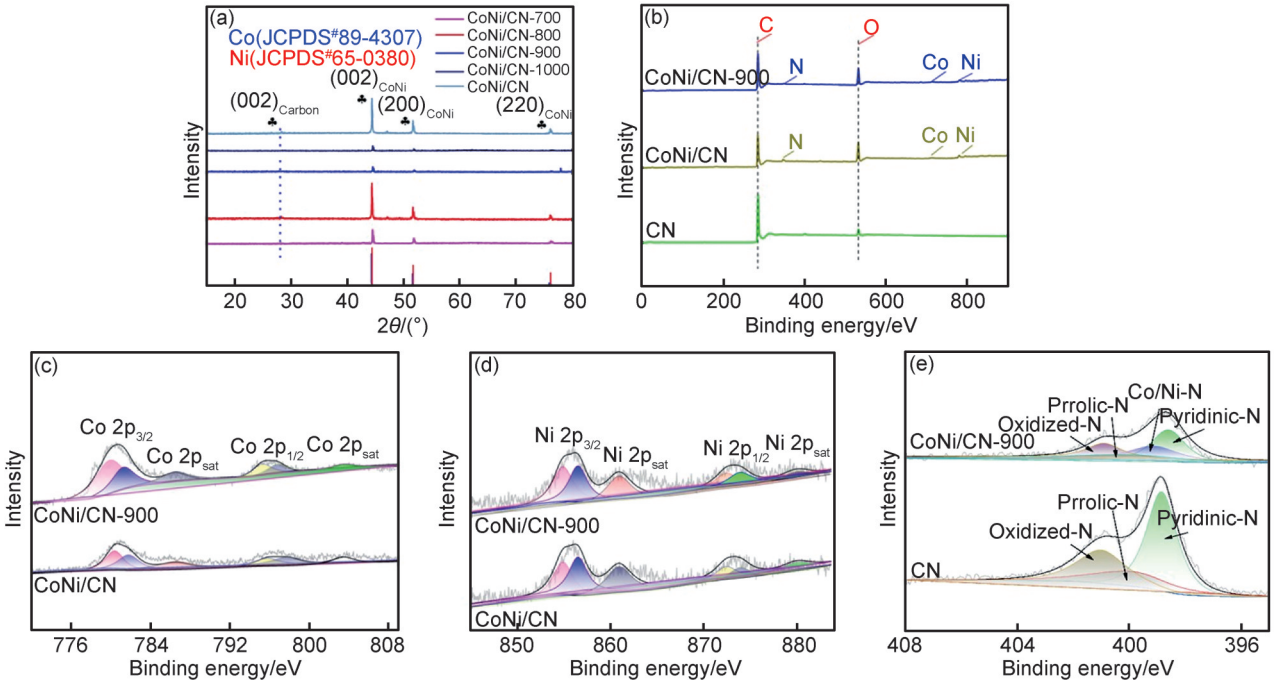


图2 不同材料的XRD和XPS图

(a)不同CoNi/CN材料的XRD图;(b)CN、CoNi/CN和CoNi/CN-900的XPS 总谱图;(c)CoNi/CN和CoNi/CN-900的Co 2p谱图;(d)CoNi/CN和CoNi/CN-900的Ni 2p谱图;(e)CN和CoNi/CN-900的N 1s谱图

Fig.2 XRD and XPS of different materials

(a)XRD patterns of different CoNi/CN materials;(b)XPS total spectra of CN, CoNi/CN and CoNi/CN-900;(c)Co 2p of CoNi/CN and CoNi/CN-900;(d)Ni 2p of CoNi/CN and CoNi/CN-900;(e)N 1s of CN and CoNi/CN-900

