DOI:10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80435

纳米材料修饰电化学传感器检测四环素的研究进展

王晨宇[1] 李肖然[1] 全 珂[1] 刘 妙[1] 王建辉[1] 陈启杰[2] 张 博[1]

（1. 长沙理工大学食品与生物工程学院，湖南 长沙 410114；2. 长沙理工大学化学化工学院，湖南 长沙 410114）

摘要：四环素是一种典型的广谱抗生素，在食品、药品等领域有着广泛的应用。但不恰当使用四环素会对人体健康和环境安全造成危害。因此，针对四环素的残留，开发灵敏、可靠、快速的检测方法十分必要。近年来，基于纳米材料修饰的电化学传感器因其灵敏度高、响应速度快等优势，已被成功用于食品和环境样品的四环素残留检测。该综述通过对比不同纳米材料修饰的四环素电化学传感器，旨在为四环素的痕量分析及开发高效的检测技术提供参考，同时也归纳了四环素电化学传感器目前尚存在的一些问题，并对其发展前景进行了展望。

关键词：四环素；电化学检测；纳米材料；电化学传感器

Study on the detection of tetracycline by electrochemical sensors modified with nanomaterials

WANG Chenyu[1] *LI Xiaoran*[1] *QUAN Ke*[1] *LIU Miao*[1] *WANG Jianhui*[1] *CHEN Qijie*[2] *ZHANG Bo*[1]

（1. *School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan* 410114, *China*; 2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan* 410114, *China*）

Abstract: Tetracycline (TC) is a typical broad-spectrum antibiotic with extensive applications in fields such as food and medicine. However, its improper use can pose a threat to human health and environmental safety. Therefore, detecting the residue of tetracycline is very important. In recent years, electrochemical sensors modified with nanomaterials have been successfully applied for the detection of tetracycline residues in food and environmental samples due to their high sensitivity and fast response. This review compares the electrochemical sensors modified with different nanomaterials for tetracycline detection, aiming to provide a reference for trace analysis of tetracycline and the development of more efficient detection technology. At the same time, this review also summarizes the existing problems of tetracycline-detecting electrochemical sensors and the prospects for their development.

Keywords: tetracycline; electrochemical detection; nanomaterials; electrochemical sensors

自20世纪40年代抗生素首次被引入医学界以来，抗生素在世界各地的畜牧业和医疗保健行业都得到了广泛应用[1−3]。其中，四环素（tetracycline，TC）作为一种重要的广谱抗生素，因其具有良好的抗菌效果，已用于养殖、医药和食品领域[4−5]。然而，TC的过度使用，不仅会对人体健康产生危害，如肝脏损伤、胃肠道紊乱等，还产生耐药菌株，使治疗效果显著下降[6−7]。为了规范TC的使用，中国《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》（GB 31650—2019）中针对TC在不同动物组织中的最大残留限量制定了一系列规定，例如在牛、羊肉的肌肉组织中最大残留量为200 μg/kg；猪、羊肝中的最大残留量为600 μg/kg；牛、羊肾中的最大残留量为1 200 μg/kg；鸡蛋中的最大残留量为400 μg/kg以及牛奶中的最大残留量为100 μg/kg等。

当前，针对TC的检测方法主要集中在高效液相色谱法（HPLC）[8]、液相色谱串联质谱法（LCMS）[9]、毛细管电

基金项目：湖南省自然科学基金（编号：2023JJ40020）；国家自然科学基金（编号：32302222，32001782）；长沙理工大学研究生科研创新项目（编号：CLKYCX24099）

通信作者：张博（1989—），男，长沙理工大学讲师，博士。E-mail：zhangbo0083@126.com

收稿日期：2024-05-10 **改回日期：**2024-10-27

泳(CE)[10]和酶联免疫吸附试验(ELISA)[11]。虽然上述方法能获得满意的检测效果,但开发高灵敏度、高选择性和高精确度的新型检测方法仍然是十分必要的。电化学传感器作为一种新型的检测技术,具有速度快、灵敏度高、成本低等优势,其检测过程由感应系统和转换系统共同完成,待测物质首先与感应元件表面修饰的特定纳米材料发生反应;产生的化学信号随即被感应元件捕捉,并传递至转换系统即换能器中;之后通过输出的电信号与待测物浓度间建立线性关系,实现对待测物的定性、定量检测,如图1所示。由于转换系统输出信号的多样性,可将电化学传感器细分为电流型传感器、电位型传感器以及电导型传感器。其中,电流型传感器测试方法多样,包括循环伏安法(cyclic voltammetry,CV)、差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry,DPV)、方波脉冲伏安法(square wave voltammetry,SWV)和计时电流法(chronoamperometry,CA)等,已成为当前研究最广泛的一类电化学传感器。

随着科学技术的不断发展,纳米材料所具有的独特物化性质(催化活性高、比表面积大、吸附能力强)相较于传统材料具有不可比拟的优势,在电化学传感界面的构建方面显现出了潜在的应用价值。当前,金属基纳米材料、碳基纳米材料、金属有机框架材料和分子印迹聚合物等多种性能独特的纳米材料逐渐地被引入到电化学传感器中。文章拟总结纳米复合材料修饰电化学传感器在TC检测方面的研究进展,为纳米复合材料修饰电化学传感器在食品安全检测中的应用提供依据。

