

# 基于羧甲基纤维素包裹铜纳米颗粒复合材料 电化学传感器检测牛奶中诺氟沙星

李胜男<sup>1</sup>, 胡民康<sup>1</sup>, 秦伯扬<sup>1</sup>, 杨文<sup>2</sup>, 冯俊<sup>1</sup>, 杜海军<sup>3,\*</sup>

(1. 贵州民族大学化学工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省农业科学院茶叶研究所, 贵州 贵阳 550006;

3. 伊犁师范大学化学化工学院, 新疆 伊宁 835000)

**摘要:** 以羧甲基纤维素 (carboxymethyl cellulose, CMC) 包覆的铜纳米颗粒 (copper nanoparticles, Cu NPs) 和碳黑 (carbon black, CB) 为原料, 制备CMC@Cu/CB复合材料, 构建检测诺氟沙星 (norfloxacin, NFX) 的高灵敏度电化学传感器。基于扫描电子显微镜、X射线光电子能谱和X射线衍射等手段对CMC@Cu/CB结构和形貌进行表征, 在玻碳电极 (glassy carbon electrode, GCE) 表面滴铸复合材料悬浮液, 制备CMC@Cu/CB/GCE传感器。结果表明: CMC@Cu/CB/GCE呈均匀分散球状, 传感器对NFX具有良好的电流响应, 线性范围为0.4~100.0  $\mu\text{mol/L}$ , 检出限为0.24  $\mu\text{mol/L}$  ( $R_{\text{SN}}=3$ ), 此外, 该修饰电极对实际样品中NFX的测定具有良好的灵敏度和稳定性, 对牛奶提取物中NFX的加标回收率为98.8%~112.5%。同时, 由于实验过程中原材料价格低廉, 传感器的制备成本极低, 在实际检测中具有良好的应用前景。

**关键词:** 电化学传感器; 诺氟沙星; 铜纳米颗粒; 羧甲基纤维素

## Electrochemical Sensor Based on Carboxymethyl Cellulose-Coated Copper Nanoparticle Composite for Detection of Norfloxacin in Milk

LI Shengnan<sup>1</sup>, HU Minkang<sup>1</sup>, QIN Boyang<sup>1</sup>, YANG Wen<sup>2</sup>, FENG Jun<sup>1</sup>, DU Haijun<sup>3,\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025, China;

2. Institute of Tea Research, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yili Normal University, Yining 835000, China)

**Abstract:** A highly sensitive electrochemical sensor for the detection of norfloxacin (NFX) was constructed using CMC@Cu/CB composites, which were prepared from carboxymethyl cellulose (CMC)-coated copper nanoparticles (Cu NPs) and carbon black (CB). The structure and morphology of CMC@Cu/CB were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (SPS), and X-ray diffraction (XRD). The CMC@Cu/CB/GCE sensor was prepared by drop-casting the composite suspension on the glassy carbon electrode (GCE) surface. The results showed that the CMC@Cu/CB/GCE sensor, which was in the form of uniformly dispersed spheres, had a good current response to NFX, with a linear range of 0.4–100.0  $\mu\text{mol/L}$  and a limit of detection (LOD) of 0.24  $\mu\text{mol/L}$  ( $R_{\text{SN}}=3$ ). In addition, the modified electrode had good sensitivity and stability for the detection of NFX in real samples, and the spiked recoveries of NFX in milk extracts ranged from 98.8%–112.5%. Furthermore, thanks to the low price of raw materials used in the experimental process and the preparation extremely of low cost of the sensor, it is promising for actual applications.

**Keywords:** electrochemical sensor; norfloxacin; copper nanoparticles; carboxymethyl cellulose

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240314-103

中图分类号: TS207.5; TP212

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2025) 01-0184-08

收稿日期: 2024-03-14

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (82060714); 贵州省高等学校绿色化学与资源环境创新团队项目 (黔教技[2022]013); 伊犁师范大学自然科学基金项目 (2024ZDZX001)

第一作者简介: 李胜男 (1997—) (ORCID: 0009-0003-1701-3211), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 1067179864@qq.com

\*通信作者简介: 杜海军 (1970—) (ORCID: 0009-0000-8845-2789), 男, 教授, 博士, 研究方向为电化学与储能材料。

E-mail: hjdu51@163.com

引文格式:

李胜男, 胡民康, 秦伯扬, 等. 基于羧甲基纤维素包裹铜纳米颗粒复合材料电化学传感器检测牛奶中诺氟沙星[J]. 食品科学, 2025, 46(1): 184-191. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240314-103. <http://www.spkx.net.cn>

LI Shengnan, HU Minkang, QIN Boyang, et al. Electrochemical sensor based on carboxymethyl cellulose-coated copper nanoparticle composite for detection of norfloxacin in milk[J]. Food Science, 2025, 46(1): 184-191. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240314-103. <http://www.spkx.net.cn>

喹诺酮类药物是一类人工合成的抗菌药物, 此类药物抗菌作用强, 抗菌谱较广, 可进入大多数药物不能进入的骨、关节和前列腺等组织, 除用于治疗人类尿路细菌感染外, 还常用于治疗动物疾病, 包括作为“预防性”添加剂添加到牲畜饲料, 人类长期食用含有喹诺酮类药物的动物源食品, 或将该类动物源食品随意丢弃, 食品中残留的药物将释放到环境中, 这两种情况均易造成人体耐药性增加<sup>[1]</sup>。诺氟沙星(norfloxacin, NFX)又名氟哌酸, 化学名为1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-3-喹啉-羧酸, 为第3代喹诺酮类抗菌药, 可通过抑制DNA旋切酶的活性造成细菌DNA的不可逆损害, 从而使得细菌细胞不再分裂, 已被广泛用于预防和治疗人类和动物炎症<sup>[2-3]</sup>, 如呼吸道和皮肤感染<sup>[4]</sup>。最新研究发现, NFX滥用可能会对人体产生多种影响, 如导致头痛、头晕、呕吐、抑郁等, 甚至造成更严重的后果, 如中枢神经受损和肝功能损害等<sup>[5-7]</sup>。2014年, 世界卫生组织观察到人体对NFX逐渐产生耐药性<sup>[8]</sup>。

