Journal of Advances in Physical Chemistry 物理化学进展, 2025, 14(3), 491-504
Published Online August 2025 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/japc
https://doi.org/10.12677/japc.2025.143046

Hans汉斯

基于MB/PPy/COFs纳米复合材料构建超灵敏电化学生物传感器用于尿酸检测

马嘉伟，高梦萍，黄好晴，张佳慧，王家佳*

滁州学院材料与化学工程学院，安徽 滁州

收稿日期：2025年6月6日；录用日期：2025年7月29日；发布日期：2025年8月12日

摘 要

基于亚甲基蓝(MB)、聚吡咯(PPy)和COFs构建了一种具有高选择性和高灵敏度的新型电化学生物传感器用于检测尿酸(UA)。该电化学生物传感器无需其他外在电化学信号物可直接产生电化学响应信号。实验结果表明，该传感器的氧化峰电流与UA浓度的对数呈现良好线性关系，检测范围为10 ng/mL~10000 ng/mL，检测限为2 ng/mL。此外，构建传感器的基底材料间具有良好的协同作用，MB的电子传递、PPy的导电性和COFs的孔道与比表面积优势三者的功能互补，显著提升电催化效率，为UA的快速、灵敏检测提供了新型传感平台。该研究拓展了COFs基纳米复合材料在生物医学检测中的应用，有望助力临床诊断和健康监测。

关键词

电化学传感器，尿酸，亚甲基蓝，聚吡咯，COFs，协同作用

An Ultra-Sensitive Electrochemical Biosensor Was Constructed Based on MB/PPy/COFs Nanocomposites for Uric Acid Detection

Jiawei Ma, Mengping Gao, Haoqing Huang, Jiahui Zhang, Jiajia Wang*

School of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou Anhui

Received: Jun. 6th, 2025; accepted: Jul. 29th, 2025; published: Aug. 12th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 马嘉伟, 高梦萍, 黄好晴, 张佳慧, 王家佳. 基于 MB/PPy/COFs 纳米复合材料构建超灵敏电化学生物传感器用于尿酸检测[J]. 物理化学进展, 2025, 14(3): 491-504. DOI: 10.12677/japc.2025.143046

Abstract

A novel electrochemical biosensor with high selectivity and high sensitivity was constructed based on methylene blue (MB), polypyrrole (PPy) and COFs for the detection of uric acid (UA). This electrochemical biosensor can directly generate electrochemical response signals without the need for other external electrochemical signal substances. Experimental analysis shows that the oxidation peak current of this sensor presents a good linear relationship with the logarithm of UA concentration. The detection range is 10 ng/mL~10,000 ng/mL, and the detection limit is 2 ng/mL. In addition, this sensor also has a good material synergy. The complementary functions of the electron transfer of MB, the conductivity of PPy, and the pore and specific surface area advantages of COFs significantly enhance the electrocatalytic efficiency, providing a new sensing platform for the rapid and sensitive detection of UA. This research expands the application of CoFs-based nanocomposites in biomedical detection and is expected to contribute to clinical diagnosis and health monitoring.

Keywords

Electrochemical Sensor, Uric Acid, Methyleneble, Polypyrrole, COFs, Synergistic Effect

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

尿酸(UA)是人体内嘌呤代谢的最终产物，一般以尿酸盐的形式存在于血液中，主要由人体自身细胞代谢过程产生，例如细胞更新、核酸分解等均会产生嘌呤，最终经过代谢生成尿酸，也可通过日常饮食摄入富有嘌呤的食物，例如海鲜、肉类、动物内脏等，这些食物中的嘌呤经肠道吸收后代谢产物是尿酸。尿酸作为一种重要的神经递质，在人体新陈代谢中起着关键作用，其血清含量与多种疾病的诊断、监测、预防和治疗密切相关，如高血压、肾脏疾病、痛风和关节炎等[1]。目前为止，人们对尿酸含量检测开展了大量的探究。现有检测方法是比色法[2]，高效液相色谱法[3]，酶联免疫吸附法[4]，这些方法易受样本中其他物质干扰，或者高度依赖精密仪器，操作程序繁琐、耗时和灵敏度有限等因素限制，在实际应用中受到了限制。因此，开发一种高效、准确、灵敏的尿酸检测方法对于人体健康和临床诊断具有重要意义。基于电化学生物传感器对尿酸的检测因其具有选择性高、经济、快速、易于小型化而受到越来越多的关注。

因 MB/PPy/COFs 纳米复合材料之间的协同效应，极大提高了电化学响应信号，增强了电化学生物传感器的灵敏度。MB 作为电子媒介体，能够加速 UA 氧化过程中的电子转移速率，显著提升响应电流信号[5]。其与 COFs 的氢键或 π-π 相互作用可增强材料稳定性。导电聚合物 PPy 提供高电导率，同时其多孔结构可负载更多 MB 分子，并通过化学交联与 COFs 结合，形成三维导电网络，提高复合材料比表面积和离子扩散效率。COFs 的高比表面积和可调控孔道结构为 UA 分子提供大量吸附位点，同时其表面官能团(如氨基、羟基)可通过共价键固定 MB 和 PPy，形成稳定复合界面[3]。

综上所述，基于 MB/PPy/COFs 纳米复合材料构建电化学生物传感器用于检测尿酸，对影响尿酸检测灵敏度的因素进行了优化，包括 MB/PPy/COFs 浓度、测试液 pH、反应温度和反应时间，进一步提高了尿酸检测的灵敏度和选择性。

2. 实验部分

2.1. 实验主要试剂和仪器

2.1.1. 主要试剂

实验所用试剂见表 1。

Table 1. Experimental reagents
表 1. 实验试剂

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
亚甲基蓝	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
氯化钠	NaCl	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
磷酸氢二钠	Na_2HPO_4	99%	阿拉丁试剂有限公司
牛血清白蛋白	BSA	AR	阿拉丁试剂有限公司
氯化钾	KCl	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
过二硫酸钾	$K_2S_2O_8$	38%	阿拉丁试剂有限公司
戊二醛	$C_5H_8O_2$	50%	阿拉丁试剂有限公司
磷酸二氢钠	NaH_2PO_4	99%	阿拉丁试剂有限公司
吡咯	C_4H_5N	99%	阿拉丁试剂有限公司
乙醇	CH_3CH_2OH	99.7%	国药化学试剂有限公司
硝酸	HNO_3	AR	国药化学试剂有限公司
乙酸	CH_3COOH	AR	国药化学试剂有限公司
硫酸	H_2SO_4	AR	国药化学试剂有限公司
1,4-二氧六环	$C_4H_8O_2$	AR	国药化学试剂有限公司
正丁醇	$C_4H_{10}O$	AR	国药化学试剂有限公司
甲醇	CH_3OH	AR	国药化学试剂有限公司
丙酮	C_3H_6O	AR	国药化学试剂有限公司
1,3,5-三(4-氨苯基)苯	$C_{24}H_{21}N_3$	97%	上海麦克林生化科技有限公司
2,5-二甲氧基苯-1,4-二甲醛	$C_{10}H_{10}O_4$	98%	上海麦克林生化科技有限公司

