

基于中性红-碳纳米复合材料的 化学修饰电极检测亚硝酸盐

黄凌霄¹, 赵敏², 鲍彦舟¹, 胡杰³, 颜家保^{1*}

(1. 武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;
2. 武汉科技大学信息科学与工程学院, 湖北 武汉 430081;
3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要: 为了实现亚硝酸盐的灵敏检测, 利用溶液剥离法和水合肼还原法制备了 MWCNT@rGONR 复合材料, 并通过 SEM 和 XRD 等测试手段进行材料表征。将制备的复合材料滴涂在玻碳电极表面, 借助简单可控的电聚合方法将中性红修饰到电极上, 最终制备了 PNR/MWCNT@rGONR/GCE。采用计时电流法对 NO₂⁻ 进行定量检测, 结果表明, 氧化峰电流与亚硝酸盐浓度在 1.0×10⁻⁷~1.9×10⁻³ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 检出限为 7.1×10⁻⁸ mol/L (S/N=3); 同时, 所制备的复合电极表现出良好的选择性和重现性。用此复合电极对某石化循环冷水进行实际水样的测定, 回收率为 93.26%~97.42%, 相对标准偏差低于 5.32%, 结果较为理想。

关键词: 亚硝酸盐; 羧基化碳纳米管; 聚中性红; 玻碳电极; 电化学传感器

中图分类号: TQ150

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0243-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.045

Detection of nitrites by chemically modified electrode based on neutral red-carbon nanocomposite

HUANG Ling-xiao¹, ZHAO Min², BAO Yan-zhou¹, HU Jie³, YAN Jia-bao^{1*}

(1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. School of Information Science and Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In order to realize the sensitive detection to nitrites, the solution stripping method and the hydrazine hydrate reduction method are employed to prepare MWCNT@rGONR. The composites are characterized by means of SEM and XRD. The prepared composite material is dropped on the surface of glassy carbon electrode, and then neutral red is modified on the electrode through a simple controllable electropolymerization method. Finally, PNR/MWCNT@rGONR/GCE is obtained. Quantitative detection of NO₂⁻ is proceeded by means of chronoamperometry, and it is shown there is a good linear relationship between oxidation peak current and nitrite concentration in the range of 1.0×10⁻⁷~1.9×10⁻³ mol·L⁻¹. The detection limit is 7.1×10⁻⁸ mol·L⁻¹ (S/N=3). In addition, the prepared composite electrode shows good selectivity and reproducibility. As this composite electrode is applied to detect the circulating cold water sample in a petrochemical plant, the recovery is 93.26%~97.42%, and the relative standard deviation is lower than 5.32%, presenting a satisfactory result.

Key words: nitrites; carboxylated carbon nanotubes; poly neutral red; glassy carbon electrode; electrochemical sensor

亚硝酸盐作为一类含氮无机化合物,广泛存在于自然环境和人们日常生活之中,摄入过量亚硝酸盐对人体将会产生致毒、致癌、致畸等危害^[1-3],因此,为了避免过量亚硝酸盐带来的潜在威胁,建立高效灵敏的亚硝酸盐检测方法尤为重要。传统重氮偶合比色法^[4]灵敏度高、检出限低,是亚硝酸盐检测的国标方法,但该方法存在操作步骤繁多、分析速度慢等弊端,难以实现亚硝酸盐的在线检测。电化学

法^[5]可以通过氧化还原反应得失电子产生电流来检测亚硝酸盐浓度,具有仪器简单、分析速度快、选择性好等优点,是环境监测领域的研究热点之一。但只用裸电极测定亚硝酸盐存在电流响应小、抗干扰能力差的缺点,为获得更好的电流响应,常选择修饰材料对电极进行改性。

近年来,多壁碳纳米管(MWCNT)因具备比表面积大、电化学性能好等优势,成为电化学领域热门

收稿日期:2022-12-02;修回日期:2023-09-28

基金项目:湖北省技术创新专项重大项目(2017ACA179);武汉科技大学“十四五”湖北省特色学科项目(2023B0501)

作者简介:黄凌霄(1998-),男,硕士生;颜家保(1964-),男,硕士,教授,研究方向为废水生物强化、深度处理及在线监测,通讯联系人,972787445@qq.com。