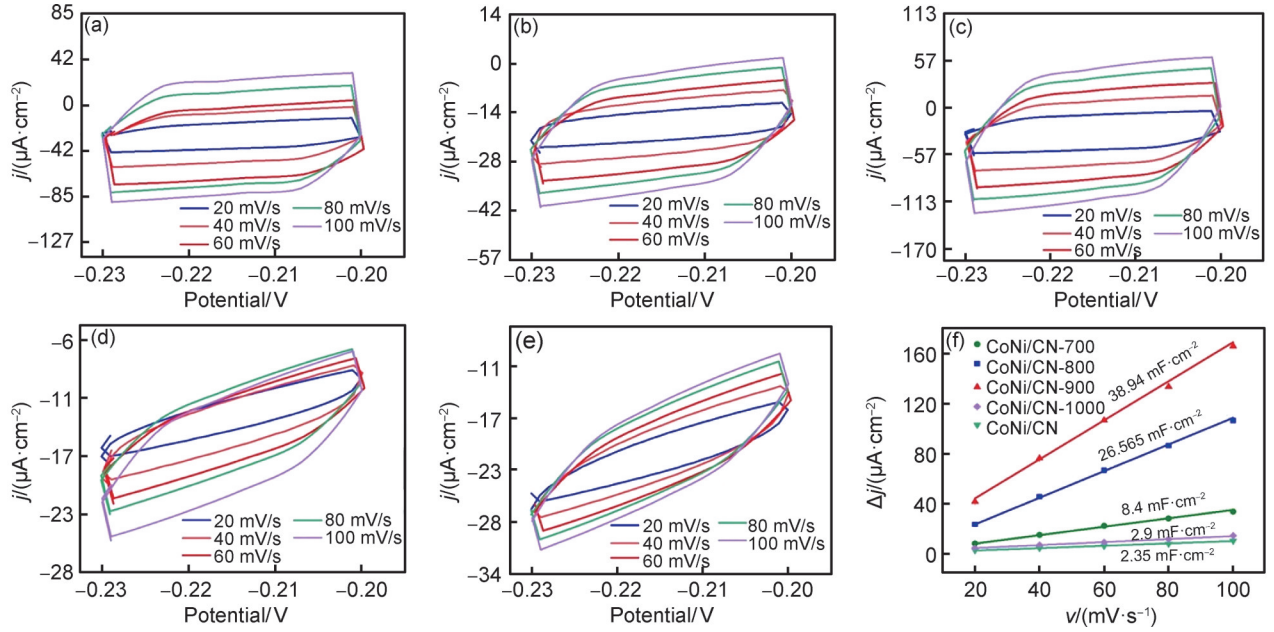


图3 不同扫描速率下的CV曲线和电容电流对应不同扫描速率的函数图

(a)CoNi/CN-700;(b)CoNi/CN-800;(c)CoNi/CN-900;(d)CoNi/CN-100;(e)CoNi/CN;(f)电容电流对应不同扫描速率(20～100 mV·s^{-1})的函数图

Fig.3 CV curves and capacitive current corresponds to function diagram of different scanning rates

(a)CoNi/CN-700;(b)CoNi/CN-800;(c)CoNi/CN-900;(d)CoNi/CN-100;(e)CoNi/CN;(f)capacitive current corresponds to function diagram of different scanning rates (20-100 mV·s^{-1})

测量不同材料修饰电极的双电层电容(C_{dl}),进一步评价不同被测电极的电化学活性面积(ECSA)。结果表明:CoNi/CN-700/GCE、CoNi/CN-800/GCE、CoNi/CN-900/GCE、CoNi/CN-1000/GCE、CoNi/CN/GCE

的 C_{dl} 分别为 8.4、26.565、38.94、2.9、2.35 mF·cm^{-2}（图 3(f)）。根据 ECSA 与 C_{dl} 之间的正比关系，可以得到不同被测电极的 ECSA 的顺序为：CoNi/CN-900＞CoNi/CN-800＞CoNi/CN-700＞CoNi/CN-1000＞CoNi/CN。结果表明：在添加细菌碳化温度为 900 ℃条件下，得到的 CoNi/CN-900 活性表面积和催化活性位点均最大，所以后续电化学测试均采用 CoNi/CN-900 修饰电极。