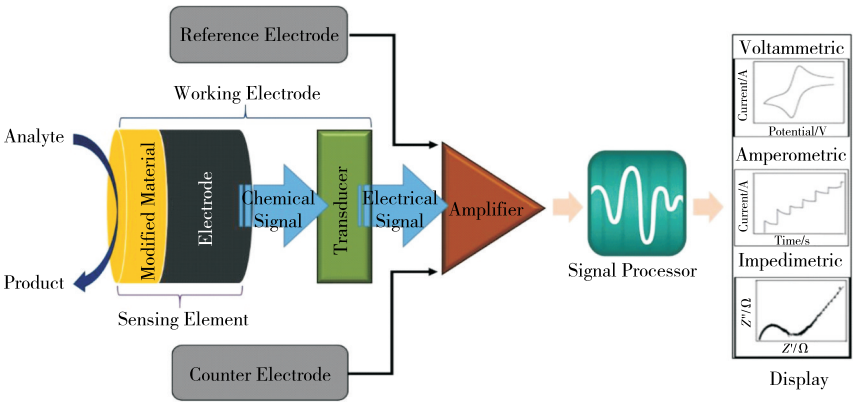


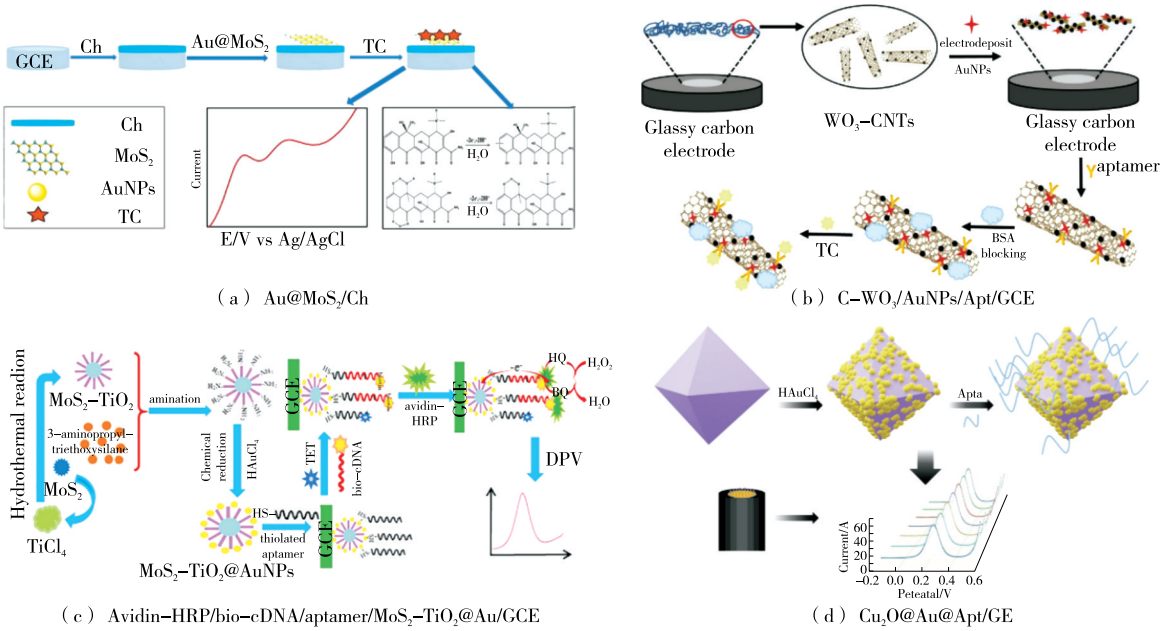
图1　电化学传感器的工作原理[12]

Figure 1　Working principle of electrochemical sensor

1　金属及金属氧化物纳米复合材料

金属纳米材料因其具有高比表面积、高导电性和易于表面功能化的特性,已在电极界面的修饰过程中展示出了良好的电化学传感性能[13]。其中,贵金属纳米材料,如常见的金(Au)、铂(Pt)和银(Ag)纳米材料,由于其优异的界面效应和小尺寸效应而备受关注。然而,为了进一步提高贵金属纳米材料的性能,扩大其应用范围,通常对贵金属纳米材料进行功能化复合。目前,贵金属纳米材料虽具有优异的导电性,但其在电极表面修饰过程中容易聚集成团,不利于活性部位的暴露,因此可利用具有高比表面积的纳米材料作为贵金属纳米材料的负载基质,这样不仅解决了贵金属纳米材料容易聚集成团的不足,还可以利用贵金属纳米材料与其他纳米材料之间的协同效应有效提高电化学传感器的性能。Guo等[14]采用热解前驱体的方法在石墨相氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)表面原位合成了分散性良好的金纳米粒子(AuNPs),制备出了$Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$纳米复合物。该研究通过将AuNPs与$g\text{-}C_3N_4$复合,有效防止了AuNPs在反应过程中团聚和脱落现象的发生,与此同时,AuNPs可与$g\text{-}C_3N_4$形成异质结构解决了原始$g\text{-}C_3N_4$催化活性较差的缺点。经在玻碳电极(glassy carbon electrode,GCE)表面修饰后,构筑的工作电极展现出了良好的分析性能,在TC浓度为0.1~20.0,20.0~200.0 μmol/L范围内与电流响应值呈良好的线性关系,计算得出的检出限为0.03 μmol/L。同时,制备的传感器也表现出了较高的稳定性和良好的选择性,并在实际药物的测定中,显示出了极佳的精密度和准确度。Dong等[15]采用超声化学方法合成了金纳米粒子修饰二硫化钼/壳聚糖($Au@MoS_2/Ch$)纳米复合材料,如图2(a)所示。试验结果证明,相较于未经修饰的GCE,$Au@MoS_2/Ch$复合材料修饰的GCE对TC具有较强的电催化作用,呈现出更高的电流响应值,这是由于Au NPs负载到具有高比面积的MoS_2材料上可以暴露更多的活性位点,从而显著提高了该复合材料的电化学活性面积(electrochemical active surface area,ECSA),同时壳聚糖所具有的良好附着力及大量的结合位点,有效解决了$Au@MoS_2$纳米复合材料与电极表面结合差的问题。因此,针对TC在电化学催化时出现的两个氧化峰,所制备的传感器分别在

1~1 000，5~1 100 μmol/L 的线性范围内表现出了良好的检测性能，检出限为 0.41 μmol/L。上述研究均证实，将贵金属纳米粒子与具有高比表面积的纳米材料复合可以显著提高修饰材料的比表面积和电催化活性，为开发出具有良好检出限、检出范围的 TC 电化学传感器作出了贡献。



（a）Au@MoS_2/Ch　（b）C–WO_3/AuNPs/Apt/GCE

（c）Avidin–HRP/bio–cDNA/aptamer/MoS_2–TiO_2@Au/GCE　（d）Cu_2O@Au@Apt/GE

图 2　不同金属及金属氧化物纳米复合材料修饰的电化学传感器[15－18]

Figure 2　Electrochemical sensors modified with different metal and metal oxide nanocomposites

金属氧化物因其制备成本低、催化性能佳的特点而被广泛选用为构建 TC 电化学传感器的理想材料。然而，单一金属氧化物的导电性能较差，限制了其在催化方面的应用。为了克服这一问题，常见的方法是将金属氧化物与导电材料（如碳基纳米材料或贵金属纳米材料等）结合制备复合材料，以优化材料的催化性能和导电性能。如图 2(b)所示，Song 等[16]通过水热反应预先制备了三氧化钨（WO_3）修饰碳纳米管（CNTs）复合材料（C-WO_3），并将其固定在 GCE 表面，之后在修饰电极表面电沉积一层 Au NPs 从而构建了一种新型的 TC 电化学传感器。WO_3 具有较大的比表面积和丰富的活性位点，其纳米级尺寸和高度分散的特征使得催化反应中的反应物能够更好地与催化剂接触，从而提高反应活性。该研究将 WO_3 与 CNTs 复合可以进一步提高材料的电子转移速率，同时由于 WO_3 嵌入 CNTs 中，这也保证了电极材料的稳定性。之后，引入的 Au NPs 不仅可与 C-WO_3 产生协同作用，放大电化学传感信号，还可以通过形成的金硫键（Au—S）的方式固定后修饰材料。此外，为优化传感器的检测条件，又引入了 Box-Benhnken（BBD）中心组合设计方案。基于上述策略，制备出的传感器实现了对 TC 较宽浓度范围（0.1~100.0 nmol/L）的检测，并在食品样品和水样测定中显示出良好的实际应用潜力。Sebastian 等[19]采用水热法合成了银掺杂铁酸锌纳米颗粒（Ag-$ZnFe_2O_4$，AgZFO），之后与壳聚糖功能化的碳纳米纤维（CHIT-CNF）在超声波作用下分散，形成 AgZFO/CHIT-CNF 复合材料。$ZnFe_2O_4$ 作为一种二元金属氧化物（bimetallic oxides，BMOs），由于其具有单个金属离子的不同氧化态，BMOs 能够促进电化学氧化还原反应。此外，高导电性银纳米粒子的引入可以进一步提高电子转移速率，进而提升传感器的灵敏度，并且 CHIT-CNF 拥有的高比表面积能提供更多的活性位点，进一步增强了传感器的电催化活性。于此，上述复合材料修饰的 TC 电化学传感器呈现出了灵敏度高、催化活性强、稳定性好的特点，其线性响应范围为 0.2~53.2 μmol/L，检出限为 1 nmol/L，并且成功用于多种实际样品（鸡饲料、虾、牛奶、土壤和废水）的 TC 残留测定。同样，一种新型的二硫化钼/铁酸铋/磷酸银（MoS_2/$BiFeO_3$/Ag_3PO_4）花状三元纳米复合材料被首次开发用作电极改性剂，并用于构建电化学传感器。归因于 $BiFeO_3$ 的高电子传递能力、Ag_3PO_4 的高电化学催化活性以及 MoS_2 的高比表面积，该传感器对 TC 具有较好的特异性检测，检出限可达皮摩尔水平（4.57 pmol/L），并且所制备的传感器在实际样品的测定中得到了满意的加标回收率（97.58%~99.42%）[20]。上述由金属及金属氧化物纳米复合材料构筑的电极表面具有丰富的活性位点，有利于在其表面修饰生物活性分子（如酶、抗体、微生物、适配体等）从而在保证传感器灵敏度的同时提高对目标物的靶向识别性。Tang 等[17]利用