修饰材料之一。Hashwan 等^[6]通过溶液剥离的方式合成了 rGO-MWCNT 杂化材料,表现出优越的电催化性能。中性红(NR)是一种含共轭 π 键的导电聚合物,稳定性好、电子转移效率高,在电极优化方向前景广阔,Kumar 等^[7]制备出了 PNR/CNTs 复合膜应用于抗坏血酸的检测,显示出复合膜优良的导电性和电催化活性。

本文中利用溶液剥离法和水合肼还原法,以 MWCNT 为原材料制备出了羧基化碳纳米管@还原氧化石墨烯纳米带(MWCNT@rGONR)材料。将材料滴涂在玻碳电极表面,同时借助简单可控的电聚合法将中性红修饰到电极上,所制备的 PNR/MWCNT@rGONR 电极能实现 NO_2^- 的快速灵敏检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);扫描隧道电子显微镜(SEM,日本);X 射线衍射仪(XRD,日本);紫外分光光度计(日本岛津集团);pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司);超声波清洗机(昆山美美超声仪器有限公司)。

中性红、亚硝酸钠、硝酸钠、浓硫酸、过氧化氢、高锰酸钾、铁氰化钾、亚铁氰化钾、羧基化碳纳米管、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠均购于武汉欣申试化工科技有限公司;所有化学试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 MWCNT@rGONR 复合材料的制备

MWCNT@rGONR 复合材料的制备分为 2 个步骤。先采用溶液剥离法处理 MWCNT,参照文献^[6],将 100 mg MWCNT 和 24 mL 浓 H_2SO_4 (质量分数 98%)溶液加入圆底烧瓶,室温下磁力搅拌分散完全。随后,将 3 mL H_3PO_4 (质量分数 85%)加入上述溶液后搅拌 15 min,65℃下加入 KMnO_4 搅拌,最后将含有 4 mL H_2O_2 (质量分数 30%)的冰水倒入溶液中以终止反应。通过乙醇和去离子水依次交替离心洗涤 3 次后,真空 65℃干燥 12 h 得到碳纳米管@氧化石墨烯纳米带(MWCNT@GONR)固体粉末。

然后,通过水合肼还原的方式制备 MWCNT@rGONR:取上述制备的干燥 MWCNT@GONR 粉末,通过超声分散于去离子水中得到分散液,85℃下加入 1.5 mL 水合肼溶液并冷凝回流反应 10 h,冷却至室温后过滤,离心洗涤交替 3 次后,真空下干燥 12 h

得到 MWCNT@rGONR 复合材料。

1.3 PNR/MWCNT@rGONR/GCE 的制备

PNR/MWCNT@rGONR 电极的制备包括以下 3 个步骤:电极的预处理、MWCNT@rGONR 电极和 PNR/MWCNT@rGONR 电极的制备。

首先进行电极的预处理:将 GCE 电极表面依次用 1.0、0.3、0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉对电极表面抛光处理,抛光后使用无水乙醇和超纯水对电极超声,除去残留在电极表面的杂质。

然后将 2 mg MWCNT@rGONR 复合材料超声均匀分散在 1 mL 去离子水中,取 6 μL 分散液均匀滴涂到预处理后的 GCE 电极上,红外条件下干燥得 MWCNT@rGONR 电极。

最后以 MWCNT@rGONR 电极为工作电极,采用三电极体系电聚合中性红,制备 PNR/MWCNT@rGONR 电极。具体方法为:将 MWCNT@rGONR 电极在含 5×10^{-4} mol/L 中性红的 NaNO_3 溶液(0.5 mol/L, pH 5.5)中,采用循环伏安法分两步电聚合中性红,先于 -1.4~1.8 V 扫描 15 圈进行电引发,再于 -0.8~0.8 V 扫描 10 圈进行电聚合,扫描速率均为 100 mV/s。

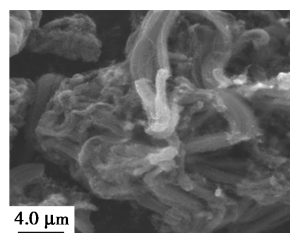
1.4 电化学测试方法

以 PNR/MWCNT@rGONR 电极为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,铂丝电极为对电极,在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS)中进行测试。通过差分脉冲伏安法(DPV)考察该电极对 NO_2^- 的电化学响应,采用计时电流法($I-t$)实现 NO_2^- 的定量检测,所有实验均在室温下重复 3 次。