2.1.2. 实验仪器

实验所用仪器见表 2。

Table 2. Experimental instruments
表 2. 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
pH 计	PHS-3C	上海雷磁有限公司
电化学工作站	CHI660D	上海辰华仪器有限公司
真空干燥箱		精宏实验仪器有限公司
BGZ 系列加热烘箱		上海博迅工业贸易有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	iS50	美国尼科拉仪器有限公司有限公司
X 射线光电子能谱	250Xi	美国热电公司
分析天平	HZK	华志科技有限公司
高分辨透射电子显微镜	JEM-2100	日本 JEOL 公司

2.2. MB/PPy/COFs 纳米复合材料的制备

利用水热生长法制备水溶性 MB/PPy/COFs 纳米复合材料，制备方法基于已有文献的合成方法并做了些许改进[6]。具体如下：首先，称取 0.25 g 的亚甲基蓝于 100 mL 的烧杯中，并加入 50 mL 的二次水溶解。然后加入 50 μL 的吡咯和 5 mL 的戊二醛，最后加入 0.1 M 的盐酸，调节反应体系的 pH 值至酸性。室温下超声 0.5 h 并搅拌，随后加入 0.6 g 过二硫酸钾，保持 6 h。此过程中，吡咯单体在过二硫酸钾的作用下，通过氧化聚合形成聚吡咯，同时以亚甲基蓝为电活性中心，聚吡咯对亚甲基蓝进行修饰，形成“包覆”结构。反应结束后，并依次使用去离子水和乙醇分别对复合材料进行洗涤处理，随后在真空干燥箱中 50℃干燥，进而获得 MB/PPy 复合材料。

量取 1,4-二氧六环、正丁醇和甲醇三种溶液，按照体积比 4:4:1 配置混合溶液 18 mL。称取 TAPB 10.5 mg 和 DMTP 18.7 mg 于混合溶液中并搅拌，随后加入 10.5 mg 的 MB/PPy 复合材料于混合溶液中，并加入 0.2 mL 的冰醋酸调节反应体系酸碱度，加快反应进程，同时与反应物发生相互作用，通过质子化等方式活化反应物，降低反应活化能。随后，混合体系在室温下超声 0.5 h，使得反应物均匀分散于混合溶液中。最后将混合溶液转移至反应釜中，再加入 1.2 mL 冰醋酸活化，并加入 20 mL 的乙醇，紧接着将反应釜置于烘箱中 70℃反应 24 h。反应完成后，将反应液进行离心处理，并使用四氢呋喃和乙醇分别对复合材料进行离心洗涤，然后将固体离心物置于真空干燥箱中干 12 h，从而得到 MB/PPy/COFs 纳米复合材料。

根据文献报道方法，合成单一的 MB/PPy [7]和 COF [8]。

2.3. 电化学生物传感器制备

首先，将玻碳电极(GCE，直径 3 mm)在 1.0、0.3 和 0.05 μm 氧化铝粉上进行抛光处理，并依次在去离子水、乙醇和去离子水中交替超声洗涤，去离子水冲洗电极表面并用氮气吹干得到镜状表面。接着，在处理后的玻碳电极表面滴加 10.0 μL MB/PPy/COFs 纳米复合材料溶液(1 mg/mL)，空气中自然晾干，待用。

2.4. UA 的电化学测定

所有的电化学测量均在室温下进行，并采用传统的三电极系统：以上述电极作为工作电极，铂丝电极作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极。采用电化学阻抗谱(EIS)研究了免疫传感器的制备附载过程。测试条件为 5.0 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$和 0.1 M KCl 的混合溶液，频率为 0.01 Hz~100 kHz，振幅为 5 mV。工作电极在 37℃下孵育一系列不同浓度的 UA (10.0 μL) 60 分钟，然后将 10 μL BSA (1%)滴加在 GCE 表面，在 37℃下孵育 1 h，以差分脉冲伏安法(DPV)作为测试方法，电解质溶液为 0.01 M PBS 溶液(pH = 10)作为检测液。测试电压从−0.4 V 到−0.15 V 之间进行 DPV 响应信号的记录，振幅为 0.05 V，脉冲宽度为 0.05 s，静置时间为 2 s，灵敏度为 10^{-3} A/V。

2.5. 电化学测量原理

首先 MB/PPy/COFs 纳米复合材料通过简单的化学聚合方法制备而成，MB 作为氧化还原活性分子，本身具有可逆的氧化还原特性(MB^+/MB^{2+})，可作为电子媒介体[9]。PPy 作为导电聚合物，具有高电导率和较大的比表面积，可在电极表面形成导电网络，加速电子传递，其表面的吡咯环结构具有一定的吸附作用，可以富集目标物，同时可以提高检测灵敏度。COFs 具有规则的多孔结构和可调的孔径，可以提供超大比表面积和丰富的活性位点，能增强其对目标物的吸附能力，其具有很好的化学稳定性和结构刚性，可以改善复合材料的机械性能，避免电极表面在检测过程中脱落。通过形成化学键和静电力等方式将三

种材料复合在一起，从而形成 MB/PPy/COFs 纳米复合材料[10]。

MB/PPy/COFs 纳米复合材料三者结合形成“导电基质(PPy) - 电子媒介体(MB) - 吸附载体(COFs)”的三维结构。COFs 富集尿酸分子并传输至 PPy/MB 界面；PPy 加速电子传导，MB 介导尿酸与电极间的电子转移，降低氧化反应的活化能，使尿酸在较低电位下即可发生氧化[11]。尿酸分子通过 COFs 的孔道扩散至电极表面，被 PPy 和 COFs 的极性位点吸附富集，在施加的正向电位下，尿酸失去电子被氧化，生成的电子通过 PPy 导电网络传递至 GCE 基底，同时 MB 作为媒介体，通过自身氧化还原态的循环促进电子跳跃，加速这一过程[12]。氧化反应产生的法拉第电流与尿酸浓度成正比，然后通过差分脉冲伏安法采集电流信号，基于响应信号与 UA 的浓度的相关性，从而实现对 UA 的定量检测，如图 1 所示。

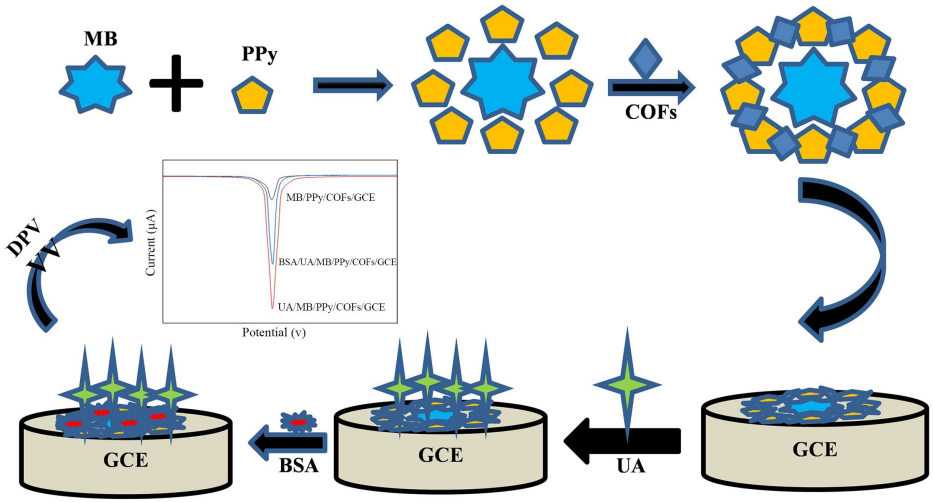

Figure 1. Schematic diagram of the preparation process of MB/PPy/COFs nanocomposites and the construction process of electrochemical sensors
图 1. MB/PPy/COFs 纳米复合材料的制备过程及电化学传感器构建过程示意图