二硫化钼－二氧化钛复合金纳米粒子(MoS_2-TiO_2@Au)三元复合材料结合酶信号放大技术,构建了检测TC的电化学适配体传感器,如图2(c)所示。该传感器利用复合材料所具有的高比表面积和快速电子转移的优点,以及亲和素标记的辣根过氧化物酶(avidin-horseradish peroxidase,avidin-HRP)催化对苯二酚和过氧化氢(HQ+H_2O_2)体系产生的电化学信号放大效应,实现了对TC的高灵敏测定,检出限可达0.05 nmol/L,并在牛奶的实际样品中实现了TC的高效测定。Wei等[18]通过在金电极(gold electrode,GE)表面修饰具有高比表面积的氧化亚铜复合金纳米粒子(Cu_2O@Au)和四环素适配体(Apt),构建出了可高效检测TC的电化学适配体传感器,如图2(d)所示。通过差分脉冲伏安法(DPV)分析,所构筑的传感器在1~1×10^6 nmol/L浓度范围内与电流值呈现良好的线性响应,检出限为0.16 nmol/L。与此同时,对于一些共存的干扰物质(卡那霉素、氨苄西林、氯霉素、*L*-丙氨酸、*D*-苯丙氨酸),该传感器也表现出了良好的选择性以及抗干扰性能。上述各种传感器的检测性能如表1所示。

表1　不同金属及金属氧化物纳米复合材料修饰的电化学传感器检测四环素的性能比较

Table 1　Comparison of the performance of electrochemical sensors modified with different metal and metal oxide nanocomposites for tetracycline detection

电极修饰方式	检测范围/(μmol·L^{-1})	检出限/(μmol·L^{-1})	回收率/%	检测样本
Au-g-C_3N_4/GCE[14]	0.1~20.0 20~200	0.03	99.50~102.07	药片
Au@MoS_2/Ch/GCE[15]	1~1 000 5~1 100	0.41	97.39~102.50	药片、牛奶
C-WO_3/AuNPs/Apt/GCE[16]	1.0×10^{-4}~0.1	4.8×10^{-5}	91.3~114.4	自来水、池水、河水、牛奶、蜂蜜、黑茶
AgZFO/CHIT-CNF/SPCE[19]	0.2~53.2	1×10^{-3}	96.2~101.2	鸡饲料、虾、牛奶、土壤和废水
MoS_2/$BiFeO_3$/Ag_3PO_4/GCE[20]	1×10^{-5}~9×10^{-5}	4.57×10^{-6}	97.58~99.42	牛奶
Avidin-HRP/bio-cDNA/aptamer/MoS_2-TiO_2@Au/GCE[17]	1.5×10^{-4}~6.0	5×10^{-5}	90~97	牛奶
Cu_2O@Au@Apt/GE[18]	1×10^{-3}~1×10^3	1.6×10^{-4}	91.02~127.96	牛奶

2　碳基及其纳米复合材料

碳基纳米材料以其结构多样、比表面积大、可调控性强、热稳定性好、机械强度高等优点,已在多学科领域发挥了重要作用[21]。同时,由于其导电性高、生物相容性好、易于大规模生产等,在构建电化学传感器中呈现出巨大的潜力。为了进一步提升传感性能,开发出更高效的电化学传感器,通常会将碳基纳米材料进行功能化修饰。目前,具有优异物化特性的石墨烯(graphene,GR)、碳纳米管(carbon nanotubes,CNTs)及其他碳基材料已在电化学传感领域扮演着重要角色。

2.1　石墨烯

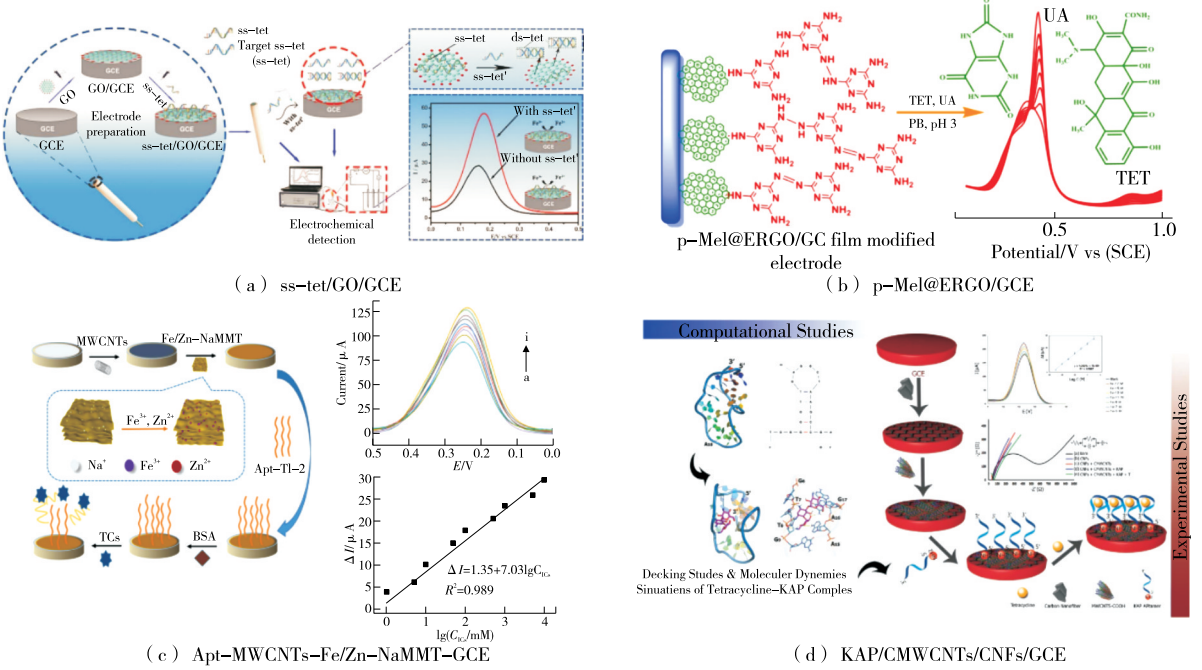
石墨烯是由碳原子以sp^2杂化轨道组成的单层二维碳纳米材料,具有超大的比表面积、丰富的活性位点和良好的化学稳定性[22]。但片层间存在的范德华力,极易使石墨烯产生团聚现象,极大地限制了其进一步的应用。为此,需对石墨烯进行功能化改性处理。目前,经石墨烯改性制得的石墨烯衍生物主要包括氧化石墨烯(graphene oxide,GO)和还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide,rGO)。