2.3　材料电化学行为

采用 CV 对 CAP 在 CoNi/CN-900/GCE 中的电化学还原行为进行了研究。图 4 为不同材料对 CAP 的电化学响应和磷酸盐缓冲液（PBS 溶液）pH 优化。如图 4(a)所示，在含有 15 μmol/L CAP 的 0.1 mol/L PBS 溶液中，扫描速率为 50 mV·s^{-1}，CoNi/CN-900/GCE 在－0.5 V 附近出现一个还原峰，说明 CoNi/CN-900 对 CAP 有电化学还原能力。图 4(b)是基于 CoNi/CN-700/GCE、CoNi/CN-800/GCE、CoNi/CN-900/GCE、CoNi/CN-1000/GCE、CoNi/CN/GCE 的电化学传感器对 15 μmol/L CAP 的还原电流柱状图。从图 4(b)可知，CoNi/CN-900/GCE 具有最大的还原电流，而 CoNi/CN-700/GCE、CoNi/CN-800/GCE、CoNi/CN-1000/GCE、CoNi/CN/GCE 的还原峰电流均比较低，以上 CV 结果表明在加入细菌后并在 900 ℃的碳化温度下，该材料的性能最好。这与之前电化学活性面积的测量结果是一致的，所以后续电化学测试均采用 CoNi/CN-900 修饰电极。为了获得最大的检测信号（即最大的还原电流），进行了 pH 优化。在条件为 5 μmol/L CAP、扫描速率 50 mV·s^{-1}、0.1 mol/L PBS 中研究了不同 pH 值（范围为 3～9）对 CoNi/CN-900/GCE 检测 CAP 的影响。实验发现，CAP 的还原电流先随 pH 值的增大而增大（3～7.4），后随 pH 值的增大而减小（7.4～9），当 pH 值为 7.4 时，CoNi/CN-900/GCE 上的还原电流最大（图 4(c)，(d)）。后续电化学测试均在 pH＝7.4 的 0.1 mol/L PBS 中进行。

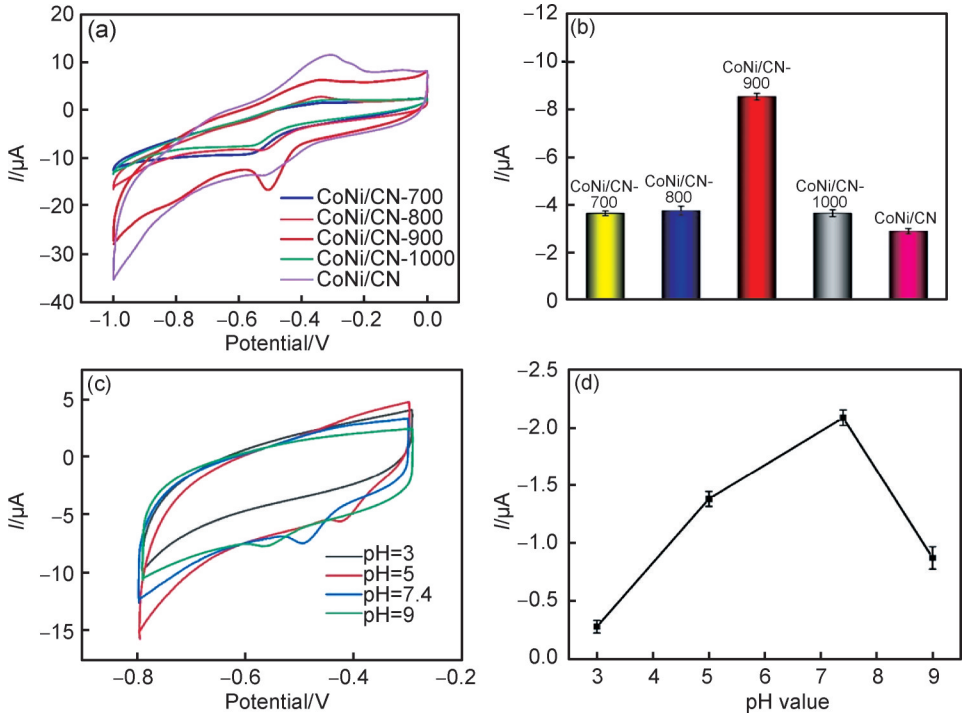


图 4　不同材料对 CAP 的电化学响应和 PBS 溶液 pH 优化

(a)不同材料修饰的电极在含 15 μmol/L CAP 的 0.1 mol/L PBS 中的 CV 图（扫描速率：50 mV·s^{-1}）；(b)对应(a)图中还原峰电流值的柱状图；(c)不同 pH 下的 CV 图；(d)对应图(c)的电流响应折线图