2.6. 纳米复合材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM)技术对合成的 MB/PPy 和 MB/PPy/COFs 纳米复合材料的形貌进行了表征。如图 2(A)所示，MB/PPy 复合材料在图像中呈现出大量不规则的颗粒聚集体。这些颗粒并非规则球形，而是具有复杂的轮廓，表面凹凸不平。如图 2(B)所示，MB/PPy/COFs 材料在图像中的颗粒呈现出不规则形状，没有明显的几何对称性，颗粒表面粗糙，存在许多微小的凸起和凹陷，显示出复杂的表面结构。这是因为 MB、PPy 和 COFs 在氧化聚合过程中，分子间的反应是随机且复杂的，COFs 的多孔结构和独特骨架也会影响聚合产物的生长方向，导致最终颗粒形态各异。这种不规则形态增加了材料的比表面积，使其可能具有更多的活性位点，在吸附、催化等应用中更具备潜在优势。颗粒还存在明显的团聚现象，形成大小不一的聚集体，聚集体之间存在一定的空隙[13]。这主要是因为纳米颗粒具有较高的表面能，为降低表面能，颗粒倾向于相互靠近聚集。此外，COFs 的孔道结构可能会捕获一些聚合产物，促进团聚。适当的空隙可以为物质传输提供通道，在吸附、分离等应用中有利于分子的扩散和传输。综上得出 MB/PPy/COFs 纳米复合材料成功制备。

通过分析 XRD 探究了 MB/PPy/COFs 纳米材料的晶型结构。从图 3(A)可以看出，COFs 的衍射峰出现在 2.78˚、4.87˚、5.64˚、7.47˚、9.40˚和 25.73˚这六个位置[8]，这是 COFs 在低角度呈现典型的结晶衍射峰，是其有序晶体结构的标志。MB/PPy 在 8.27˚、10.89˚、12.61˚、13.81˚等位置有特征峰，对应 MB 和 PPy 的分子堆积或结晶结构。对于 MB/PPy/COFs 纳米粒子，其衍射峰出现在 7.04˚、9.58˚、11.36˚、12.68˚、

15.63˚、20.19˚和 24.27˚这七个位置。其保留 COFs 特征峰，如 4.87˚、7.47˚、9.40˚附近的峰(虽强度或峰形略有变化，但位置吻合)，证明 COFs 的骨架结构在复合材料中得以保留。保留 MB/PPy 特征峰，如 13.81˚、16.83˚附近的峰，表明 MB 和 PPy 成功负载于 COFs 上。MB/PPy/COFs 曲线并非 COFs、MB/PPy 曲线的简单叠加，部分峰(如 25.73˚附近，COFs 为 25.73˚，MB/PPy 为 25.46˚，复合材料为 24.27˚左右)显示出相互作用导致的晶体结构调整(如分子间相互作用、堆积方式改变)，而非物理混合。对比三者图谱，MB/PPy/COFs 的 XRD 峰同时包含 COFs 和 MB/PPy 的特征，且具有独特的峰形组合(如 15.63˚、20.19˚、24.27˚等峰，既非纯 COFs 也非纯 MB/PPy 所有)，证明其为新的物相(复合材料)，而非各组分的机械混合。综上，图 3(A)的 XRD 数据从晶体结构层面，全面证明了 MB/PPy/COFs 复合材料的成功制备。

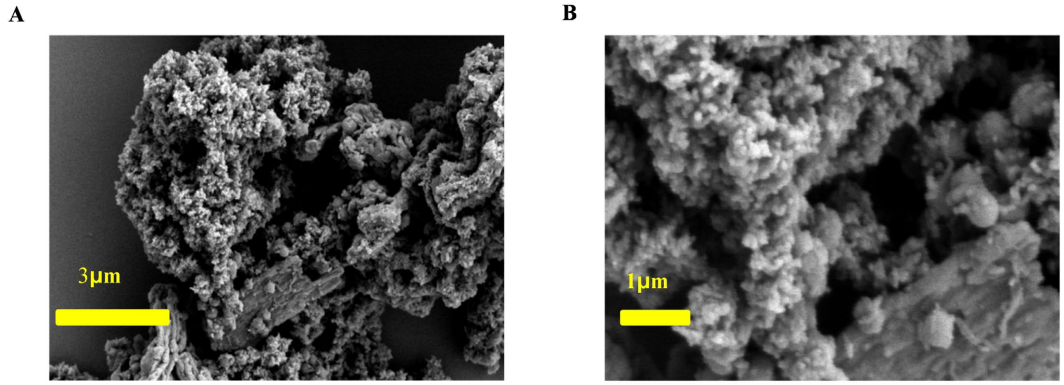

Figure 2. SEM test results of nanocomposites: (A) MB/PPy, (B) MB/PPy/COF
图 2. 纳米复合材料 SEM 测试结果：(A) MB/PPy, (B) MB/PPy/COF

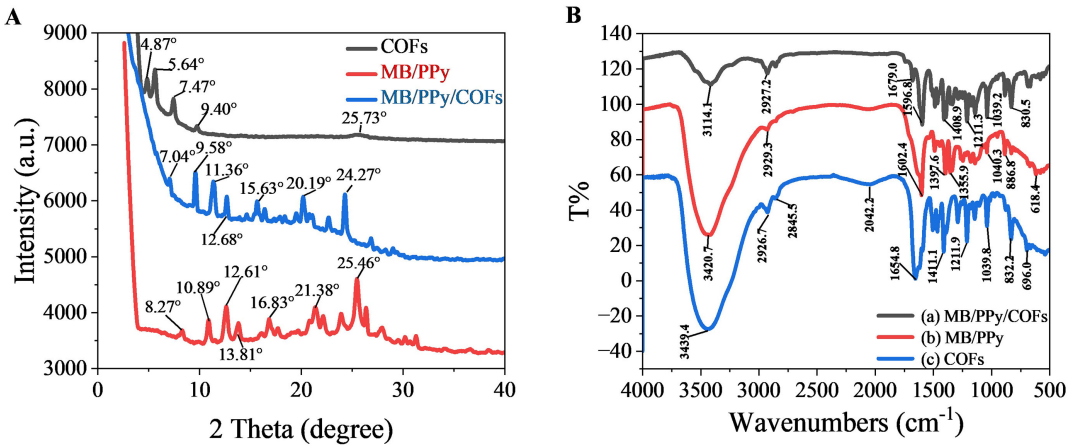

Figure 3. (A) XRD patterns of nanomaterials, (B) Infrared spectra of different products: (a) MB/PPy/COFs, (b) MB/PPy, (c) COFs
图 3. (A) 纳米材料的 XRD 图像，(B) 不同产物红外谱图：(a) MB/PPy/COFs，(b) MB/PPy，(c) COFs