目前, 用于NFX检测的方法主要包括紫外-可见分光光度法<sup>[9]</sup>、荧光光谱法<sup>[10]</sup>、高效液相色谱法<sup>[11]</sup>、毛细管电泳法<sup>[12]</sup>、电化学发光法<sup>[13]</sup>等。然而, 这些技术存在耗时、样品预处理过程繁琐和需要使用昂贵试剂等缺点。因此, 开发快速、灵敏、专有、廉价的NFX检测方法意义重大。电化学传感器被认为是一种灵敏的电化学分析方法, 具有设备简单、分析时间短、重复性好、易于实现对目标物质的在线检测等优点, 具有广阔的发展前景<sup>[14-15]</sup>。金<sup>[16]</sup>、银<sup>[17]</sup>、铜<sup>[18]</sup>、钯<sup>[19]</sup>等金属纳米颗粒因其优异的电催化活性、高导电性和高比表面积而被广泛应用于电化学传感器的制备。与其他贵金属相比, 纳米铜具有成本低、电催化性能好、比表面积大、生物相容性高等优点。金属纳米颗粒与导电聚合物具有协同作用, 可以进一步提高纳米材料的催化性能<sup>[20-21]</sup>。天然聚合物如壳聚糖、淀粉、羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)和明胶等可为纳米颗粒提供更好的相容性和可调的物理化学性质, 且具有环保和可再生的优点。其中, CMC分子中含有羟基等额外的羧酸基团, 其对铜纳米颗粒(copper nanoparticle, Cu NPs)的作用强于与离子的相互作用, 可以进一步防止Cu NPs的氧化和团聚<sup>[22]</sup>。碳质纳米结构碳黑(carbon black, CB)具有优异的电化学性能, 如较高的化学稳定性、较大比表面积和优异的导电性。相较于多壁碳纳米管、石墨烯等碳纳米材料, CB

生产成本更低、导电性和氧化稳定性更高, 在填充过程中容易形成完善的导电网络, 与催化剂产生协同效应<sup>[23]</sup>。

综上, 本研究采用还原法合成Cu NPs, 将其负载到CMC基体中, 得到CMC@Cu NPs。通过简单的超声法将CMC@Cu NPs与CB结合, 得到CMC@Cu/CB纳米复合材料, 并基于CMC@Cu/CB构建高灵敏度的NFX电化学传感器, 采用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)和差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)测定NFX, 并将方法应用到实际样品牛奶中NFX的检测, 为NFX的快速测定提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

纯牛奶 内蒙古伊利实业集团股份有限公司。

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(分析纯) 广东光华科技股份有限公司; 水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)(分析纯) 重庆江川化工(集团)有限公司; 抗坏血酸(ascorbic acid, AA)(分析纯) 天津福晨化学试剂厂; CMC、CB(均为分析纯) 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 磷酸二氢钾(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)(均为分析纯) 上海泰坦科技股份有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF) 重庆川东化工(集团)有限公司; 实验用水均为超纯水。

### 1.2 仪器与设备

Sigma 300扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM) 德国Zeiss公司; Empyrean X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪 荷兰Panalytical公司; K-Alpha X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)仪 美国Thermo Fisher Scientific公司; CHI 660e电化学工作站(配备玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)(直径3 mm)、铂丝电极(CHI115)、Ag/AgCl电极(CHI111)、电解杯(10 mL)) 上海辰华仪器有限公司; ME104T电子分析天平 梅特勒-托利多(上海)有限公司; 移液器 美国Rainin公司; pH-2c精密酸度计 上海大普仪器有限公司; 78-1磁力加热搅拌器 金坛荣华仪器制造有限公司; SB-5200DTD超声波清洗机 宁波新艺超声设备有限公司; DHG系列电热恒温鼓风干燥箱 上海新苗医疗器械制造有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 CMC@Cu NPs合成

首先, 将350 mg CMC加入35 mL超纯水中, 超声搅拌至完全溶解, 得到CMC溶液。其次, 将15 mL 0.1 mol/L  $\text{CuSO}_4$ 水溶液加入CMC溶液中, 在100 °C下不断搅拌使其完全混合, 然后向悬浮液中加入2.5 mL 0.02 mol/L AA溶液, 剧烈搅拌30 min, 再加入5 mL 0.1 mol/L NaOH溶液, 搅拌40 min, 最后, 加入1.1 mL体积分数80%  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原铜离子, 完全反应30 min直至得到深褐色悬浮液, 10 000 r/min离心5 min, 所得沉淀采用超纯水和无水乙醇交替洗涤、离心(10 000 r/min、5 min), 重复3次, 去除杂质, 60 °C下真空干燥过夜, 得到CMC@Cu NPs固体粉末<sup>[24]</sup>。

#### 1.3.2 滴铸法构建传感器

将1 mg CMC@Cu NPs和1 mg CB加入0.5 mL体积分数99.5% DMF中, 超声2 h, 得到分散均匀的CMC@Cu/CB溶液。基于SEM、XPS和XRD等手段对CMC@Cu/CB结构和形貌进行表征。采用0.03  $\mu\text{m}$ 和0.05  $\mu\text{m}$ 的氧化铝粉抛光裸露的GCE, 用超纯水彻底冲洗。将2  $\mu\text{L}$ 分散良好的CMC@Cu/CB悬浮液滴铸在GCE表面, 转移到红外干燥箱中进行干燥, 得到CMC@Cu/CB/GCE, 冷却后用于进一步的电化学测试。本研究采用相同方法制备CMC@Cu/GCE和CB/GCE作为对照, CMC@Cu/CB/GCE传感器的制备工艺及其电化学性能如图1所示。

#### 1.3.3 电化学测量

所有电化学实验均在室温(25±2) °C下进行。在CHI 660e电化学工作站, 采用三电极系统进行CV和线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)测试。工

作电极: CMC@Cu/CB/GCE, 对电极: 铂电极, 参比电极:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3 mol/L KCl)。以0.1 mol/L磷酸盐缓冲液(phosphate buffered saline, PBS) (pH 4.5)作为支持电解质溶液, 电化学测量之前, 采用CV(扫描速率0.1 V/s, 电位窗口0.6~1.4 V)将修饰好的电极扫描至稳定。