GO一般是石墨经化学方法强氧化后再剥离得到的[23]。相较于GR,GO表面含有羟基、环氧基、羧基、苯环、内酯基及醌基等多种功能团。其中亲水性的极性含氧基团不仅使GO在溶剂特别是水中呈现良好的分散性,而且使GO能稳定地分散在不同的基质上,解决了石墨烯易团聚、电化学活性位点少等缺点。Wong等[24]利用GO和羧基化多壁碳纳米管(MWCNT-COOH)的复合材料修饰碳糊电极(CPE)构建了检测TC的电化学传感器。该复合材料结合了GO和MWCNT-COOH各自的优异物化特性(如高导电性和高比表面积),产生了良好的协同效应,使构筑的传感器具备了灵敏度高、催化活性强、稳定性好的优势,不仅在20~310 μmol/L的浓度范围内实现了TC的线性检测,还在河水、人体尿液、药品等实际样品的检测中获得了良好的测定结果。通过对比高效液相色谱检测数据,其结果无显著性差异,证实了该传感器的可靠性与实际应用性。Xing等[25]预先将GO滴涂在GCE表面,制备出GO/GCE电极,之后对待测样品中的TC进行预处理,将其抗性基因解绕成两条互补的单链DNA,再通过GO与核苷酸碱基之间的π—π相互作用,将预处理后得到的四环素单链抗性基因(single-stranded tetracycline resistance genes,ss-tet)固定在GO/GCE上。当待测液存在与ss-tet互补的单链抗性基因时,二者会共价结合成双

链抗性基因(double-stranded tetracycline resistance genes, ds-tet)并从电极表面脱落形成电化学信号的改变。基于该机制[见图3(a)],所制备的电化学传感器对TC实现了较好的特异性检测,检出限可达50 pmol/L,并成功实现对水样中TC残留的检测,回收率为95.14%~104.02%。尽管基于GO构筑的TC电化学传感器已表现出良好的检测性能,但GO仍存在稳定性和导电率较差的问题。基于对GO含氧官能团的调控与还原,得到的rGO具有高导电率和大比表面积的特性,不仅保留了GO所具有的丰富结合位点,而且在电化学活性和稳定性方面也都优于GO。Kesavan等[26]通过电化学方法制备了聚三聚氰胺/电化学还原氧化石墨烯(p-Mel@ERGO)复合材料修饰的电极并用于TC残留的检测,如图3(b)所示。结果表明,与p-Mel/GCE相比,p-Mel@ERGO/GCE检测四环素时呈现的电流响应值约提高了5倍,并且具有更低的氧化还原电位。这是由于ERGO和p-Mel之间产生的协同效应所致,一方面,引入的p-Mel可以防止ERGO层的团聚;另一方面,ERGO的含氧官能团为p-Mel的聚合提供了更多的活性位点[29]。通过上述方法构建的传感器针对TC的测定表现出了较宽的线性响应范围(5~225 μmol/L)和较低的检出限(2.2 μmol/L)。与此同时,为了评价该传感器的选择性以及抗干扰性,添加了50倍浓度的干扰物(尿素),结果显示添加前后测定的电流值无明显差异,证实所开发的传感器具有潜在的实际应用价值。

2.2　碳纳米管

碳纳米管是一种一维纳米材料,可以视为单层石墨烯卷曲而成的纳米结构,按照其层数可分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)。由于CNTs具有的高比表面积、快速电子转移速率和良好生物相容性,基于CNTs修饰的电化学传感器被广泛用于食品安全检测领域,并且CNTs易于表面功能化的特性为功能化复合其他纳米材料提供了便利条件,也为开发新型、高效的电化学传感器提供了广阔空间[30−31]。Benvidi等[32]利用MWCNTs和聚谷氨酸(PGA)作为固定四环素适配体的平台,开发了一种可高效检测TC的电化学适配体传感器。在DPV分析下,所构建传感器的线性范围为1×10^{-4}~1×10^{6} pmol/L,检出限低至3.7×10^{-5} pmol/L,并成功用于了蜂蜜和药片实际样品的TC检测,同时该传感器在稳定性和可重复性的试验中表现良好。为了进一步提升其性能,CNTs通常会与其他纳米材料,特别是拥有高导电性的纳米材料复合使用来提高TC检测的灵敏度。Bai等[27]将MWCNTs和铁、锌掺杂的钠基蒙脱土(Fe/Zn-NaMMT)材料复合并负载于GCE表面,制备出一种可检测TC的新型电化学适配体传感器。如图3(c)所示,构筑的Apt-MWCNTs-Fe/Zn-NaMMT-GCE电极对TC具有良好的电化学响应,这一优势是由于两种材料(MWCNTs和Fe/Zn-NaMMT)都具有高导电性,并且MWCNTs的高比表面积以及Fe/Zn-



(a) ss-tet/GO/GCE　(b) p-Mel@ERGO/GCE

(c) Apt-MWCNTs-Fe/Zn-NaMMT-GCE　(d) KAP/CMWCNTs/CNFs/GCE

图3　不同碳基及其纳米复合材料修饰的电化学传感器[25−28]

Figure 3　Electrochemical sensors modified by different carbon based and its nanocomposite materials

NaMMT对靶标分子的良好吸附能力之间可以产生协同效应,从而实现了对电化学信号的双重增敏放大作用。同时基于Apt与TC的特异性结合,可以进一步提高传感器的抗干扰性。结果表明,在分析牛奶样本时,制备的传感器在TC浓度为1~10 000 nmol/L时表现出良好的线性关系。尽管MWCNTs具有高比表面积和高孔隙度以及优异的导电性,但MWCNTs之间存在范德华力而容易聚集,且在水中的分散性较差。因此,MWCNTs的性能可以通过对其表面改性来进一步提升。一种常见的方法是在MWCNTs表面引入官能团,如羧基、醇羟基或季铵盐,这些官能团能有效改善MWCNTs的热稳定性和亲水性。Naseri等[28]构建了一种由碳纳米纤维(Carbon nanofibers,CNFs)和羧基化多壁碳纳米管(COOH-MWCHTs)纳米复合材料修饰的电化学适配体传感器,如图3(d)。该研究基于分子对接和分子动力学模拟技术得到四环素的最亲和适配体——卡那霉素适配体(KAP),并将KAP通过NH_2-COOH相互作用固定在CMWCNTs/CNFs/GCE电极表面。KAP与TC的结合会阻止氧化还原探针($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$)接近电极表面,从而增加了电子转移阻力并使氧化还原电流值发生变化。在上述策略下,该传感器可实现TC的高灵敏度、高选择性检测,检出限可达2.28 amol/L。

2.3 其他碳基材料

除GR和CNTs外,碳量子点(carbon quantum dots,CQDs)和生物质炭等其他碳基材料也被广泛应用于TC电化学传感器的开发。例如,John等[33]采用水热法制备了以芸香叶为碳源的氮掺杂碳量子点(N-CQDs),并将其修饰在GCE表面,用于检测TC残留。该研究的优势在于使用绿色环保的水热法,相比较于传统方法,该方法不但避免了产生有害物质,而且成本较低。此外,N-CQDs的修饰增大了电极表面的电化学活性面积(ECSA),进一步加快了电子转移速率。因此,该传感器可在TC低浓度水平(0~30 nmol/L)下获得良好的线性响应,检出限为0.28 nmol/L,同时成功应用于水样分析并获得了满意的回收率(98.10%~101.50%)。Chou等[34]以废弃花生壳(peanut shells,PS)为原料制备出一种新型类石墨烯生物质炭纳米材料,并构建了一种可快速检测水中TC含量的电化学传感器。基于PS生物质炭的高比表面积和高导电性,所制备的传感器可在0.1~1.0×10^{11} fmol/L线性范围内检测TC,即使在100倍浓度干扰物质(尿素、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-、HCO_3^-、CO_3^{2-}、SO_4^{2-})的存在下,仍表现出良好的选择性和抗干扰性。上述碳基材料以生物质原料为前体,其成本相对较低、而且合成方法绿色环保,为开发成本低廉且绿色环保的电化学传感器提供了保障。上述各类碳基纳米复合材料修饰电化学传感器的性能比较如表2所示。