图 3(B)中 b 曲线是 MB/PPy 材料的红外谱图，如图所示，在 3420.7 cm^{-1} (N-H 或 O-H 伸缩振动，PPy 中吡咯环的 N-H 及 MB 中杂环的 O-H 特征)、1603.4 cm^{-1} (C=C 骨架振动，PPy 共轭结构)、1408.9 cm^{-1} (C-N 伸缩振动，PPy 特征)等，在 a 曲线中以 3414.1 cm^{-1} (峰位微移，复合后氢键或 π-π 作用影响)、1679.0 cm^{-1} (C=C/C=N 共轭增强，MB/PPy 与 COFs 骨架的共轭耦合)、1408.9 cm^{-1} (C-N 振动保留)形式存在，证明 MB/PPy 的结构单元被引入。c 曲线是 COFs 材料的红外光谱图，在 2926.7 cm^{-1} (C-H 伸缩振动)、2843.5 cm^{-1} (饱和 C-H 弯曲振动)、1624.8 cm^{-1} (C=N 或 C=C 伸缩振动，COFs 骨架特征)等，在 a 曲线中均有对

应(如 2971.2 cm^{-1} 峰位略移，可能因复合后分子间相互作用，仍体现 COFs 的结构贡献)。a 曲线中部分峰(如 COFs 的 2926.7 cm^{-1} 变为 2971.2 cm^{-1}，MB/PPy 的 3420.7 cm^{-1} 变为 3414.1 cm^{-1})，反映了 MB/PPy 与 COFs 之间的相互作用(如氢键、π-π 堆叠)，导致化学键振动环境改变。a 曲线中既有 COFs 骨架的强峰(如 1679.0 cm^{-1} 附近的共轭振动峰，继承 COFs 的刚性骨架)，也有 MB/PPy 的特征峰(如 1408.9 cm^{-1} 的 C-N 振动，体现 PPy 的导电聚合物结构)，强度分布表明两者在复合材料中均匀复合，而非简单物理混合(若为混合，峰强应是 b 曲线和图 c 曲线的线性叠加，而 a 曲线呈现协同增强或调整，由此表明 MB/PPy/COFs 纳米复合材料成功制备。

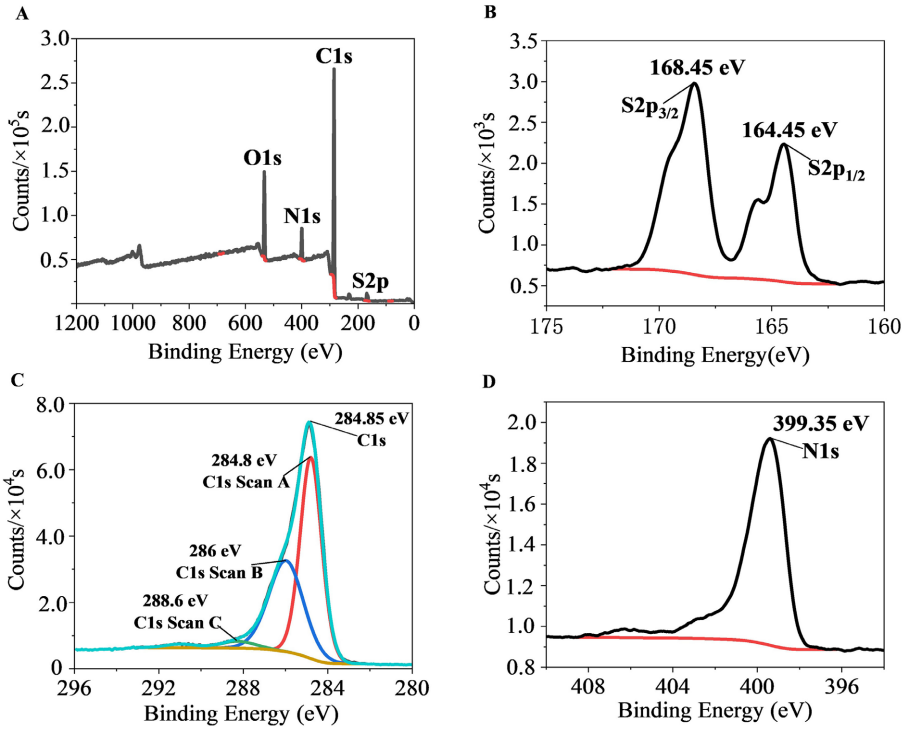

Figure 4. XPS spectra of MB/PPy/COFs nanocomposites: (A) Full-spectrum analysis diagram; (B) S2p spectrogram; (C) C1s spectrogram; (D) N1s spectrum

图 4. MB/PPy/COFs 纳米复合材料的 XPS 图谱：(A) 全谱分析图；(B) S2p 光谱图；C1s 光谱图；(D) N1s 光谱图

为了考察纳米复合材料表面各元素的化学状态，我们对纳米复合材料进行了 X 射线光电子能谱(XPS)表征，结果如图 4(A)~(D)所示，各元素的结合能参照 C1s 的结合能 284.6 eV 进行标准化。图 4(A)为 MB/PPy/COFs 纳米复合材料的 XPS 全谱分析图，从图中可以观察到峰值为 533.13 eV、399.46 eV、284.8 eV 和 168.49 eV 分别为 O1s、N1s、C1s 和 S2p 的结合能。图 4(B)为 S2p 的光谱图，由图中观察到 S2p 结合能分布，在 168.49 eV 为硫醚键(-S-)，是来自 MB 的噻嗪环，或者是 COFs 材料中的 DMTP 的硫取代基，并且无 168 eV 以上的峰，表明未检测到磺酸基(−SO_3H)，这说明在氧化聚合过程中硫未被显著氧化，且保持原始硫醚结构。硫元素的存在确认了 MB 和 COFs 的引入，硫醚键的保留表明氧化聚合未破坏硫官能团。图 4(C)为 C1s 的光谱图，由图可得在 284.8 eV (主峰)出为 sp^2 杂化碳(芳香族碳)，来自 PPy 的共轭骨架、COFs 的苯环及 MB 的噻嗪环结构。在 285.98 eV (次峰)出可能为 sp^3 杂化碳(脂肪族碳)，或者为(C-N、C-S 键)中与 N/S 相连的碳。在 288.25 eV、290.96 eV 出为氧化态碳，表明氧化聚合过程中部分碳被氧化。碳元素的多化学环境分布证实了 PPy、COFs 和 MB 中碳骨架的共存，且氧化聚合导致部分碳官能团转化。图 4(D)为 N1s 的光谱图，由图可得在 399.46 eV 出为吡啶型氮(PPy 环内氮)和氨基(TAPB 的