#### 1.3.3.1 CMC与Cu NPs物质的量比优化

采用CV对NFX (50  $\mu\text{mol/L}$ )在不同CMC与Cu NPs物质的量比(1:0、1:0.5、1:1、1:1.5、1:2、1:1.5、1:3)制备的CMC@Cu/CB/GCE上的电化学行为进行测试, 确定最佳CMC与Cu NPs物质的量比。

#### 1.3.3.2 支持电解质溶液pH值优化

采用CV对NFX (50  $\mu\text{mol/L}$ )在不同pH值(3.5~6.0) PBS中的电化学行为进行测试, 确定PBS的最佳pH值。

#### 1.3.3.3 NFX电化学氧化机制探究

扫描速率对于研究NFX在电极表面的反应控制过程和氧化机制具有重要作用。采用LSV考察不同扫描速率(0.02~0.20 V/s)下NFX (50  $\mu\text{mol/L}$ )的电化学行为, 探究NFX在传感器上的氧化机制。

#### 1.3.4 实际样品测定

取10 mL牛奶样品, 加入10 mL无水乙醇, 10 000 r/min离心10 min, 收集上清液, 残渣用无水乙醇再提取4次。将所有提取物于30 °C水浴浓缩至10 mL。在进行实际样品检测时, 取40 mL PBS (pH 4.5)对10 mL样品进行稀释, 取稀释后的10 mL样品进行加标回收测试。

#### 1.4 数据处理

使用Avantage和MDI Jade 6软件进行数据分析处理。电化学数据测定均设置3组平行实验, 结果取平均值, 采用OriginPro 2021与ChemDraw 22.0.0软件绘图。

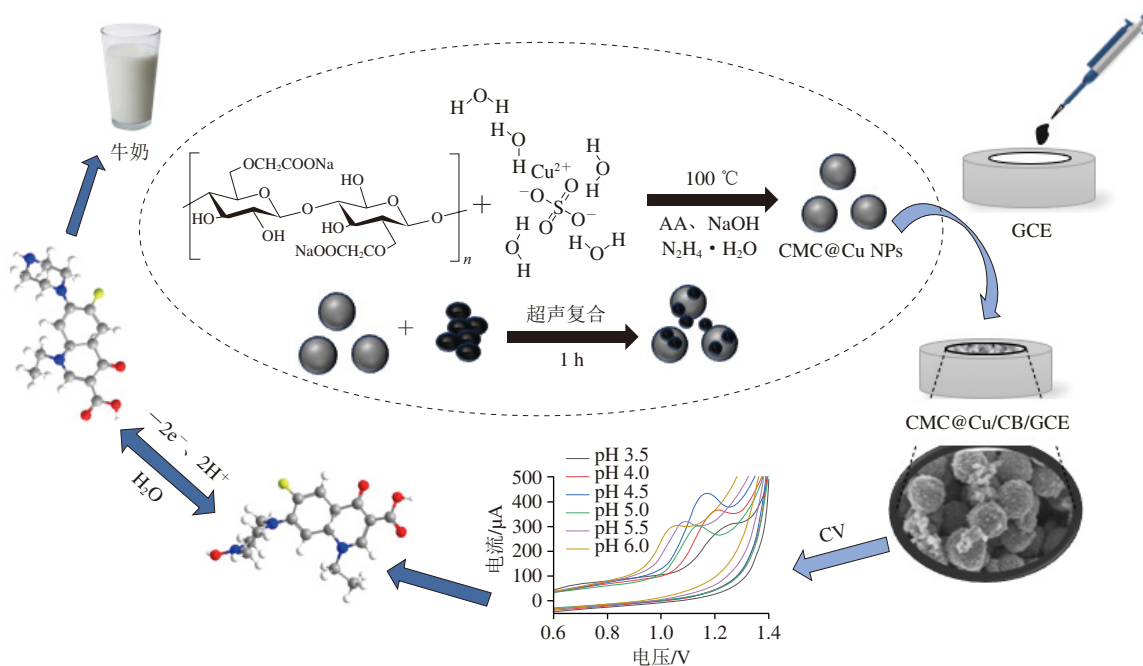


图1 用于NFX电化学检测的CMC@Cu/CB/GCE传感器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CMC@Cu/CB/GCE sensor for electrochemical detection of NFX



## 2 结果和分析

### 2.1 纳米材料形态表征

如图2所示,在50  $\mu\text{mol/L}$  NFX中,CMC与Cu NPs物质的量比从1:0降低到1:3时,NFX的氧化峰电流( $I_{\text{pa}}$ )先逐渐增大,CMC与Cu NPs物质的量比为1:1时, $I_{\text{pa}}$ 达到最大值,随着Cu NPs比例的继续增加, $I_{\text{pa}}$ 逐渐减小。这可能是由于过多的Cu NPs会导致团聚与氧化作用,因此,本研究选择CMC与Cu NPs物质的量比为1:1进行纳米复合材料制备。

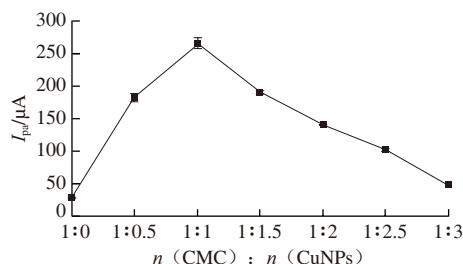


图2 CMC与Cu NPs不同物质的量比时的 $I_{\text{pa}}$

Fig. 2 Peak current as a function of molar ratio of CMC to Cu NPs

如图3A所示,CMC具有光滑的圆柱形纤维结构,直径约为30 nm。如图3B所示,Cu NPs呈不规则球形,分布密集。如图3C所示,CMC处理后的Cu NPs在水溶液中均匀分散,CMC@Cu NPs为不规则球形颗粒,直径在20~250 nm之间<sup>[25]</sup>。如图3D所示,CB为典型的颗粒状形态<sup>[26]</sup>。如图3E所示,CMC@Cu/CB纳米复合材料中,CMC@Cu NPs形貌完好,说明超声复合过程未破坏其结构。