表2　不同碳基及其纳米复合材料修饰的电化学传感器性能比较

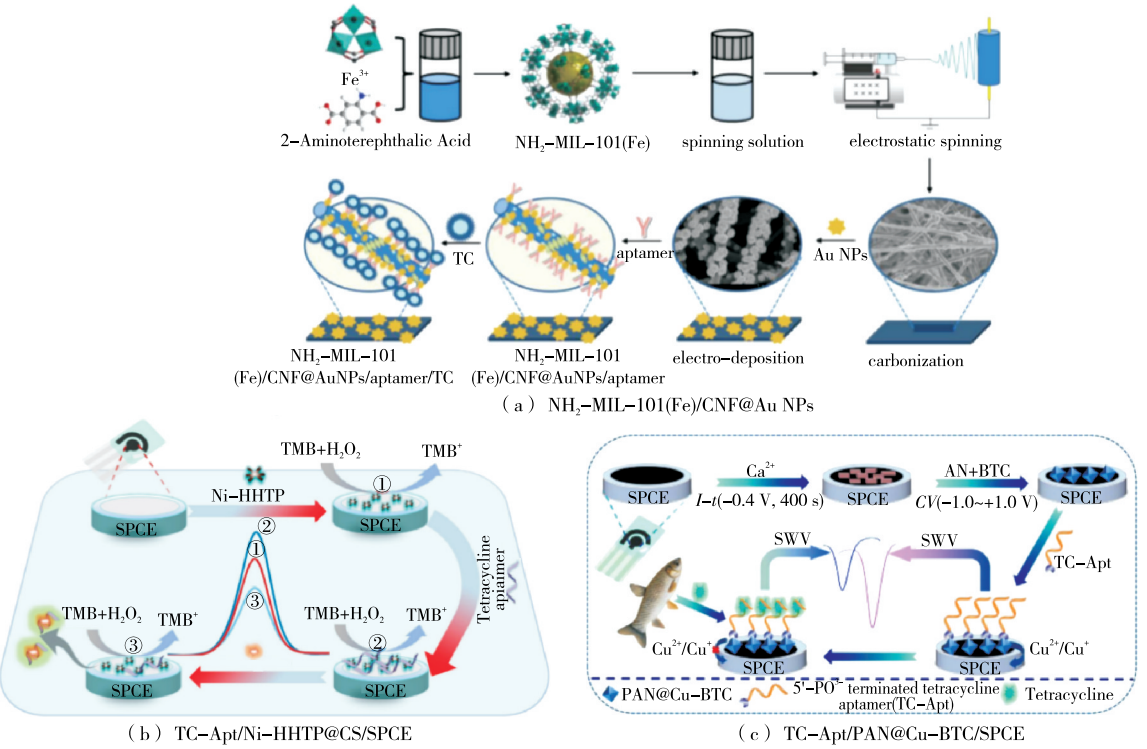
Table 2　Comparison of the performance of electrochemical sensors modified with different carbon based and its nanocomposite materials for tetracycline detection

电极修饰方式	检测范围/(μmol·L^{-1})	检出限/(μmol·L^{-1})	回收率/%	检测样本
MWCNT-COOH/GO/CPE[24]	20~310	0.36	92.0~106.0	河水、人体尿液、药品
ss-tet/GO/GCE[25]	5×10^{-5}~1×10^{-3}	5×10^{-5}	95.14~104.02	水
p-Mel@ERGO/GCE[26]	5~225	2.2	99.0~99.6	人体尿液
anti-TET/PGA/MWCNTs/GCE[32]	1×10^{-10}~1	3.7×10^{-11}	94~95	蜂蜜、药片
Apt-MWCNTs-Fe/Zn-NaMMT-GCE[27]	1×10^{-3}~10	4.6×10^{-4}	98.26~104.15	牛奶
KAP/CMWCNTs/CNFs/GCE[28]	1×10^{-11}~10	2.28×10^{-12}	96.45~104.18	牛奶
N-CQDs/GCE[33]	0~0.03	2.8×10^{-4}	98.10~101.50	河水、自来水
PS@GCE[34]	1×10^{-10}~100	3.6×10^{-12}	84.3~98.2	自来水、淡水、地下水

3　金属有机框架(MOFs)及其纳米复合材料

金属有机框架(metalorganic frameworks,MOFs)是由金属离子(团簇)与有机配体通过配位键自组装而成的新型多孔材料。MOFs具有多样的拓扑结构、可调的孔径范围以及较大的比表面积,是构建电化学传感器的理想材料[35]。Narasimhappa等[36]以1,4-萘二甲酸和氯化锆为原料,通过水热法合成了萘取代锆基金属有机骨架纳米晶体(UiO-66-NDC),并用于构筑检测TC的电化学传感器。该传感器对TC的检测呈现出良好的结果,这归因于UiO-66-NDC所具有的大量配位不饱和位点,促进了电子转移,提高了其电催化活性。在线性响应范围0~100 μmol/L,计算得出的检出限为0.07 μmol/L。同时,该传感器所具备的优异选择性也在实际样品的测定过程中表现出了良好的抗基质干扰能力。然而,单一的MOFs材料因其电子传递能力较弱,在水介质中的稳定性较差,从

而限制了其在电化学传感领域的应用[37]。因此，为了进一步拓展MOFs材料的应用，常将MOFs与其他材料复合使用[38−39]。Song等[40]开发了一种基于氨基功能化金属有机框架[NH_2-MIL-101(Fe)]、碳纳米纤维(CNF)、Au NPs三元复合材料的电化学适配体传感器，如图4(a)所示。所制备的传感器利用NH_2-MIL-101(Fe)对TC的优秀吸附能力以及CNF和Au NPs能够促进电子传递的性质，放大了四环素与适配体结合时产生的电化学信号变化，从而显著提高传感器的检测性能。此外，还采用BBD中心组合策略优化了试验条件，大大降低了试验误差。在最优检测条件下，该电化学传感器呈现出良好的重复性和稳定性，精确实现了0.1~1.0×10^5 nmol/L线性范围内的TC测定。虽然上述将具有高导电性的纳米材料引入MOFs的方法可以有效提高传感器的灵敏度，但MOFs纳米材料修饰的电极表面仍存在稳定性差的问题，为此将具有良好生物相容性的生物分子与MOFs结合，可进一步提高电化学传感器的性能。Gao等[41]以Ni^{2+}为金属离子，2,3,6,7,10,11-六羟基三苯(HHTP)为有机配体，通过简单的水热法合成了棒状Ni-HHTP纳米材料，并将其与壳聚糖(chitosan,CS)纳米材料超声分散滴涂在丝网印刷电极(SPCE)表面，制得Ni-HHTP@CS/SPCE电极[见图4(b)]。镍元素是一种重要的生物元素，是许多天然蛋白质和酶活性中心的重要组成部分[43]。研究证明，Ni-HHTP拥有类似过氧化物酶的性质，可以催化3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)产生强电化学信号，并且当四环素适配体通过π—π堆积作用非共价吸附在Ni-HHTP表面时，可以有效提升Ni-HHTP的纳米酶活性。当靶标分子(TC)存在时，会与适配体结合并发生构象变化，使Ni-HHTP表面的适配体发生脱附，导致Ni-HHTP的纳米酶活性降低，从而引起电化学信号的下降。基于上述原理可实现TC靶标分子的定量检测，构建的传感器在TC浓度为0.01~1 000 nmol/L时呈现良好的线性响应，检出限低至1.9 pmol/L。Zhan等[42]采用两步电化学方法在丝网印刷电极表面直接制备了聚氨酸修饰铜-1,3,5-苯三羧酸(PAN@Cu-BTC)纳米复合材料，随后将TC适配体自组装到电极表面，构建了一种新型的TC电化学适配体传感器，如图4(c)所示。通过TC适配体5'端PO_4^{3-}基团与Cu-BTC的Cu^{2+}之间的结合，适配体无需任何交联剂就可以很容易地固定在电极表面，从而大大降低了电化学适配体传感器的制作时间和成本。此外，由于PAN具有高导电性，对Cu-BTC中Cu^{2+}/Cu^+的电子转移具有促进作用，使构筑的复合材料具有了高电子迁移率，进一步提高了传感器的电化学催化活性。结果表明，制备的传感器具有良好的重复性、稳定性和选择性，且拥有皮摩尔水平的检出限(0.32 pmol/L)。上述电化学传感器的性能比较见表3。