−NH_2)。在 401~402 eV (肩峰)出为季铵氮(PPy 氧化后形成的 N^+)或者为 MB 中的三甲氨基(−$N(CH_3)_3$)。氮的存在及不同化学环境(吡啶氮、氨基、季铵氮)验证了 PPy、MB 和 COFs 的成功聚合，季铵氮的出现表明 PPy 发生了氧化掺杂，表明通过氧化聚合生成了导电 PPy 链。

综上所述，XPS 分析表明 C、N、S、O 的存在与 MB、PPy 和 COFs 的组成一致，PPy 的共轭结构(sp^2 碳、吡啶氮)和氧化掺杂(季铵氮)证实其聚合状态。MB 的硫醚键和 COFs 的氨基未完全消失，表明通过氧化聚合形成共价连接而非完全分解。各组分的特征官能团均被检测到，且存在氧化聚合导致的化学环境变化。表明各组分通过共价键连接，形成具有多元官能团的共轭体系，表明 MB/PPy/COFs 纳米复合材料成功制备。

2.7. 电化学传感器可行性分析

通过差分脉冲伏安法(DPV)对所提出的 UA 测定方法的可行性进行分析，如图 5(A)所示，a 曲线是裸玻碳电极(GCE)表面未修饰任何功能性材料，没有电活性物质而无明显电化学响应。b 曲线是在 a 曲线的基础上附载 MB/PPy/COFs 纳米复合材料，在复合材料中，PPy 虽具有导电性，COFs 有高比表面积，MB 可作为电子媒介体，但此时无尿酸参与反应，仅体现复合材料自身的背景电化学信号，故信号较弱。c 曲线是在 b 曲线的基础上滴加 UA，滴加 UA 后，MB 加速 UA 的氧化还原反应，PPy 促进电子传递，COFs 的高比表面积增加 UA 吸附量，三者协同作用使电化学反应显著增强，产生较强的 DPV 信号[14]。d 曲线是在 c 曲线的基础上滴加上 BSA，BSA 为蛋白质，滴加后会部分覆盖电极表面活性位点，一定程度抑制 UA 反应，导致信号相较于 c 曲线减弱。但 UA 已部分结合于电极，且复合材料仍有部分活性位点可参与反应，因此信号仍高于 b 曲线。因此 UA 的存在会导致电化学信号增强，最终所构建的电化学传感器可以用来检测 UA。

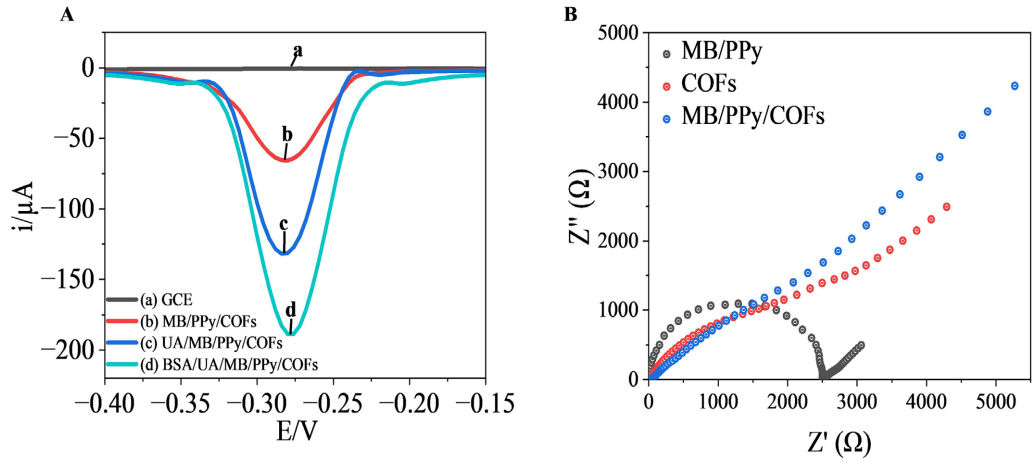

Figure 5. (A) DPV test results of the electrode modification process: (a) Naked GCE, (b) MB/PPy/COFs/GCE, (c) UA/MB/PPy/COFs/GCE, (d) BSA/UA/MB/PPy/COFs/GCE DPV was performed in 0.01 M PBS (pH = 10); (B) Impedance diagrams of different products

图 5. (A) 电极修饰过程的 DPV 测试结果：(a) 裸 GCE，(b) MB/PPy/COFs/GCE，(c) UA/MB/PPy/COFs/GCE，(d) BSA/UA/MB/PPy/COFs/GCEDPV 在 0.01 M PBS (pH = 10)中进行；(B) 不同产物阻抗图

图 5(B)为不同产物阻抗图，对于 MB/PPy 材料，在低频区呈现明显的阻抗尾(向下弯曲)，表明扩散控制显著(离子/电子扩散阻力大)，高频区半圆对应电荷转移电阻，整体阻抗较高，限制电荷传输效率。对于 COFs 材料，无明显阻抗尾，高频区半圆较窄，说明扩散阻力小(COFs 多孔结构利于传质)。对于 MB/PPy/COFs 材料，在低频区，斜率接近直线(阻抗显著降低)，表明扩散阻力大幅减小(MB/PPy 与 COFs

协同，改善离子/电子扩散路径，如 COFs 多孔骨架提供快速通道，MB/PPy 增强界面电荷传输)。在高频区，曲线介于两者之间，既保留 COFs 的低扩散阻力，又通过 MB/PPy 的共轭结构优化电荷转移电阻(如 π-π 堆积促进电子传导，或 MB 的活性加速电荷交换)，整体阻抗特性更优。MB/PPy/COFs 材料结合 MB/PPy 的电子传导能力(共轭聚合物，利于电子迁移)和 COFs 的多孔结构(低扩散阻力，加速离子/分子传质)，形成“电子－离子双通道”，显著降低电化学阻抗。MB/PPy/COFs 材料的阻抗曲线更平滑，无明显畸变，表明结构稳定性增强(COFs 骨架支撑 MB/PPy，抑制其在循环中的结构坍塌，提升长期电化学性能)。综上所述 MB/PPy/COFs 复合材料通过组分协同，实现了扩散阻力降低、电荷转移加速、结构稳定性增强，其阻抗特性显著优于单一组分。