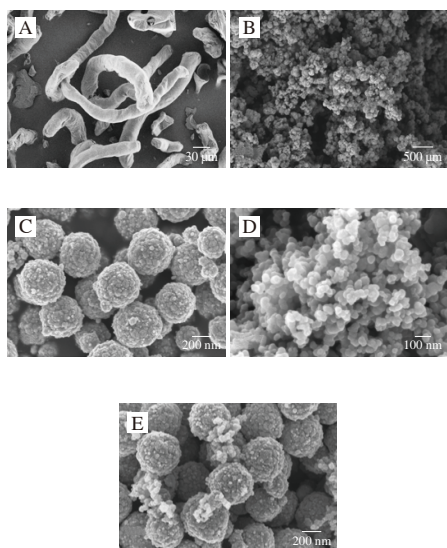


图3 CMC (A)、Cu NPs (B)、CMC@Cu NPs (C)、CB (D)、CMC@Cu/CB (E) 的SEM图

Fig. 3 SEM images of CMC (A), Cu NPs (B), CMC@Cu NPs (C), CB (D), and CMC@Cu/CB (E)

由图4A可知,XPS全谱图中出现的峰对应于Cu 2p、O 1s和C 1s特征峰,表明在CMC@Cu/CB复合材料中存在Cu、O和C元素。图4B为C 1s的高分辨谱图,图中3个峰分别在284.8、286.1、288.6 eV处,分别对应C—C、C—O—C和O—C=O键。图4C为Cu 2p的高分辨谱图,图中931.7 eV (Cu 2p<sub>3/2</sub>)和951.3 eV (Cu 2p<sub>1/2</sub>)处的2个尖峰分别属于Cu—Cu键和Cu<sub>2</sub>O的光谱重叠<sup>[27]</sup>。

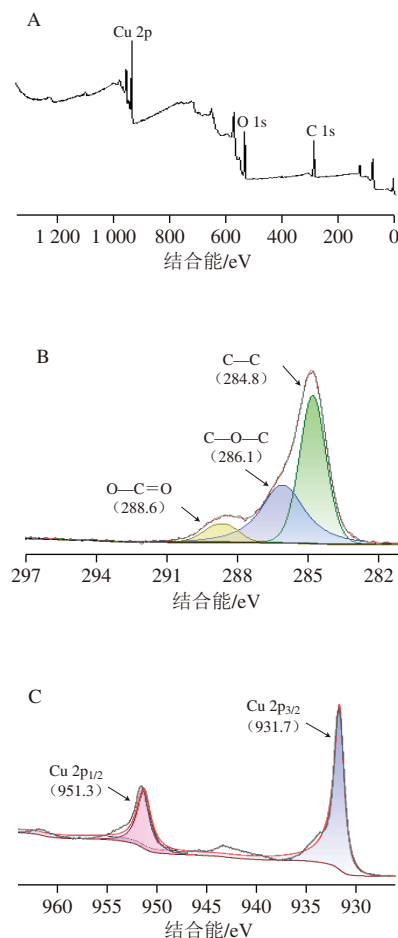


图4 CMC@Cu/CB复合材料的XPS全谱(A)及C 1s (B)与Cu 2p (C) 高分辨谱图

Fig. 4 Full scan XPS spectra of CMC@Cu/CB composite (A) and high resolution spectra of C 1s (B) and Cu 2p (C)

如图5所示,Cu NPs的衍射峰分别位于 $2\theta$  43.3°、50.4°、74.1°和89.9°,分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面<sup>[28]</sup>,CMC的典型衍射峰在 $2\theta$  20.1°。CB存在2个特征衍射峰,对应的 $2\theta$ 分别位于24.8°和43.8°,衍射峰的产生与内部短程有序结构有关<sup>[23]</sup>。CMC@Cu/CB复合材料与CMC@Cu NPs和CB显示出相似的衍射峰,证明纳米复合材料制备成功且复合材料中没有出现其他晶体结构。

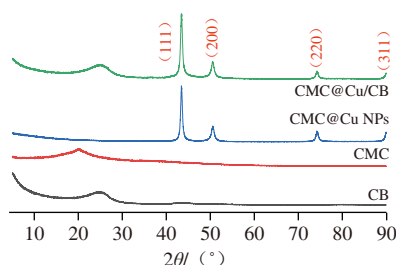


图5 CB、CMC、CMC@Cu NPs和CMC@Cu/CB样品的XRD图

Fig. 5 XRD plots of CB, CMC, CMC@Cu NPs and CMC@Cu/CB samples

## 2.2 pH值对CMC@Cu/CB/GCE检测NFX的影响

由图6A可知, pH 4.5时, 50  $\mu\text{mol/L}$  NFX在CMC@Cu/CB/GCE上的电化学响应信号最大, 所以在后续实验中采用pH 4.5的0.1 mol/L PBS作为支持电解质。如图6B所示, NFX的氧化峰电位 ( $E_{\text{pa}}$ ) 与pH值呈线性关系, 回归方程为  $E_{\text{pa}} = -0.06917\text{pH} + 1.45986$  ( $R^2 = 0.997$ )。该线性拟合方程与能斯特方程<sup>[29]</sup>基本相符合:

$$\frac{dE_{\text{pa}}}{dpH} = \frac{2.303mRT}{nF} \quad (1)$$

式中:  $m$ 和 $n$ 分别为参与反应的质子数与电子数;  $R$ 为气体常数 ( $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ );  $T$ 为热力学温度 ( $298 \text{ K}$ );  $F$ 为法拉第常数 ( $96485 \text{ C/mol}$ )。根据线性方程的斜率可知, 该反应质子数与电子数之比为1:1。