(a) NH_2−MIL−101(Fe)/CNF@Au NPs

(b) TC−Apt/Ni−HHTP@CS/SPCE　　(c) TC−Apt/PAN@Cu−BTC/SPCE

图4　不同金属有机框架及其纳米复合材料修饰的电化学传感器[40-42]

Figure 4　Electrochemical sensors modified by different metal-organic frameworks and its nanocomposites materials

表3　不同金属有机框架及其纳米复合材料修饰的电化学传感器性能比较

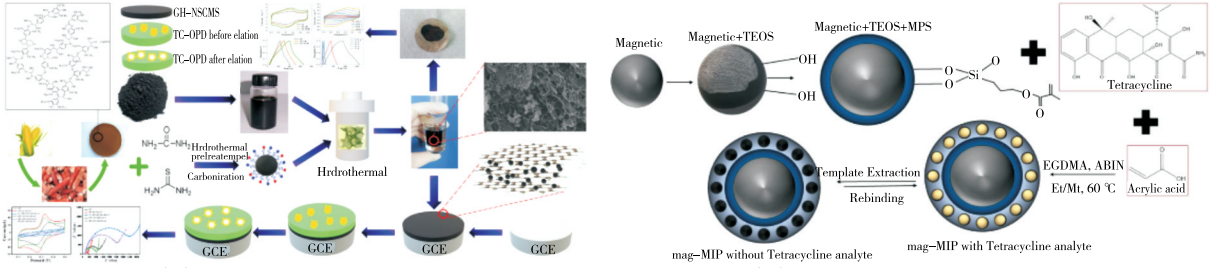
Table 3　Comparison of the performance of electrochemical sensors modified with different metal-organic frameworks and its nanocomposites materials for tetracycline detection

电极修饰方式	检测范围/(μmol·L^{-1})	检出限/(μmol·L^{-1})	回收率/%	检测样本
UiO-66-NDC/MCPE[36]	0~100	0.07	86.5~94.0	自来水、废水
NH_2-MIL-101(Fe)/CNF@Au NPs[40]	1×10^{-4}~100	1×10^{-5}	89.7~102.8	自来水、湖泊水
TC-Apt/Ni-HHTP@CS/SPCE[41]	1×10^{-5}~1	1.9×10^{-6}	94.0~108.0	草鱼、牛奶
TC-Apt/PAN@Cu-BTC/SPCE[43]	1×10^{-5}~1	3.2×10^{-7}	90.0~102.0	带鱼

4　分子印迹聚合物及其纳米复合材料

分子印迹技术(molecularly imprinting technology, MIT)作为一种可以选择性捕获目标分析物的有效方法在20世纪80年代以来迅速兴起[44]。分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)是将模板分子与功能单体通过共价键或非共价键结合,并添加交联剂、引发剂聚合而成的,再通过物理或化学手段将模板分子洗脱,形成与目标物形状和大小互补的印迹空腔[45-46]。同"锁匙"结构一样,制备的MIPs可特异性识别目标物。然而,多数的MIPs通常需要引入具有信号增敏放大作用的纳米材料(金属纳米材料、碳基纳米材料等)来提高其电传感分析性能[47]。Devkota等[48]开发了一种基于Au NPs信号增敏的高灵敏分子印迹TC传感器,其制备过程是先以TC为模板分子,吡咯为功能性单体,通过电聚合方法在电极表面聚合了TC分子印迹聚合物,随后施加电位使模板分子经静电作用而脱附,最后在修饰电极表面电沉积一层Au NPs。该传感器通过吸附不同浓度的TC,会得到不同的电流响应值,从而对TC实现了检测。在最优条件下,所制备的电化学传感器在TC浓度为1~20 μmol/L范围内呈线性响应,检出限为0.65 μmol/L。Chen等[49]预先通过超声化学和水热方法制备了离子液体(ionic liquid, IL)修饰rGO-MWCNT纳米复合材料并滴涂在电极表面,随后以TC为模板分子,以双IL([AVIM]Br和[MVIm]Br)为功能单体,在四氧化三锰(Mn_3O_4)纳米颗粒表面制备了双功能单体分子印迹聚合物(DSMIP),再将DSMIP@Mn_3O_4分散液滴涂在IL@rGO-MWCNT/GCE表面,构建了一种新型的TC电化学分子印迹传感器。其中,DSMIP@Mn_3O_4材料为球状核壳结构,与单功能性单体分子印迹聚合物相比,拥有更多的印迹空腔,可以捕获更多的目标物,这直接提高了传感器的灵敏度与检测效率,同时由于IL@rGO-MWCNT复合材料优异的物化特性(高导电性和大比表面积),传感器实现了对土壤和湖水中TC的高灵敏度检测,检出限为5 nmol/L,线性范围为0.01~20 μmol/L。如图5(a)所示,Cui等[50]采用水热法制备了氮、硫共掺杂木质素基碳微球/石墨烯复合水凝胶(GH-NSCMS),并将其作为TC印迹电极的增敏材料。GH-NSCMS独特的"层中球"结构不仅保证了碳微球和石墨烯片之间的有效结合,还防止了石墨烯片层的团聚,从而获得良好的结构稳定性以及高导电性。因此,基于GH-NSCMS的高导电性和MIP的特异识别性之间的协同效应,该传感器具有线性范围宽(0.1~50 μmol/L)、检出限低(50 nmol/L)等优点,同时具有良好的选择性、重现性以及稳定性。Sulym等[52]报道了一种新型的TC电化学传感器,该传感器的构建是先通过物理吸附法制备聚二甲基硅氧烷修饰*L*-组氨酸功能化多壁碳纳米管复合物(*L*-His-MWCNTs@PDMS-5)并滴涂在电极表面,随后以TC为模板分子,四乙氧基硅烷(TEOS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为二元功能单体,通过溶胶—凝胶法在修饰电极表面制备了分子印迹聚合物。PDMS具有良好的生物相容性,与电极表面可以形成良好的连接;并且可通过疏水作用有效吸附目标分子,从而有效提高传感器的灵敏度。此外,*L*-His-MWCNTs的高比表面积也为MIPs的聚合提供了大量的活性位点。因此,在最佳测试条件下,TC的检出限为2.642 pmol/L,线性范围为10~100 pmol/L,并且通过对胶囊、人体血清、自来水样品的加标分析,获得了满意的回收率(98.92%~100.60%),上述结果验证了该传感器在实际样品检测中的适用性。然而,传统的分子印迹聚合物的制备以及对目标物的吸附分离过程往往需要用到离心和过滤等手段,耗时且操作繁琐复杂。通过将MIPs与磁性纳米粒子结合,得到的磁性分子印迹聚合物,可以使用外加磁场将其很容易地从样品中分离出来,而不需要使用离心、过滤等繁琐的手段,显著缩短了洗脱时间和样品的处理时间,并减少了有机溶剂的消耗。因此,一种新型的由磁性纳米粒子和MIPs复合材料修饰的电化学传感器被开发用于检测TC含量[51]。该研究首先对Fe_3O_4磁性纳米粒子依次使用四乙基硅酸盐(TEOS)和甲基丙烯酸三甲氧基硅丙酯(MPS)进行改性,得到Fe_3O_4@SiO_2—C═C纳米粒子,有效解决了Fe_3O_4磁性纳米粒子在空气中易氧化、易聚集的缺陷。随后在MIPs制备过程中加入Fe_3O_4@SiO_2—C═C纳米粒子,获得具有核壳结构的磁性分子印迹材料(mag-MIP),如图5(b)所示。mag-MIP不仅可以发挥靶向识别目标物的能力,而且磁性纳米粒子的加入还能有效提高传感器的