2.8. 电化学传感器响应条件的优化

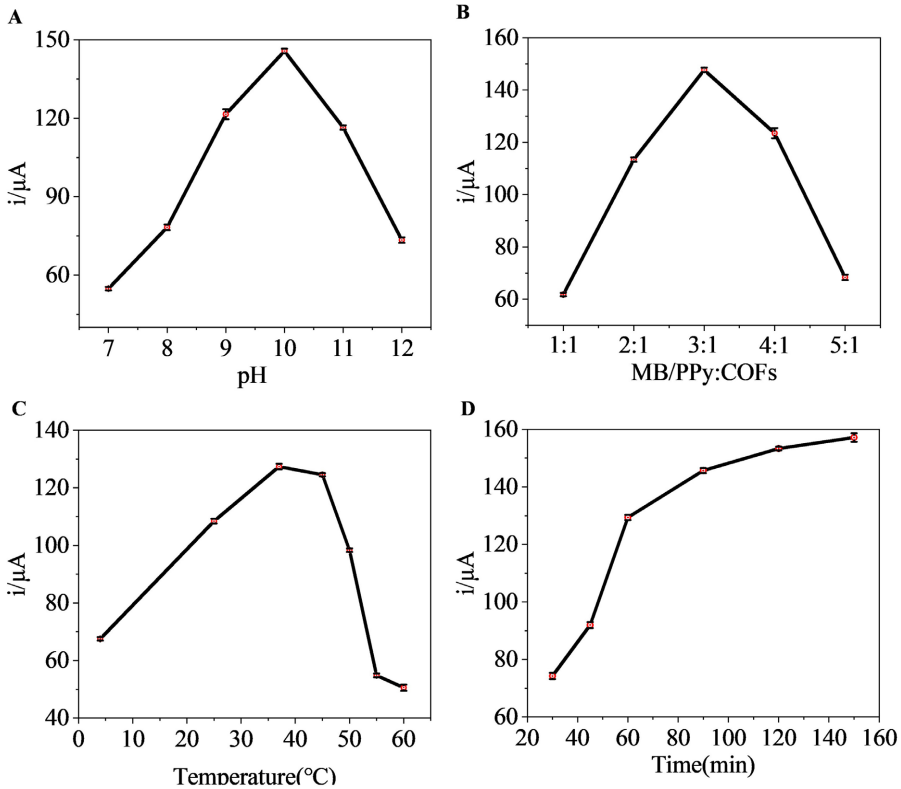

Figure 6. Influencing factors: (A) pH of PBS solution; (B) Mass ratio of MB/PPy to COFs; (C) Incubation temperature of UA; (D) Incubation time of UA
图 6. 影响因素：(A) PBS 溶液 pH；(B) MB/PPy 与 COFs 的质量比；(C) UA 孵化温度；(D) UA 孵化时间

通过对实验条件的优化，包括测试溶液的 pH 值、UA 孵化的温度与时间，使得免疫传感器达到最优的检测性能。

电解质溶液的 pH 值变化显著影响峰电流(Ipa)大小，同时 UA 的活性也受到 pH 值的影响，因此合适的 pH 值是影响传感器响应信号的关键因素。如图 6(A)所示：曲线呈现先上升后下降的趋势，在 pH = 10 左右时电流达到峰值。pH 值影响 UA 的离解状态及复合材料表面电荷分布，进而作用于电子转移过程。pH 值过低或过高时，UA 的存在形式不利于在电极上氧化，或者是复合材料的活性位点受抑制，导致峰电流减小；而在 pH = 10 时，UA 离解状态与复合材料表面性质匹配最佳，电子转移效率高，电化学信号最强，检测效果最佳。

MB/PPy：COFs 的不同质量比例对峰电流大小有影响，如图 6(B)所示，曲线呈现先上升后下降，在 MB/PPy：COF = 3:1 时，电流达到峰值。COFs 比例低，多孔吸附能力不足，UA 传质受限；MB/PPy 过量团聚，活性位点暴露少，电荷转移效率低(如 PPy 堆积阻塞 COFs 孔道，MB 分子间相互作用增强，催化活性下降)。达到最佳比例时，COFs 多孔骨架充分支撑 MB/PPy 分散(无团聚)，孔道匹配 UA 尺寸，高效吸附富集(提高局部浓度)；PPy 形成三维导电网络，快速传输电子；MB 均匀分布，作为介体加速 UA 氧化(耦合反应提升法拉第电流)。COFs 孔道开放(保留高比表面积)，PPy 网络完整(电子传输高效)，MB 分散均匀(催化位点充足)，共同推动 UA 氧化反应的热力学(平衡电位)和动力学(反应速率)最佳，使 DPV 信号最大化，MB/PPy：COF = 3:1 为最佳比例。

孵育时的温度对峰电流大小也有影响，如图 6(C)所示：曲线先上升后下降，在 37℃左右电流达到峰值。温度影响分子扩散速率与反应动力学。低温时分子扩散慢，反应速率低，电流小；适当升温可以加快扩散与反应，电流增大。但温度过高可能破坏复合材料结构或促使尿酸分解，导致电流下降。37℃左右时，扩散与反应速率达到平衡，检测电流最大，为最适宜孵育温度。

孵育时间对峰电流大小也有较强的影响，如图 6(D)所示：电流随孵育时间延长逐渐上升，至 120 min 左右趋于平稳。孵育时间短，导致 UA 与复合材料接触不充分，反应不完全，电流小；随着时间增加，反应逐步充分，电流增大。120 min 左右时，反应接近平衡，延长时间对电流提升无显著作用，故最佳孵育时间约为 120 min。

综上所述，通过对 pH、孵育温度和孵育时间的优化分析，确定了该电化学传感器检测 UA 的最佳条件：pH = 10、孵育温度 37℃、孵育时间 120 min。在这些条件下，尿酸与 MB/PPy/COFs 纳米复合材料的相互作用最充分，电极反应的电化学信号最强，可实现对 UA 的高灵敏度检测。

2.9. 电化学传感器的性能

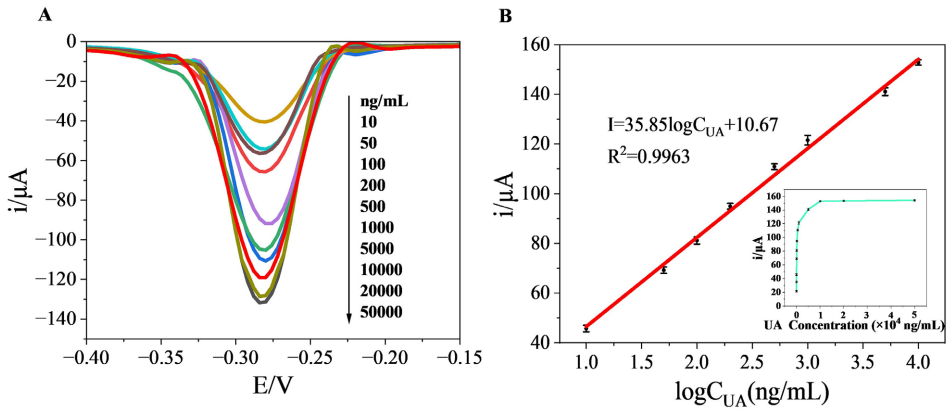

Figure 7. (A) Current response of the biosensor to UA concentration; (B) Calibration curve of the logarithm of the sensor peak current response and UA concentration
图 7. (A) 生物传感器对 UA 浓度的电流响应；(B) 传感器峰电流响应与 UA 浓度的对数的校准曲线