Fig.4　Electrochemical response of different materials to CAP and pH optimization of PBS

(a)CV curves of different materials modified GCEs in 0.1 mol/L PBS containing 15 μmol/L CAP (scan rate: 50 mV·s^{-1}); (b)histogram corresponding to reduction peak current value of Fig.(a); (c)CV curves at different pH values; (d)line plots corresponding to Fig.(c)

通过 CV 法研究了不同扫描速率度对 CoNi/CN-900/GCE 检测 CAP 的影响，如图 5 所示。由图 5(a)可见，CoNi/CN-900/GCE 的还原峰电流大小随扫描速率增加而增加，且与扫描速率（10～90 mV·s^{-1}）呈线性关系（图 5(b)），表明 CoNi/CN-900/GCE 检测 CAP 的过程为吸附控制过程。进一步计算了还原电流和扫

描速率之间的线性方程(I=−1.15−0.014C_{CAP},C_{CAP}为CAP浓度,R^2=0.996)。然后在优化条件下进行性能测试,用DPV法分析了CoNi/CN-900对CAP的电化学性能响应。DPV法是一种基于电化学原理的分析方法,能够快速、灵敏地检测样品中的微量物质。因此,采用DPV法对传感器的性能进行研究。如图5(c)所示,在0.1 mol/L PBS(pH=7.4)中连续加入不同浓度的CAP后表现出不同的电流响应,结果表明,该材料对CAP具有较好的灵敏度和线性范围,能够实现CAP的高精度检测。如图5(d)所示,通过线性拟合得到两段线性方程,第一段线性方程适用于C_{CAP}在20 nmol/L~4 μmol/L范围内的测量,方程为I=−1.1−0.63C_{CAP},R^2=0.993,所对应的灵敏度为8.75 μA·μmol·L^{-1}·cm^{-2}。第二段线性方程适用于C_{CAP}在4~38 μmol/L范围内的测量,方程为I=−1.83−0.066 C_{CAP},R^2=0.994,灵敏度为0.92 μA·μmol·L^{-1}·cm^{-2}。该传感器出现两段线性范围主要是由于传感器对CAP的检测为吸附控制过程,所以在对大浓度的CAP进行测试时,其在电极表面的吸附覆盖率会与其产物分子的吸附发生竞争,因此高浓度的CAP分子只能覆盖电极表面的一部分,从而降低其电化学反应速率,降低灵敏度,出现两段灵敏度不同的线性范围。进一步根据检出限计算公式“检出限=3S_b/slop”[17],其中S_b是最低信号的标准差,得出CoNi/CN-900对CAP的检出限为6.6 nmol/L。与相关已报道的CAP传感器相比(表1[10,18-20]),该传感器具有较低的检出限和更高的灵敏度,可实现对CAP的高灵敏检测。基于上述物理化学表征结