灵敏度以及稳定性。通过建立电流变化与TC浓度的关系，可知在0.5~40.0 μmol/L检测范围获得良好的线性响应，检出限为0.15 μmol/L。上述分子印迹电化学传感器的检测性能比较如表4所示。



（a） MIP-GH-NSCMS/GCE　　（b） Fe_3O_4@SiO_2—C═C—MIP/CPE

图5　不同分子印迹聚合物及其纳米复合材料修饰的电化学传感器[50-51]

Figure 5　Electrochemical sensors modified by different molecularly imprinted polymer and its nanocomposites materials

表4　不同分子印迹聚合物及其纳米复合材料修饰的电化学传感器性能比较

Table 4　Comparison of the performance of electrochemical sensors modified with different molecularly imprinted polymer and its nanocomposites materials for tetracycline detection

电极修饰方式	检测范围/(μmol·L^{-1})	检出限/(μmol·L^{-1})	回收率/%	检测样本
MIOPPy-AuNP/SPCE[48]	1~20	0.65	92.2~105.0	虾
DSMIP@Mn_3O_4/IL@rGO-MWCNT/GCE[49]	0.01~20	5×10^{-3}	98~105	土壤、湖水
MIP-GH-NSCMS/GCE[50]	0.1~50	0.05		
L-His-MWCNTs@PDMS-5/MIP/GCE[52]	1×10^{-5}~1×10^{-4}	2.642×10^{-6}	98.92~100.60	胶囊、人体血清、自来水
Fe_3O_4@SiO_2—C═C—MIP/CPE[51]	0.5~40	0.15	93~103	牛奶

5　展望

文章综述了基于金属及金属氧化物纳米复合材料、碳基纳米复合材料、金属有机框架纳米复合材料、分子印迹聚合物纳米复合材料检测四环素电化学传感器的发展和应用，系统比较了不同纳米材料构建检测四环素的电化学传感器性能。正是由于上述材料的优异性质，使得电化学传感器对四环素的检测具备了灵敏度高、选择性强、响应速度快等优点。虽然电化学传感器在过去的几年中已取得了显著发展，但它们在实际应用中仍面临许多挑战。为了进一步完善检测四环素的电化学传感器技术，需要在以下方面进行进一步探究：① 四环素传感器所获得的高灵敏度大多是通过使用一种或多种纳米材料复合来实现其敏化性能的。然而，对于一些制备过程复杂、难规模化生产的纳米材料，限制了电化学传感器的进一步应用。因此，研发高性能、易于规模化、批量化生产的纳米材料制备技术将是研制新型电化学传感器的一个方向。② 当前，多数开发的电化学传感器仅针对于一种目标物进行测定，开发新型电传感界面，实现多目标物同时检测的电化学传感器仍需不断探索。③ 为了实现现场快速检测需求，小型化、智能化、便携式设备的开发也是未来电化学传感器发展的另一方向。

参考文献

[1] ZHANG C, LAI C, ZENG G M, et al. Efficacy of carbonaceous nanocomposites for sorbing ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution[J]. Water Research, 2016, 95: 103-112.

[2] HUANG D L, WANG X, ZHANG C, et al. Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene oxide-coated biochar nanocomposites: influencing factors and mechanism[J]. Chemosphere, 2017, 186: 414-421.

[3] YANG W Q, LI J, YAO Z L, et al. A review on the alternatives to antibiotics and the treatment of antibiotic pollution: current development and future prospects[J]. Science of the Total Environment, 2024, 926: 171757.

[4] WANG S, YONG W, LIU J H, et al. Development of an indirect competitive assay-based aptasensor for highly sensitive detection of tetracycline residue in honey[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 57: 192-198.

[5] CONZUELO F, GAMELLA M, CAMPUZANO S, et al. Disposable amperometric magneto-immunosensor for direct detection of tetracyclines antibiotics residues in milk[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 737: 29-36.

[6] WU D N, DAI S T, FENG H D, et al. Persistence and potential risks of tetracyclines and their transformation products in two typical different animal manure composting treatments[J]. Environmental Pollution, 2024, 341: 122904.

[7] SCARIA J, ANUPAMA K V, NIDHEESH P V. Tetracyclines in

the environment: an overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management[J]. Science of the Total Environment, 2021, 771: 145291.

[8] YAO T, ZHANG H Y, FENG C L, et al. Continuous enrichment and trace analysis of tetracyclines in bovine milk using dual-functionalized aqueous biphasic system combined with high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Dairy Science, 2023, 106: 5 916-5 929.

[9] 刘子雄, 谢国丹, 谭贵良, 等. DES-UPLC-MS/MS法测定水产品中4种四环素药物残留[J]. 食品与机械, 2022, 38(2): 40-45.
LIU Z X, XIE G D, TAN G L, et al. Rapid determination of drug residues of four kinds of tetracyclines using DES-UPLC-MS/MS in aquatic products[J]. Food & Machinery, 2022, 38(2): 40-45.

[10] IBARRA I S, RODRIGUEZ J A, MIRANDA J M, et al. Magnetic solid phase extraction based on phenyl silica adsorbent for the determination of tetracyclines in milk samples by capillary electrophoresis[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1 218: 2 196-2 202.

[11] WANG G, ZHANG H C, LIU J, et al. A receptor-based chemiluminescence enzyme linked immunosorbent assay for determination of tetracyclines in milk[J]. Analytical Biochemistry, 2019, 564: 40-46.

[12] AMALI R K A, LIM H N, IBRAHIM I, et al. Significance of nanomaterials in electrochemical sensors for nitrate detection: a review[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2021, 31: e00135.

[13] CHEN A C, CHATTERJEE S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 5 425-5 438.

[14] GUO H, SU Y, SHEN Y L, et al. In situ decoration of Au nanoparticles on carbon nitride using a single-source precursor and its application for the detection of tetracycline[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536: 646-654.

[15] DONG W X, WEN H X, DU X Y, et al. Electrochemical sensing of tetracycline based on Au NPs@MoS_2/Ch hybrid structures[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 923: 116807.

[16] SONG J L, LIN X H, JIANG N, et al. Carbon-doped WO_3 electrochemical aptasensor based on Box-Behnken strategy for highly-sensitive detection of tetracycline[J]. Food Chemistry, 2022, 367: 130564.

[17] TANG Y F, LIU P P, XU J, et al. Electrochemical aptasensor based on a novel flower-like TiO_2 nanocomposite for the detection of tetracycline[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 258: 906-912.

[18] WEI X X, YIN M, ZHANG L, et al. Octahedral Cu_2O nanomaterials as electrochemical aptasensor for sensitive detection of tetracycline in milk[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2024, 304: 123361.