在最优条件下进行电化学测量，分析电化学生物传感器对 UA 的检测性能。如图 7(A)所示，电流响应信号随着 UA 浓度的增大而增大。随着 UA 浓度的增加，电流响应的绝对值呈现出明显的变化趋势。这表明该传感器对 UA 浓度具有良好的响应特性，浓度越高，电化学反应越显著，产生的电流信号越强。这种浓度依赖的响应特性说明传感器能够有效区分不同浓度的 UA，具备作为检测工具的基本性能，对 UA 具有灵敏的识别与信号输出能力。并且 UA 浓度的对数值与峰电流呈现线性关系，结果如图 7(B)中所示。线性回归方程：

$$I = 35.85 \log C_{UA} + 10.67 \ (R^2 = 0.9963, S/N = 1.7)$$

I (μA)为峰值电流，C (ng/mL)为 UA 浓度，线性范围为 10 ng/mL~10000 ng/mL，检测限为 2 ng/mL (S/N = 1.7)。如表 3 所示，通过与文献报道中的其他 UA 传感器进行对比，可以看出此传感器线性范围宽、检测限低，对于检测 UA 电化学性能具有可比性或更好。

Table 3. Comparison with other detection methods
表 3. 与其他检测方法的对比

传感器	线性范围(μm)	检出限(μm)	检测方法	文献
β-CD/CPE	10~170	4.6	A	[15]
UOx-GO/PANI/Nf-Gr/Pt	3~300	3	A	[16]
3D-LGSPZs/GCE	5~560 560~2620	0.27	CV	[17]
Co3O4-ERGO/SPE	**5~500**	1.5	DPV	[18]
BSAT/LIG	20~1000	2.1	DPV	[19]
MB/PPy/COFs/GCE	10~10000	2	DPV	本工作

2.10. 电化学传感器的选择性、重现性和稳定性

如图 8 所示，通过选择一些可能的干扰物质进行对照实验来评估传感器的特异性。将 10000 ng/m AA、DA 与 100 ng/mL UA 进行混合，用构建的传感器进行检测。单独用 10000 ng/m AA、DA 分别与构建的传感器进行检测，最后用水洗后的 10000 ng/m AA、DA 与构建的传感器进行检测。UA 与干扰物质混合时：电流值低于单独检测 UA 时，但仍显著高于 AA 和 DA 单独检测时的电流。这表明 AA 和 DA 对 UA 检测有一定干扰，但传感器仍能识别 UA，具备一定的抗干扰能力。干扰物质单独检测(AA、DA)时：电流值远低于尿酸检测值，说明传感器对 AA 和 DA 的响应微弱，对 UA 具有较好的选择性，可减少这些物质对 UA 检测的干扰。干扰物质水洗后检测(AA + 水洗、DA + 水洗)时：电流值进一步降低，表明水洗可去除部分干扰物质，验证了传感器在实际应用中通过简单处理能提升抗干扰性能，增强检测的准确性[20]。

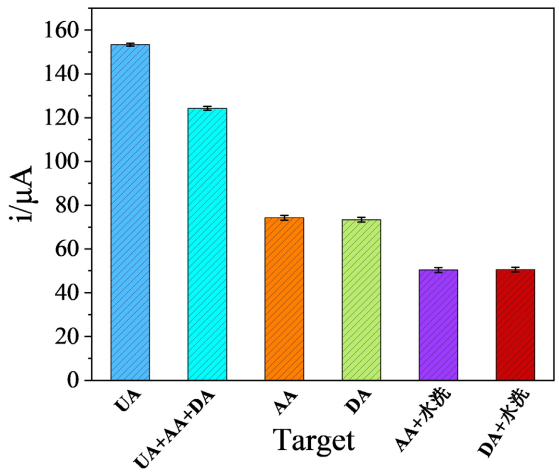

Figure 8. Current responses of the sensor to UA, UA + AA + DA, AA, DA, AA+ water washing, and DA+ water washing respectively (UA concentration is 100 ng/mL, interfering substance concentration is 10,000 ng/mL)
图 8. 传感器分别对 UA，UA + AA + DA，AA，DA，AA+水洗，DA+水洗的电流响应(UA 浓度为 100 ng/mL，干扰物质浓度为 10000 ng/mL)

综上所得，该传感器对 UA 检测具有较好的选择性和一定的抗干扰能力，在复杂体系中(如存在 AA、DA 时)仍可有效检测 UA，且通过简单水洗处理能进一步降低干扰影响，适用于实际样品中 UA 的检测。

使用 7 个平行修饰电极在最佳条件下对 200 ng/mL UA 进行检测，以测试传感器的重现性，如表 4 所示，相对标准偏差为 0.72 %，说明重现性优异。

Table 4. Reproducibility test of the prepared sensor (n = 7)
表 4. 制备的传感器的重现性测试(n = 7)

组数	电流强度(μA)	平均值(μA)	RSD (%)
1	88.17		
2	88.36		
3	88.61		
4	88.72	88.33	0.72
5	88.48		
6	87.93		
7	88.04		

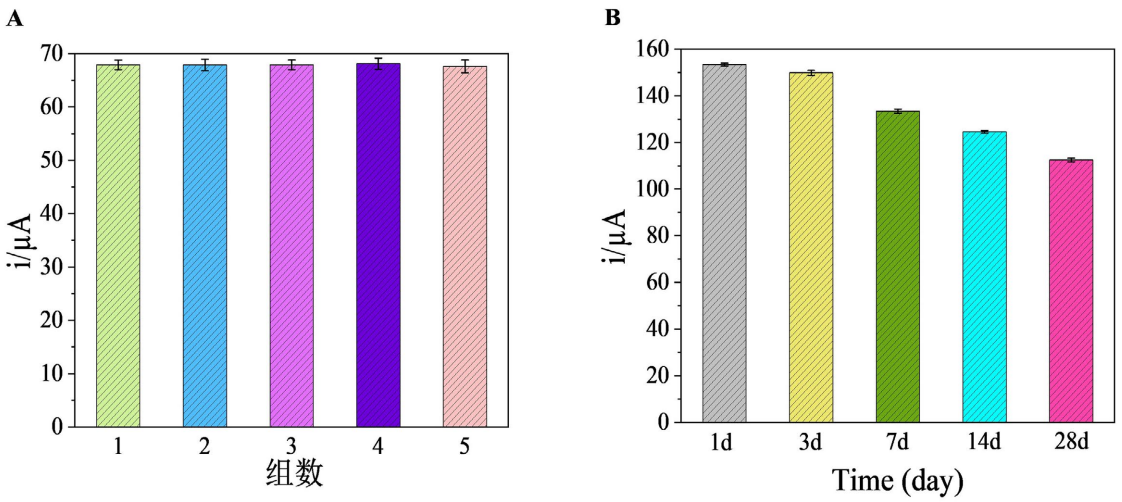

Figure 9. (A) Stability test of MB/PPy/COFs, (B) Tests after saving for different periods of time
图 9. (A) MB/PPy/COFs 稳定性测试，(B) 保存不同时间后测试

图 9(A)是 MB/PPy/COFs 纳米复合材料在相同条件下测得 DPV 数据所拟合成均值和误差柱状图。由图可得：

MB/PPy/COFs 纳米复合材料具有较高信号重复性：各柱状高度接近都约为 68 μA，波动范围小，误差较小，表明每次测试中材料的电活性物质响应及电子传递效率较一致，说明复合材料在电化学测试中结构稳定，电活性位点不易流失或改变，稳定性较好。