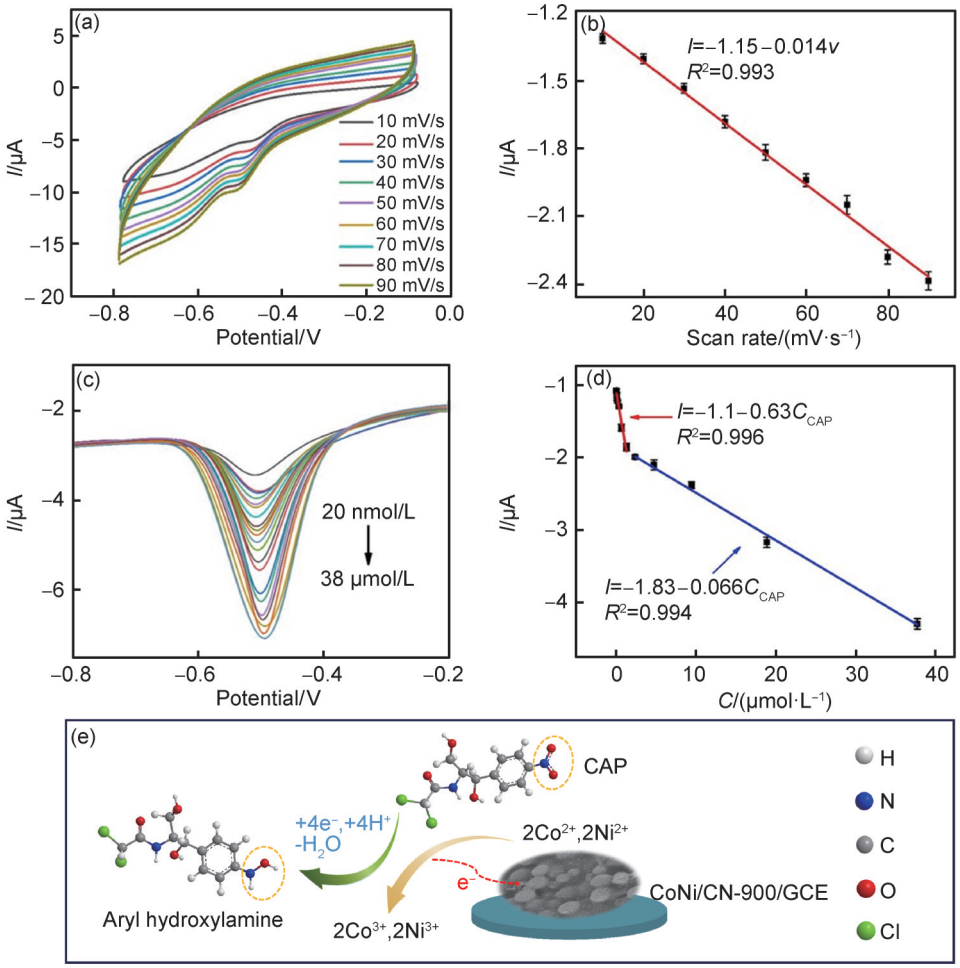


图5 CoNi/CN-900/GCE在不同扫速和不同浓度CAP中的电化学行为及反应机理解析

(a)不同扫描速率下0.1 mol/L PBS中CoNi/CN-900/GCE对5 μmol/L CAP的响应CV图;(b)还原峰值电流与扫描速率的线性关系;(c)CoNi/CN-900/GCE对不同浓度CAP的DPV响应曲线;(d)CAP浓度与电流响应的线性关系图;(e)CAP反应机理图

Fig.5 Electrochemical behavior and reaction mechanism of CoNi/CN-900/GCE at different scan rates and different concentrations of CAP

(a)CV curves of CoNi/CN-900/GCE to 5 μmol/L CAP in 0.1 mol/L PBS under different scan rates;(b)linear relationship between peak current and scan rate;(c)DPV curves of CoNi/CN-900/GCE to different concentrations of CAP;(d)linear relationship between CAP concentration and current response;(e)reaction mechanism of CAP on CoNi/CN-900/GCE

表 1　基于 Ni 或 Co 的纳米材料构建的不同 CAP 传感平台性能比较[10,18-20]

Table 1　Comparison of different CAP sensing platforms constructed with cobalt-based nanomaterials[10,18-20]

Sensing material	Liner range/(μmol·L^{-1})	Detection limit/(nmol·L^{-1})	Sensitivity/(μA·μmol·L^{-1}·cm^{-2})	Reference
$NiCo_2O_4$@C	0.5-320	35		[10]
$Sr_2Co_2O_5$ NPs	0.01-931.1	2.3		[18]
$CoMoO_4$	0.06-1190.14	14	0.293	[19]
Co_3O_4@rGO	1-2000	550	1.32	[20]
CoNi/CN-900	0.02-4	6.6	8.75	This work
	4-38		0.92	