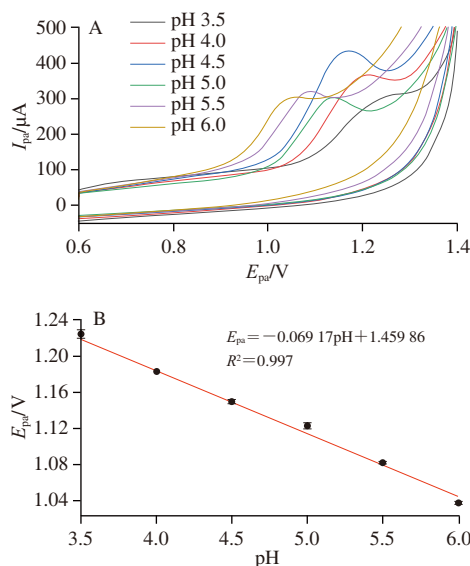
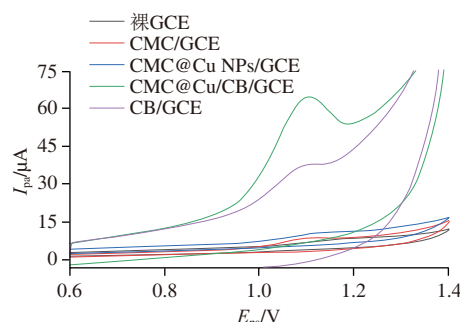
图6 NFX在不同pH值 (3.5~6.0) PBS中的CV图 (A) 及pH值与  $E_{\text{pa}}$  的线性关系 (B)

Fig. 6 CV plots of NFX in PBS at different pH (3.5~6.0) (A) and linear relationship between pH and peak potential (B)

## 2.3 材料的电化学表征

如图7所示, 50  $\mu\text{mol/L}$  NFX在裸GCE下观察到1个与NFX对应的小氧化峰, 未出现还原峰, 表明NFX的电氧化行为是不可逆的。在CMC、CMC@Cu NPs作用下, 电流响应明显高于裸GCE, 特别是CMC/GCE的  $E_{\text{pa}}$  发生

了负位移。此外, 在CB/GCE的作用下, 氧化峰信号明显增强, 表明CB可以增强电极的导电性能。由于CMC@Cu NPs和CB的协同作用, CMC@Cu/CB修饰电极的伏安响应增强, 表明Cu NPs和CB的引入能够明显增强CMC的电催化活性, 且证明该复合材料具有有效和选择性测定NFX的可能性。此外, NFX的  $E_{\text{pa}}$  向正电位移动, 表明复合材料具有高效的电催化活性, 有利于电子转移。

图7 GCE、CB/GCE、CMC/GCE、CMC@Cu NPs/GCE和CMC@Cu/CB/GCE在50  $\mu\text{mol/L}$  NFX下的CV图Fig. 7 CV plots of GCE, CB/GCE, CMC/GCE, CMC@Cu NPs/GCE and CMC@Cu/CB/GCE in 50  $\mu\text{mol/L}$  NFX

如图8所示, 在较高频率下, 半圆的直径与电极的电子转移动力学电阻 ( $R_{\text{ct}}$ ) 相关。所有电极的  $R_{\text{ct}}$  大小顺序为  $\text{GCE} > \text{CMC/GCE} > \text{CMC@Cu NPs/GCE} > \text{CMC@Cu/CB/GCE}$ 。相较于CMC@Cu NPs/GCE和CMC/GCE, CMC@Cu/CB/GCE的  $R_{\text{ct}}$  大幅度降低, 说明添加CB有助于CMC@Cu NPs形成完善的导电网络, 加快催化活性中心的电子转移。

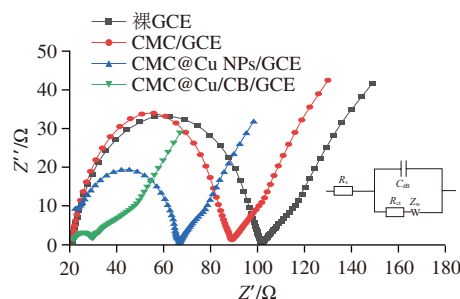
C<sub>dl</sub>为常相位角元件, Z<sub>w</sub>为沃伯格阻抗扩散, R<sub>s</sub>为溶液电阻。

图8 GCE、CMC/GCE、CMC@Cu NPs/GCE和CMC@Cu/CB/GCE的电化学阻抗谱图

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of GCE, CMC/GCE, CMC@Cu NPs/GCE, and CMC@Cu/CB/GCE

## 2.4 扫描速率对传感器电化学行为的影响及氧化机制

如图9A所示,  $I_{\text{pa}}$ 随扫描速率 ( $\nu$ ) 增大而增大。如图9B所示,  $I_{\text{pa}}$ 与扫描速率呈良好线性关系, 回归方程为  $I_{\text{pa}} = 47.86\nu + 2.77$  ( $R^2 = 0.998$ ),  $I_{\text{pa}}$ 与扫描速率成正比, 表明NFX在CMC@Cu/CB/GCE上的电氧化反应受吸附控制<sup>[30]</sup>。

电化学反应涉及的电子数 ( $n$ ) 可以根据Randles-Sevcik方程计算<sup>[31]</sup>:

$$I_{pa} = \frac{n^2 F^2 v A \Gamma_0^{n-1}}{4RT} = \frac{nFQv}{4RT} \quad (2)$$

式中： $Q$ 为额定电容/F。由此得出 $n$ 为1.8（约为2）。这意味着氧化反应中涉及的电子数为2。这与图9C中提出的NFX电化学氧化机制一致。

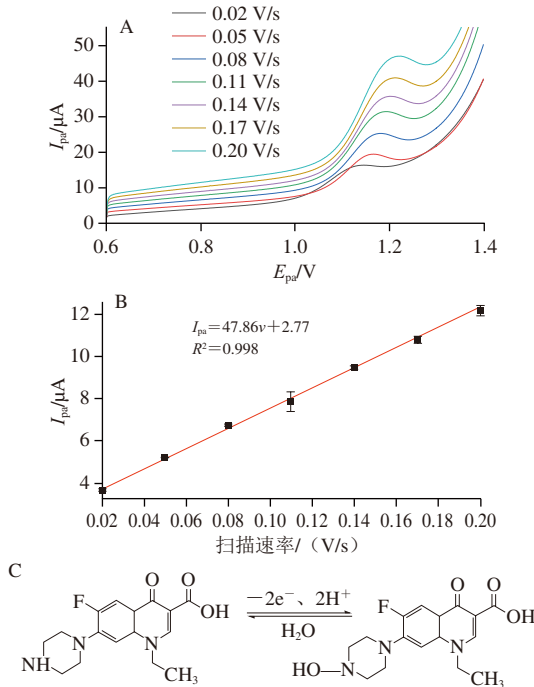


图9 扫描速率对NFX电化学行为的影响  
A. LSV图；B.  $I_{pa}$ 与扫描速率的线性关系；C. NFX氧化机制<sup>[32]</sup>。

Fig. 9 Effect of scanning rate on electrochemical behavior of NFX

## 2.5 NFX的标准曲线与检出限 (limit of detection, LOD)

在0.6~1.4 V范围内，采用DPV对不同浓度NFX在CMC@Cu/CB/GCE传感器上的电化学行为进行测定（图10A）。结果表明， $I_{pa}$ 随NFX浓度（ $c$ ）的增加呈线性增加，在0.4~100.0  $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好线性关系，相应的线性回归方程为 $I_{pa} = 0.127c - 0.037$ （ $R^2 = 0.998$ ）（图10B）。以3倍信噪比（ $R_{SN}$ ）计算LOD<sup>[33]</sup>，得出LOD为0.24  $\mu\text{mol/L}$ 。