MB/PPy/COFs 纳米复合材料具有电活性物质响应稳定性：DPV 信号直接关联电活性物质的氧化还原行为。信号稳定表明每次测试中参与反应的电活性位点数量基本恒定，说明复合材料内部结构稳固，各组分对电活性物质的支撑与协同作用稳定，未出现活性位点流失或结构坍塌。

MB/PPy/COFs 纳米复合材料具有材料组成协同性：PPy 的导电性与稳定性、COFs 的规整结构，与 MB 形成强相互作用及稳定复合结构，可保障整体材料的电化学稳定性。信号均值稳定间接反映了这种

协同结构在测试中的可靠性。

传感器的稳定性是通过长期储存实验来进行评估的。如图 9(B)所示，1 天和 3 天的电流值几乎无差异，表明传感器在短期保存(3 天内)时，性能稳定，纳米复合材料的活性位点未受明显影响，能保持高效的电化学反应响应。7 天的电流值较 1~3 天有所下降，但降幅较小。这可能是由于材料表面轻微变化或少量活性位点失活，但整体仍维持较高响应，说明传感器在中期保存时稳定性依然良好。14 天和 28 天的电流值持续下降，但即使到 28 天，仍保持一定水平。这表明尽管随时间延长，材料可能发生缓慢变化，但传感器仍具备检测能力，长期稳定性较为优异。

3. 总结

本文构建一种电化学生物传感方法用于检测 UA，制备的 MB/PPy/COFs 纳米复合材料作为传感器的基底材料显示出较为突出的优点。MB 具有良好的电化学活性，PPy 作为导电聚合物可有效促进电子传输，二者与 COFs 结合，提升了复合材料整体的电子转移效率，利于 UA 的电化学反应检测。氧化聚合法无需复杂设备，反应条件相对温和，易于控制，有利于大规模制备。该方法可使 MB、PPy 和 COFs 在聚合过程中充分混合，形成均匀的纳米复合材料，保障材料性能的一致性与重复性。也可通过调整氧化聚合条件(如反应时间、温度、氧化剂浓度等)，灵活调控复合材料的结构与性能，以满足不同检测需求。此传感器在检测 UA 方面表现出优异的性能，具有 10~10000 ng/mL 宽的检测范围、2 ng/mL 低的检测限和可接受的选择性、稳定性和重现性，为 UA 的检测提供了新的选择。

基金项目

滁州学院科研启动基金(2024qd33)、滁州学院大学生创新创业训练计划资助项目(2024CXXL017, 2025CXXL096)。

参考文献

[1] 黑亚双, 等. 基于桂圆壳衍生的碳材料构筑电化学传感器用于尿酸检测[J/OL]. 材料导报, 1-13. https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20250331.1633.022, 2025-05-24.

[2] 薛佳欣, 谢田田, 庄贞静. AgPt 纳米酶比色法检测尿酸[J]. 化学研究与应用, 2025, 37(1): 17-23.

[3] 袁园, 刘凤杰, 王争艳, 等. 高效液相色谱法检测小麦粉感染害虫后尿酸含量的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2015, 36(4): 20-25.

[4] 吴园. 酶联免疫吸附法与金标快速检测板法检测乙肝五项血清标志物的价值[J]. 医疗装备, 2023, 36(14): 88-89+92.

[5] 钮寅正. 电极表面修饰对亚甲基蓝富集效应及分析应用研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2023.

[6] 杨卫海. 水溶性量子点的水热法合成及多重响应荧光复合微球的制备[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2009.

[7] 刘志椿. 基于四氧化三铁/聚吡咯/壳聚糖复合材料构建电化学生物传感器及其在水产品中砷(III)检测的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南林业科技大学, 2024.

[8] 闫于. 基于共价有机框架材料构建的电化学传感器用于食品和药品的检测[D]: [硕士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2023.

[9] 李晓坤, 岑亚来. 聚亚甲基蓝/酞菁基共价有机框架电化学传感器检测香草醛[J/OL]. 分析试验室, 2025, 1-9. https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20250107.1631.024, 2025-05-24.

[10] 李毅, 杨亚杰. 钴基金属有机框架-聚吡咯复合材料电化学性能研究[J]. 电子科技大学学报, 2025, 54(2): 184-190.

[11] 赵思佳, 王静, 贺锋, 杜鹏飞, 刘天地, 张绍, 李腾飞. 基于 MB@ZIF-8/COOH-MWCNTs 复合材料的比率型电化学传感器检测过氧化氢[J]. 分析化学, 2023, 51(9): 1452-1462.

[12] 宋璟瑶. 基于导电聚合物的柔性电化学传感器构建与研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.

[13] 王治潘. 基于金属有机骨架化合物电化学传感器的构筑及其在水产品新鲜度检测中的应用[D]: [硕士学位论文]. 宁波: 宁波大学, 2020.

[14] 王静, 蔡凡, 田宇, 等. 碳纳米管与聚吡咯复合材料的制备与电化学性能[J]. 金属功能材料, 2025, 32(1): 42-49.

[15] Ramírez-Berriozabal, M., Galicia, L., Gutiérrez-Granados, S., Cortes, J.S. and Herrasti, P. (2008) Selective Electrochemical Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid Using a Carbon Paste Electrode Modified with B-cyclodextrin. *Electroanalysis*: *An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, **20**, 1678-1683. https://doi.org/10.1002/elan.200804232

[16] Liao, C., Mak, C., Zhang, M., Chan, H.L.W. and Yan, F. (2014) Flexible Organic Electrochemical Transistors for Highly Selective Enzyme Biosensors and Used for Saliva Testing. *Advanced Materials*, **27**, 676-681.

[17] Cardoso, R.M., Silva, P.R.L., Lima, A.P., Rocha, D.P., Oliveira, T.C., do Prado, T.M., *et al*. (2020) 3D-Printed Graphene/Polylactic Acid Electrode for Bioanalysis: Biosensing of Glucose and Simultaneous Determination of Uric Acid and Nitrite in Biological Fluids. *Sensors and Actuators B*: *Chemical*, **307**, Article 127621. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127621

[18] Turkkan, G., Bas, S.Z., Atacan, K. and Ozmen, M. (2022) An Electrochemical Sensor Based on a Co_3O_4-ERGO Nanocomposite Modified Screen-Printed Electrode for Detection of Uric Acid in Artificial Saliva. *Analytical Methods*, **14**, 67-75. https://doi.org/10.1039/d1ay01744f

[19] Nong, J., Zhang, N., Wen, A. and Hu, C. (2024) Anti-Biofouling Laser-Scribed Graphene Electrochemical Sensor for Reliable Detection of Uric Acid in Human Saliva. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **952**, Article 117982. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117982

[20] 秦芸婷. 碳包覆纳米钴铁颗粒用于抗坏血酸、多巴胺和尿酸的高灵敏电化学检测研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都大学, 2024.