果，分析该传感器对 CAP 的检测机理为，如图 5(e)所示，CAP 分子先转移吸附到电极材料上的 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 表面，然后被还原为羟胺类物质(aryl hydroxylamine)，这涉及到一个 4 电子转移过程，在还原过程中，CAP 从两个 Co^{2+} 和两个 Ni^{2+} 活性位点得到 4 个电子与 4 个 H^+ 结合，CAP 被还原为羟胺类物质同时失去一个水分子。

2.4　CoNi/CN-900 传感器对 CAP 的选择性、稳定性和重复性

图 6 为 CoNi/CN-900 传感器对 CAP 的选择性、稳定性和重复性测试结果。采用计时电流(*I-T*)法研究了该传感器对 CAP 的选择性。如图 6(a)所示，采用 *I-T* 法在 −0.5 V 电位下进行了 CAP 的选择性测试，在 CoNi/CN-900/GCE 测试过程中加入了多种抗生素进行干扰实验，包括 OXA、CA、KAN、TCN、CIP、PEN、PAP 等。干扰实验在 0.1 mol/L PBS (pH=7.4)中进行，其中加入的 CAP 浓度为 5 μmol/L，其他抗生素的浓度为 CAP 的 10 倍。图 6(b)电流响应柱状图表明，除了 CAP 有明显的电流响应外，其他抗生素几乎没有电流响应。实验结果表明，CoNi/CN-900/GCE 对 CAP 具有较好的选择性，可以实现对 CAP 的高选择、高灵敏检测。

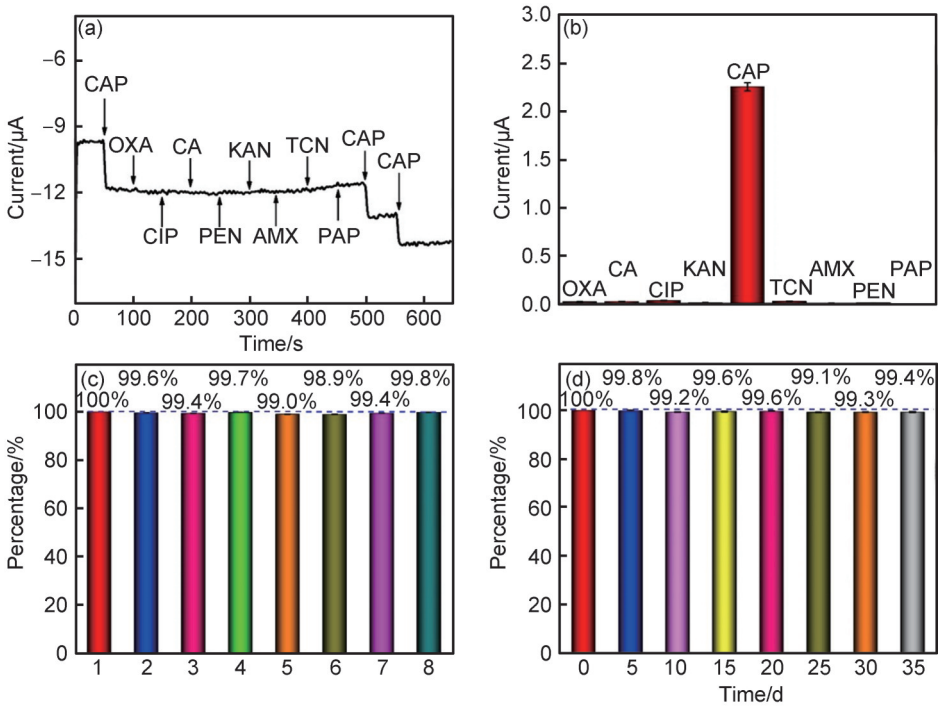


图 6　CoNi/CN-900/GCE 对 CAP 的选择性、稳定性和重复性

(a)CoNi/CN-900 对 CAP 的选择性测试；(b)对应图(a)中电流响应的柱状图；

(c)CoNi/CN-900/GCE 的重复实验；(d)CoNi/CN-900/GCE 的稳定性实验

Fig.6　Selectivity, repeatability, and stability of CoNi/CN-900 towards CAP

(a)selectivity of CoNi/CN-900 towards CAP; (b)bar chart corresponding to current response in Fig.(a);