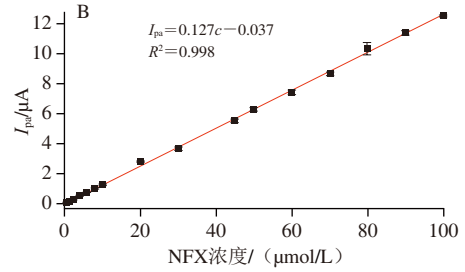
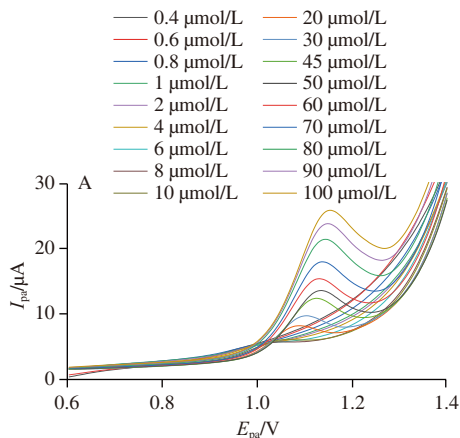


图10 不同浓度NFX (0.4~100.0  $\mu\text{mol/L}$ ) 的DPV图 (A) 及NFX浓度与 $I_{pa}$ 的线性拟合图 (B)

Fig. 10 DPV plots of NFX at different concentrations (0.4~100.0  $\mu\text{mol/L}$ ) (A) and linear relationship of NFX concentration with oxidation peak current (B)

将制备的CMC@Cu/CB/GCE传感器与其他报道的电化学传感器进行性能比较，结果如表1所示，可以看到CMC@Cu/CB/GCE传感器对NFX的检测具有更宽的线性范围和较低的LOD。

表1 不同修饰电极检测NFX性能对比

Table 1 Comparison of the performance of different modified electrodes for NFX detection

| 修饰材料                         | 线性范围/ $(\mu\text{mol/L})$ | LOD/ $(\mu\text{mol/L})$ | 方法  | 参考文献 |
|------------------------------|---------------------------|--------------------------|-----|------|
| CuO/MWCNTs                   | 1~47.7                    | 0.321                    | DPV | [34] |
| EPPGS                        | 5~50                      | 0.28                     | SWV | [3]  |
| $\text{Pd}^{2+}$ @P-CDP/COFs | 0.08~100                  | 0.031                    | DPV | [35] |
| MWCNTs-TOCT                  | 0.5~8                     | 0.1                      | DPV | [36] |
| SPE-BDD                      | 2.0~62.5                  | 0.4                      | SWV | [37] |
| CMC@Cu/CB                    | 0.4~100                   | 0.24                     | DPV | 本研究  |

注：SWV.方波伏安法 (square wave voltammetry)；MWCNTs.多壁碳纳米管 (multiwalled carbon nanotubes)；EPPGS.边缘平面热解石墨传感器 (edge plane pyrolytic graphite sensors)；P-CDP/COFs.  $\beta$ -环糊精多孔聚合物/共价有机框架 ( $\beta$ -cyclodextrin porous polymers/covalent organic frameworks)；TOCT.四氧杂四[2]芳炔[2]三嗪 (tetraoxocalix[2]arene[2]triazine)；SPE-BDD.丝网印刷电极-掺硼金刚石 (screen-printed electrodes-boron-doped diamond)。

## 2.6 CMC@Cu/CB/GCE的重复性、重现性和抗干扰能力

在相同的实验条件下，在25  $\mu\text{mol/L}$  NFX中添加一些潜在的干扰物质，如无机离子（500  $\mu\text{mol/L}$   $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 和 $\text{Na}^{+}$ ）和常见的有机化合物（500  $\mu\text{mol/L}$  盐酸四环素、葡萄糖、VB、土霉素和莫西沙星），对CMC@Cu/CB/GCE进行抗干扰测试。如图11A所示，对比图10B中 $I_{pa}$ 可看出，由于NFX特有的哌嗪基，上述干扰物质对NFX检测无明显干扰，因此CMC@Cu/CB/GCE具有良好的选择性和抗干扰能力，可应用于实际检测。制备的电极在4  $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中放置15 d后， $I_{pa}$ 仍保持在1 d数值的90.38%以上（图11B），表明制备的CMC@Cu/CB/GCE传感器及电极材料具有较强的稳定性。此外，分别制备6个CMC@Cu/CB/GCE，用于检测PBS (pH 4.5) 中的50  $\mu\text{mol/L}$  NFX。如图11C所示，各组 $I_{pa}$ 相对标准偏差为6.82%，表明CMC@Cu/CB/GCE具有良好的重复性。