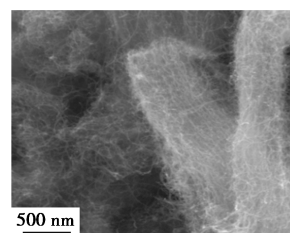
2 结果与讨论

2.1 MWCNT@rGONR 复合材料的表征

采用 SEM 对 MWCNT 和 MWCNT@rGONR 复合材料形貌进行表征,结果如图 1 所示,图 1(a)中能明显观察到 MWCNT 卷曲的管状结构,在图 1(b)高倍率下还能观察到碳纳米管外表面存在卷曲的石墨片层结构。再通过强氧化作用后,卷曲的片层被剥离,导致 MWCNT 的结构发生改变,致使原来的管



(a) 低倍率下 MWCNT 的 SEM 图



(b) 高倍率下 MWCNT 的 SEM 图

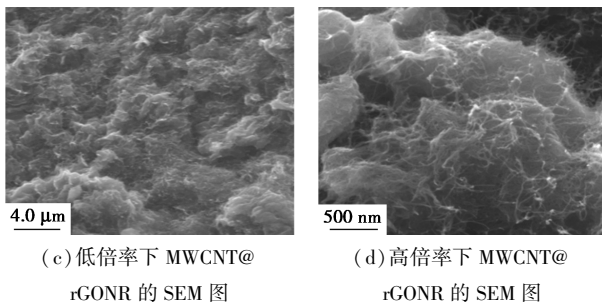
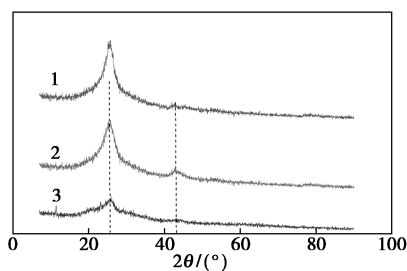


图 1 MWCNT 和 MWCNT@ rGONR 复合材料的 SEM 表征

状结构剥离成了图 1(c)所示的复杂网状结构,将剥离所形成的网状石墨烯结构称为石墨烯纳米带(GONR),缺陷增加,表面积增大,有更多的附着位点。参照文献[8]MWCNT 剥离前后的 SEM 表征,说明成功合成了复合材料 MWCNT@ rGONR。

图 2 分别显示了 MWCNT、MWCNT@ GONR 和 MWCNT@ rGONR 的 XRD 图谱。图中 3 条曲线均在 25.8° 处出现了衍射峰,表明 3 种材料中都存在 MWCNT。由于 MWCNT 的管状结构会存在一些缺陷,导致其 44.4° 处会存在单独少量的石墨烯片层,衍射峰也相应较小。随着 MWCNT 结构的改变,片层状石墨烯开始增多,对比 MWCNT 的 XRD 图谱, MWCNT@ GONR 在 44.4° 处的衍射峰增加。而当 GONR 还原为 rGONR 后,石墨烯层的含氧官能团被还原,使 25.8° 和 44.4° 处衍射峰明显降低,表明材料还原后形成的 MWCNT@ rGONR 呈现出无序性和无结晶性,进一步证明了复合材料的成功合成。



1—MWCNT;2—MWCNT@ GONR;3—MWCNT@ rGONR

图 2 MWCNT、MWCNT@ GONR 与 MWCNT@ rGONR 材料的 XRD 图

2.2 中性红在 MWCNT@ rGONR 电极表面的电聚合

图 3 是中性红在 MWCNT@ rGONR 电极上电聚合的循环伏安图,图 3(a)表示了高电位条件下的电引发反应,使 NR 单体通过电荷转移形成离子自由基,并在电位 0.3 V 处出现氧化峰,自由基中的孤电子与其他 NR 离子自由基的孤电子相结合,形

成 NR 低聚物。图 3(b)为电引发反应后进行的电聚合过程,出现 2 对氧化还原峰分别标记为 P_1 和 P_2 ,其中 P_1 对应着 NR 单体的氧化还原行为, P_2 则对应 PNR 的氧化还原行为。在电引发后 P_2 对应的氧化峰显著提高,能在一个较低的聚合电位条件下使低聚物充分沉积到 GCE 表面,随着扫描速度增加,峰电流逐渐增大,形成致密的 PNR 薄膜。这表明 PNR 能很好地电聚合在 MWCNT@ rGONR 电极的表面上。