(c)repeatability of CoNi/CN-900/GCE; (d)stability of CoNi/CN-900/GCE

稳定性和重复性是电化学传感器性能评价的重要指标，能够评估传感器在长期使用和多次使用中的可靠性和稳定性。重复性实验能够评估传感器在多次使用中的响应一致性和可重复性，以验证传感器的

可靠性。因此,进行稳定性和重复性实验有助于更全面、准确地评估电化学传感器的性能,并为实际应用提供可靠的指导和参考。在本实验中,采用DPV法对CoNi/CN-900/GCE的重复性和稳定性进行了研究。如图6(c)所示,在重复性实验中,在相同条件下8个独立CoNi/CN-900/GCE的重复性为98.9%。将制备好的CoNi/CN-900/GCE置于室温下保存,每5天测定一次性能。如图6(d)所示,在稳定性实验中,CoNi/CN-900/GCE在35天后仍能保持初始电流的99.1%以上。这说明基于CoNi/CN-900构建的传感器具有较好的重复性和稳定性,可以用于长期监测CAP的浓度变化。

基于上述材料表征和电化学测试结果,分析CoNi/CN-900检测CAP的传感机理。SEM等材料表征结果显示,以金黄色葡萄球菌为模板原位生长的CoNi-MOF在优化的温度下碳化,且在900 ℃碳化下的材料具有更多的活性位点和比表面积,这一特性为吸附CAP提供了充足的表面积和空间。通过不同扫描速率分析,CoNi/CN-900传感器对CAP的催化反应过程为吸附控制过程。CAP是一种广谱抗生素,具有强烈的亲水性。根据CAP的物化性质,它可以与材料表面上的官能团之间发生氢键、静电作用和范德华力等相互作用。此外,CoNi/CN-900中均匀分布Ni、Co为CAP提供了更多的催化活性位点,从而进一步提升CoNi/CN-900传感器对CAP的检测能力。

3 结论

(1)以细菌为模板,在细菌表面原位合成了CoNi-MOF,通过调控碳化温度,在900 ℃碳化条件下得到活性位点丰富和比表面积大的CoNi/CN-900,且其表面分布均匀的Ni、Co为CAP提供了更多的催化活性位点。

(2)基于CoNi/CN-900的CAP电化学传感器在20 nmol/L ~4 μmol/L和4~38 μmol/L范围内显示出良好的线性响应,检出限低至6.6 nmol/L,灵敏度高达8.75 $\mu A\cdot\mu mol\cdot L^{-1}\cdot cm^{-2}$,相比于同类型传感器,具有较高的灵敏度和较低的检出限。

(3)该传感器的选择性好、稳定性高,室温保存35天仍能保持初始电流的99.1%以上。

(4)本工作使用的细菌模板具有环保和成本较低的优势,为构建检测环境污染物的新型电化学传感器提供了一种新的思路。

参考文献

[1] ABNOUS K, DANESH N M, RAMEZANI M, et al. A novel colorimetric sandwich aptasensor based on an indirect competitive enzyme-free method for ultrasensitive detection of chloramphenicol [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 78: 80-86.

[2] LAN L, YAO Y, PING J, et al. Recent advances in nanomaterial-based biosensors for antibiotics detection [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 91: 504-514.

[3] SMITH A G, DOVEY G J, CARTWRIGHT R A. Topical chloramphenicol and the risk of acute leukaemia in adults [J]. Pharmacoepidemiology and Drug Safety, 2000, 9(3): 215-219.

[4] 霍晓文, 于守武, 肖淑娟, 等. 金属有机框架材料在吸附分离领域的研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(7): 10-20.
HUO X W, YU S W, XIAO S J, et al. Research progress of metal-organic framework materials in adsorption separation [J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(7): 10-20.

[5] SHEBERLA D, BACHMAN J C, ELIAS J S, et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance[J]. Nature Materials, 2017, 16(2): 220-224.