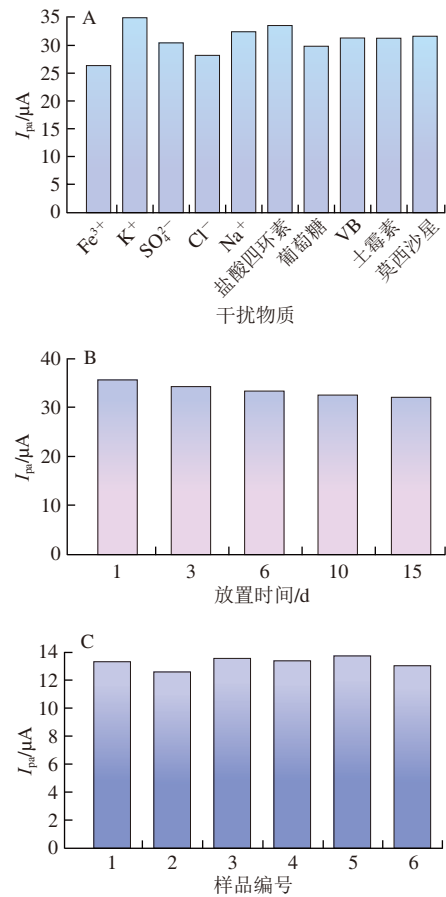


图 11 CMC@Cu/CB/GCE传感器检测NFX的抗干扰 (A)、重现性 (B) 及稳定性 (C) 测试

Fig. 11 Anti-interference ability (A), reproducibility (B) and stability (C) tests of CMC@Cu/CB/GCE sensor for NFX detection

2.7 实际样品检测

由表2可知,在牛奶中未检测出NFX的前提下,牛奶提取液中NFX的加标回收率为98.8%~112.5%,相对标准偏差在0.70%~2.17%之间,表明CMC@Cu/CB/GCE适合用于实际样品牛奶中NFX的检测。

表 2 牛奶中NFX的加标回收率 (n=3)

Table 2 Recovery rates of NFX in spiked milk (n=3)

| 编号 | 添加量/ (μmol/L) | 加标回收率/% | 相对标准偏差/% |
|----|---------------|---------|----------|
| 1  | 10            | 112.5   | 1.97     |
| 2  | 20            | 103.3   | 0.77     |
| 3  | 40            | 102.0   | 2.17     |
| 4  | 60            | 98.8    | 0.97     |
| 5  | 80            | 100.6   | 0.70     |
| 6  | 100           | 100.5   | 1.87     |

3 结 论

综上所述,本研究采用还原法制备CMC@Cu NPs,并采用超声法制备CMC@Cu/CB复合材料,采用滴涂法将复合液用于构建CMC@Cu/CB/GCE传感器。当CMC与

Cu NPs物质的量比为1:1时,传感器对NFX的检测范围为0.4~100.00 μmol/L, LOD为0.24 μmol/L,灵敏度高。NFX在CMC@Cu/CB/GCE上的电化学反应为吸附性质,质子直接参与电化学氧化过程。氧化过程中转移了2个质子和2个电子。此外,该传感器表现出良好的抗干扰能力、稳定性和重现性。将所构建的传感器用于牛奶中NFX的检测时,加标回收率在98.8%~112.5%之间,具有较好的准确度,在动物源食品中NFX的快速检测中显示出较大的应用潜力。

参考文献:

[1] AMANN S, NEEF K, KOHL S. Antimicrobial resistance (AMR)[J]. European Journal of Hospital Pharmacy, 2019, 26(3): 175-177. DOI:10.1136/ejpharm-2018-001820.

[2] AGRAWAL B, CHANDRA P, GOYAL R N, et al. Detection of norfloxacin and monitoring its effect on caffeine catabolism in urine samples[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013, 47: 307-312. DOI:10.1016/j.bios.2013.03.025.

[3] GOYAL R N, RANA A R S, CHASTA H. Electrochemical sensor for the sensitive determination of norfloxacin in human urine and pharmaceuticals[J]. Bioelectrochemistry, 2012, 83: 46-51. DOI:10.1016/j.bioelechem.2011.08.006.

[4] UMESH N, JESILA J A, WANG S F, 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(2): 106146. DOI:10.1016/j.microc.2021.106146.

[5] DA SILVA H, PACHECO J, SILVA J, et al. Molecularly imprinted sensor for voltammetric detection of norfloxacin[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 219: 301-307. DOI:10.1016/j.snb.2015.04.125.

[6] LIAN Z, PAN R, WANG J T. Microencapsulation of norfloxacin in chitosan/chitosan oligosaccharides and its application in shrimp culture[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 92: 587-592. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2016.07.074.

[7] WU D J, ZHANG W L, WANG T T, et al. Low-dose norfloxacin and ciprofloxacin therapy worsen leptospirosis in hamster[J]. Microbial Pathogenesis, 2017, 102: 36-41. DOI:10.1016/j.micpath.2016.11.018.

[8] PRUTHIWANASAN B, PHECHKRAJANG C, SUNTORNSUK L. Fluorescent labelling of ciprofloxacin and norfloxacin and its application for residues analysis in surface water[J]. Talanta, 2016, 159: 74-79. DOI:10.1016/j.talanta.2016.05.080.

[9] DARWISH I A, SULTAN M A, AL-ARFAJ H A. Novel selective kinetic spectrophotometric method for determination of norfloxacin in its pharmaceutical formulations[J]. Talanta, 2009, 78(4/5): 1383-1388. DOI:10.1016/j.talanta.2009.02.027.

[10] LIU Z H, HUANG Z Y, CAI R X. Study of the fluorescence characteristics of norfloxacin in reversed micelles and application in analysis[J]. Analyst, 2000, 125(8): 1477-1481. DOI:10.1039/B003322G.

[11] SAMANIDOU V, DEMETRIOU C, PAPADOYANNIS I. Direct determination of four fluoroquinolones, enoxacin, norfloxacin, ofloxacin, and ciprofloxacin, in pharmaceuticals and blood serum by HPLC[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 375: 623-629. DOI:10.1007/s00216-003-1749-9.

[12] YANG Z J, WANG X L, QIN W D, et al. Capillary electrophoresis-chemiluminescence determination of norfloxacin and prulifloxacin[J].