[19] SEBASTIAN N, YU W C, BALRAM D, et al. Ultrasensitive detection and photocatalytic degradation of polyketide drug tetracycline in environment and food samples using dual-functional Ag doped zinc ferrite embedded functionalized carbon nanofibers[J]. Chemosphere, 2024, 348: 140692.

[20] ABRAHAM T, MATHEW B. Silver phosphate based flower-like MoS_2/$BiFeO_3$ nanocomposite with enhanced activity for the detection of tetracycline[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 260: 124103.

[21] 李微, 杨光, 姜瑞婷, 等. 碳基材料应用的研究进展[J]. 黑龙江科学, 2024, 15(4): 37-40.
LI W, YANG G, JIANG R T, et al. Progress of applied research on carbon-based materials[J]. Heilongjiang Science, 2024, 15 (4): 37-40.

[22] GONG Q J, HAN H X, YANG H Y, et al. Sensitive electrochemical DNA sensor for the detection of HIV based on a polyaniline/graphene nanocomposite[J]. Journal of Materiomics, 2019, 5: 313-319.

[23] KUMAR N, VERMA S, KUMAR P, et al. Efficient one-pot two-step electrochemical synthesis of highly oxidized graphene oxide for enhanced energy and environmental applications: structure elucidation through DFT simulations[J]. Carbon, 2024, 218: 118722.

[24] WONG A, SCONTRI M, MATERON E M, et al. Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 757: 250-257.

[25] XING Y, ZHANG Y N, ZHU X L, et al. A highly selective and sensitive electrochemical sensor for tetracycline resistant genes detection based on the non-covalent interaction of graphene oxide and nucleobase[J]. Science of the Total Environment, 2024, 906: 167615.

[26] KESAVAN S, KUMAR D R, LEE Y R, et al. Determination of tetracycline in the presence of major interference in human urine samples using polymelamine/electrochemically reduced graphene oxide modified electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 241: 455-465.

[27] BAI M Y, YUE F L, ZHAI S X, et al. Screening of broad-spectrum aptamers to construct an electrochemical aptasensor for the sensitive detection of tetracycline antibiotic residues in milk[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2024, 398: 134765.

[28] NASERI M, NIAZI A, BAGHERZADEH K, et al. Modified electrochemical aptasensor for ultrasensitive detection of tetracycline: in silico and in vitro studies[J]. Food Chemistry, 2023, 421: 136195.

[29] SALAVAGIONE H J, MARTINEZ G, ELLIS G. Recent advances in the covalent modification of graphene with polymers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32: 1 771-1 789.

[30] 王坤, 李忠海 . 碳纳米管改性及其在食品检测中的应用进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(3): 217-221.
WANG K, LI Z H. Progress on modification of carbon nanotubes and applications in food detection[J]. Food & Machinery, 2016, 32(3): 217-221.

[31] LI J F, LEE E C. Functionalized multi-wall carbon nanotubes as an efficient additive for electrochemical DNA sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 239: 652-659.

[32] BENVIDI A, YAZDANPARAST S, REZAEINASAB M, et al. Designing and fabrication of a novel sensitive electrochemical aptasensor based on poly(*L*-glutamic acid)/MWCNTs modified glassy carbon electrode for determination of tetracycline[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 808: 311-320.

[33] JOHN B K, JOHN N, KORAH B K, et al. Nitrogen-doped carbon quantum dots as a highly selective fluorescent and electrochemical sensor for tetracycline[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 432: 114060.

[34] CHOU C M, DAI Y D, YUAN C, et al. Preparation of an electrochemical sensor utilizing graphene-like biochar for the detection of tetracycline[J]. Environmental Research, 2023, 236: 116785.

[35] MOHAN B, SINGH G, CHAUHAN A, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) based luminescent and electrochemical sensors for food contaminant detection[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 453: 131324.

[36] NARASIMHAPPA P, VARSHNEY R, SINGH S, et al. 3D rhombohedral microcrystals metal-organic frameworks for electrochemical and fluorescence sensing of tetracycline[J]. Chemosphere, 2023, 333: 138977.

[37] SHAFQAT S S, RIZWAN M, BATOOL M, et al. Metal organic frameworks as promising sensing tools for electrochemical detection of persistent heavy metal ions from water matrices: a concise review[J]. Chemosphere, 2023, 318: 137920.

[38] HUANG P S, WU W J, LI M H, et al. Metal-organic framework-based nanoarchitectonics: a promising material platform for electrochemical detection of organophosphorus pesticides[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 501: 215534.

[39] HU Y L, WANG X P, LI W, et al. Metal-organic frameworks and related materials for nonenzymatic electrochemical glucose sensors[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2024, 19: 100466.

[40] SONG J L, HUANG M H, LIN X H, et al. Novel Fe-based metal-organic framework (MOF) modified carbon nanofiber as a highly selective and sensitive electrochemical sensor for tetracycline detection[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 130913.

[41] GAO F, ZHAO Y N, DAI X H, et al. Aptamer tuned nanozyme activity of nickel-metal-organic framework for sensitive electrochemical aptasensing of tetracycline residue[J]. Food Chemistry, 2024, 430: 137041.

[42] ZHAN F P, ZHAO Y N, DAI X H, et al. Electrochemically synthesized polyanine@Cu-BTC MOF as a bifunctional matrix for aptasensing of tetracycline in aquatic products[J]. Microchemical Journal, 2024, 196: 109512.

[43] RAGSDALE S W. Nickel-based enzyme systems[J]. Journal of Biological Chemistry, 2009, 284: 18 571-18 575.

[44] HE X C, JI W L, XING S J, et al. Emerging trends in sensors based on molecular imprinting technology: harnessing smartphones for portable detection and recognition[J]. Talanta, 2024, 268: 125283.

[45] RAHMAN S, BOZAL-PALABIYIK B, UNAL D N, et al. Molecularly imprinted polymers (MIPs) combined with nanomaterials as electrochemical sensing applications for environmental pollutants[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2022, 36: e00176.

[46] MOSTAFA A M, BARTON S J, WREN S P, et al. Review on molecularly imprinted polymers with a focus on their application to the analysis of protein biomarkers[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2021, 144: 116431.

[47] 丁同英, 袁航 . 分子印迹传感器在真菌毒素检测中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(12): 197-201.
DING T Y, YUAN H. Application and progress of molecularly imprinted sensors in mycotoxins detection[J]. Food & Machinery, 2021, 37(12): 197-201.

[48] DEVKOTA L, NGUYEN L T, VU T T, et al. Electrochemical determination of tetracycline using AuNP-coated molecularly imprinted overoxidized polypyrrole sensing interface[J]. Electrochimica Acta, 2018, 270: 535-542.

[49] CHEN Y R, XIA Y D, LIU Y W, et al. Colorimetric and electrochemical detection platforms for tetracycline based on surface molecularly imprinted polyionic liquid on Mn_3O_4 nanozyme[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2022, 216: 114650.

[50] CUI L L, XU H P, AN Y R, et al. N, S co-doped lignin-based carbon microsphere functionalized graphene hydrogel with "sphere-in-layer" interconnection as electrode materials for supercapacitor and molecularly imprinted electrochemical sensors[J]. Advanced Powder Technology, 2022, 33: 103571.

[51] ZEB S, WONG A, KHAN S, et al. Using magnetic nanoparticles/MIP-based electrochemical sensor for quantification of tetracycline in milk samples[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 900: 115713.

[52] SULYM I, CETINKAYA A, YENCE M, et al. Novel electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer combined with L-His-MWCNTs@PDMS-5 nanocomposite for selective and sensitive assay of tetracycline [J]. Electrochimica Acta, 2022, 430: 141102.