[6] MA L, ABNEY C, LIN W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1248-1256.

[7] PORTORREAL-BOTTIER A, GUTIÉRREZ-TARRIÑO S, CALVENTE J J, et al. Enzyme-like activity of cobalt-MOF nanosheets for hydrogen peroxide electrochemical sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 368: 132129.

[8] WANG T, CAO X, JIAO L. MOFs-derived carbon-based metal catalysts for energy-related electrocatalysis [J]. Small, 2021, 17(22): 2004398.

[9] NIU X, BO X, GUO L. MOF-derived hollow $NiCo_2O_4$/C composite for simultaneous electrochemical determination of furazolidone and chloramphenicol in milk and honey[J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130368.

[10] LI S, ZHOU X, CHEN Z, et al. Hierarchical porous carbon arising from metal-organic framework-encapsulated bacteria and its energy storage potential [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(10): 11884-11889.

[11] SHI Z, SHI F, LI Y, et al. Interfacial regulation of ZIF-67 on bacteria to generate bifunctional sensing material on chip for qualifying cell-released reactive oxygen species [J]. ACS Sensors, 2023, 8(2): 784-792.

[12] SHI Z, WU X, ZOU Z, et al. Screen-printed analytical strip constructed with bacteria-templated porous N-doped carbon nanorods/Au nanoparticles for sensitive electrochemical detection of dopamine molecules [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2021, 186: 113303.

[13] WANG Q, HUI Z, ZHAO Y, et al. Macro-meso-microporous carbon composite derived from hydrophilic metal-organic framework as high-performance electrochemical sensor for neonicotinoid determination [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 125122.

[14] YU G, SUN J, MUHAMMAD F, et al. Cobalt-based metal organic framework as precursor to achieve superior catalytic activity for aerobic epoxidation of styrene [J]. RSC Advances, 2014, 4(73): 38804-38811.

[15] CI S, WEN Z, MAO S, et al. One-pot synthesis of high-performance Co/graphene electrocatalysts for glucose fuel cells free of enzymes and precious metals[J]. Chemical Communications, 2015, 51(45): 9354-9357.

[16] LI H, JIN Q, ZHAO J, et al. Rational synthesis of a ZIF-67@Co-Ni LDH heterostructure and derived heterogeneous carbon-based framework as a highly efficient multifunctional sulfur host[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(36): 12686-12694.

[17] HU L, XU Z, HE P, et al. Zinc and nitrogen-doped carbon *in situ* wrapped ZnO nanoparticles as a high-activity catalyst for acetylene acetoxylation[J]. Catalysis Letters, 2020, 150(4): 1155-1162.

[18] LIN D, LI Y, ZHANG P, et al. Fast preparation of MoS_2 nanoflowers decorated with platinum nanoparticles for electrochemical detection of hydrogen peroxide[J]. RSC Advances, 2016, 6(58): 52739-52745.

[19] UMESH N, SATHIYAN A, WANG S F, et al. A simple chemical approach for synthesis of $Sr_2Co_2O_5$ nanoparticles and its application in the detection of chloramphenicol and in energy storage systems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 880: 114911.

[20] VINOTHKUMAR V, ABINAYA M, CHEN S M. Ultrasonic assisted preparation of $CoMoO_4$ nanoparticles modified electrochemical sensor for chloramphenicol determination[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 302: 122392.

基金项目：江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20240988)；国家自然科学基金(22502137，22402142)

收稿日期：2023-11-21；**录用日期**：2024-01-25

通讯作者：吴小帅(1989—)，男，副教授，博士，研究方向为低碳新材料设计开发、生物转化和可再生能源、城市污水处理及水资源利用研究，联系地址：江苏省苏州市虎丘区学府路99号苏州科技大学石湖校区院士楼(215009)，E-mail：wuxs@usts.edu.cn；史转转(1989—)，女，副教授，博士，研究方向为新型纳米复合材料的设计合成及其电化学传感应用研究，联系地址：江苏省苏州市虎丘区学府路99号苏州科技大学石湖校区院士楼(215009)，E-mail：shizz@usts.edu.cn

(本文责编：齐书涵)