- Analytica Chimica Acta, 2008, 623(2): 231-237. DOI:10.1016/j.aca.2008.06.023.
- [13] YAO W, WANG L, WANG H Y, et al. Cathodic electrochemiluminescence behavior of norfloxacin/peroxydisulfate system in purely aqueous solution[J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(2): 733-737. DOI:10.1016/j.electacta.2008.06.067.
- [14] DEROCO P B, ROCHA-FILHO R C, FATIBELLO-FILHO O. A new and simple method for the simultaneous determination of amoxicillin and nimesulide using carbon black within a dihexadecylphosphate film as electrochemical sensor[J]. Talanta, 2018, 179: 115-123. DOI:10.1016/j.talanta.2017.10.048.
- [15] RIKI M, BRAHIM M B, SAMET Y. Electrochemical determination of levofloxacin antibiotic in biological samples using boron doped diamond electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 794: 175-181. DOI:10.1016/j.jelechem.2017.04.015.
- [16] LI X, ZOU N, WANG Z X, et al. An electrochemical sensor for determination of nitrite based on Au nanoparticles decorated MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. Chemical Papers, 2020, 74: 441-449. DOI:10.1007/s11696-019-00885-9.
- [17] ZHAO X M, LI N, JING M L, et al. Monodispersed and spherical silver nanoparticles/graphene nanocomposites from  $\gamma$ -ray assisted *in-situ* synthesis for nitrite electrochemical sensing[J]. Electrochimica Acta, 2019, 295: 434-443. DOI:10.1016/j.electacta.2018.10.039.
- [18] JIANG C M, LI X J, YAO Y, et al. Fully written flexible potentiometric sensor using two-dimensional nanomaterial-based conductive ink[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(21): 13088-13095. DOI:10.1021/acs.analchem.8b04334.
- [19] THIRUMALRAJ B, PALANISAMY S, CHEN S M, et al. Amperometric detection of nitrite in water samples by use of electrodes consisting of palladium-nanoparticle-functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 478: 413-420. DOI:10.1016/j.jcis.2016.06.014.
- [20] HAMEED R A, MEDANY S S. Sensitive nitrite detection at core-shell structured Cu@Pt nanoparticles supported on graphene[J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 252-263. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.07.079.
- [21] ZHANG J Y, RAZA S, WANG P, et al. Polymer brush-grafted ZnO-modified cotton for efficient oil/water separation with abrasion/acid/alkali resistance and temperature "switch" property[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 580: 822-833. DOI:10.1016/j.jcis.2020.07.051.
- [22] MANOJ D, SARAVANAN R, SANTHANALAKSHMI J, et al. Towards green synthesis of monodisperse Cu nanoparticles: an efficient and high sensitive electrochemical nitrite sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 266: 873-882. DOI:10.1016/j.snb.2018.03.141.
- [23] 李佳伟. 导电炭黑与亲水炭黑的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021. DOI:10.26939/d.cnki.gbhgu.2021.000911.
- [24] CHU G L, HUANG J C, YIN J Q, et al. Novel anti-oxidation electrochemical sensor based on rod-shaped polyaniline-carboxymethyl cellulose-copper nanoparticles for nitrite determination[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(11): 1-9. DOI:10.1016/j.cjac.2021.06.002.
- [25] YANG S F, ZANG G C, PENG Q Y, et al. In-situ growth of 3D rosette-like copper nanoparticles on carbon cloth for enhanced sensing of ammonia based on copper electrodisolution[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1104: 60-68. DOI:10.1016/j.aca.2020.01.010.
- [26] AMBAYE A D, MUCHINDU M, JIJANA A, et al. Screen-printed electrode system based on carbon black/copper-organic framework hybrid nanocomposites for the electrochemical detection of nitrite[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105567. DOI:10.1016/j.mtcomm.2023.105567.
- [27] SOOKHAKIAN M, MAT TERIDI M A, TONG G B, et al. Reduced graphene oxide/copper nanoparticle composites as electrochemical sensor materials for nitrate detection[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(11): 12737-12744. DOI:10.1021/acsanm.1c03351.
- [28] INGLE A P, RAI M. Copper nanoflowers as effective antifungal agents for plant pathogenic fungi[J]. IET Nanobiotechnology, 2017, 11(5): 546-551. DOI:10.1049/iet-nbt.2016.0170.
- [29] HU J M, ZHANG X. Highly sensitive electrochemical detection of nitrite based on cationic surfactant modification of conductive carbon black[J]. Journal of Donghua University (English Edition), 2023, 40(5): 467. DOI:10.19884/j.1672-5220.202305001.
- [30] FU Y C, XIE Y, SHI H Z, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor based on metal-covalent organic framework for specifically recognizing norfloxacin from untreated milk[J]. Food Chemistry, 2023, 429: 136921. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.136921.
- [31] WAN H J, ZOU Q L, YAN R, et al. Electrochemistry and voltammetric determination of tannic acid on a single-wall carbon nanotube-coated glassy carbon electrode[J]. Microchimica Acta, 2007, 159: 109-115. DOI:10.1007/s00604-006-0717-4.
- [32] LIU Z P, JIN M L, CAO J P, et al. High-sensitive electrochemical sensor for determination of norfloxacin and its metabolism using MWCNT-CPE/pRGO-ANSA/Au[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 257: 1065-1075. DOI:10.1016/j.snb.2017.11.052.
- [33] AZAB S M, FEKRY A M. Role of green chemistry in antipsychotics' electrochemical investigations using a nontoxic modified sensor in McIlvaine buffer solution[J]. ACS Omega, 2019, 4(1): 25-30. DOI:10.1021/acsomega.8b01972.
- [34] DEVARAJ M, DEIVASIGAMANI R K, JEYADEVAN S. Enhancement of the electrochemical behavior of CuO nanoleaves on MWCNTs/GC composite film modified electrode for determination of norfloxacin[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 102: 554-561. DOI:10.1016/j.colsurfb.2012.08.051.
- [35] ZHANG C, FAN L, REN J, et al. Facile synthesis of surface functionalized Pd<sup>2+</sup>@P-CDP/COFs for highly sensitive detection of norfloxacin drug based on the host-guest interaction[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2022, 219: 114956. DOI:10.1016/j.jpba.2022.114956.
- [36] DANG J J, CUI H, LI X J, et al. Determination of norfloxacin using a tetraoxocalix[2]arene[2]-triazine covalently functionalized multi-walled carbon nanotubes modified electrode[J]. Analytical Sciences, 2019, 35(9): 979-985. DOI:10.2116/analsci.19P127.
- [37] SILVA L R, RODRIGUES J G, DE LS VASCONCELLOS M, et al. Portable and simple electroanalytical procedure for simultaneous detection of dipyrone and norfloxacin with disposable commercial electrodes in water and organic fertilizers[J]. Ionics, 2022, 28(10): 4833-4841. DOI:10.1007/s11581-022-04689-y.