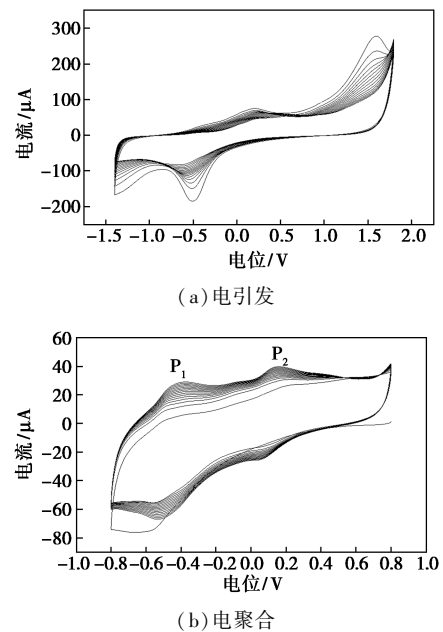
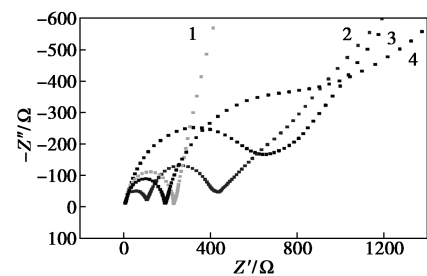


图 3 中性红在 MWCNT@ rGONR 电极上的 CV 图

2.3 不同电极的电化学表征

电化学阻抗谱(EIS)法可用于测量电极在溶液中反应的电子传递电阻,阻抗图半圆部分表示受动力学限制,圆弧半径越大表明材料对电子的阻碍作用越大。本实验采用循环伏安法考察不同电极的电化学行为。实验选取含 0.1 mol/L KCl 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (5 mmol/L) 溶液,从图 4 可以看出,

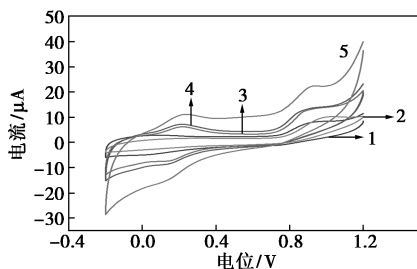


1—GCE;2—PNR/MWCNT@ rGONR/GCE; 3—MWCNT@ rGONR/GCE;4—PNR/GCE

图 4 不同电极上的电化学交流阻抗谱图

PNR/GCE 上相较于 GCE 电阻更低,这可能是由于中性红在电极表面的累积,有效改善了电极表面性能,使电极具有优异的灵敏度和响应速度,将中性红与 MWCNT@ rGONR 材料共同作用,显著提高电子传递效率,相较于 MWCNT@ rGONR 电极的电阻有了明显改善。

图 5 和表 1 研究了 5 种电极在含有 0.1 mmol/L NaNO₂ 的 PBS 溶液的 CV 曲线,从图中可以看出这 5 种电极在电位 0.88 V 均出现了氧化峰。在相同的测试环境下,裸 GCE 氧化峰电流最低,再滴涂 MWCNT 后氧化峰电流有所增大,但低于 MWCNT@ rGONR/GCE,说明复合材料剥离后比表面积增大、反应活性位点增多,氧化峰电流进一步增大。而 PNR/MWCNT@ rGONR/GCE 检测 NO₂⁻ 的峰电流明显高于单独使用其中一种修饰材料所制备的电极,达到了 22.44 μA,证明此电极相较于其他电极对 NO₂⁻ 有更好的响应,即 NR 与 MWCNT@ rGONR 的协同作用能更好地对 NO₂⁻ 进行检测。



1—GCE; 2—MWCNT/GCE; 3—PNR/GCE; 4—MWCNT@ rGONR/GCE; 5—PNR/MWCNT@ rGONR/GCE

图 5 不同电极检测 NO₂⁻ 的 CV 图

表 1 不同电极检测 NO₂⁻ 对应的氧化峰电流

电极	电流/μA
GCE	8.147
MWCNT/GCE	9.704
PNR/GCE	13.810
MWCNT@ rGONR/GCE	13.430
PNR/MWCNT@ rGONR/GCE	22.440

2.4 NO₂⁻ 在电极上的电化学反应机理

采用 CV 法对 NO₂⁻ 在复合修饰电极表面的反应过程进行了研究,分别测试了在不同扫描速度下 PNR/MWCNT@ rGONR/GCE 电催化氧化 NO₂⁻ 的能力,如图 6 所示。发现随着扫描速度的逐步增大,NO₂⁻ 的峰电流也在有规律地增大,对应的峰电位也在逐步增大。

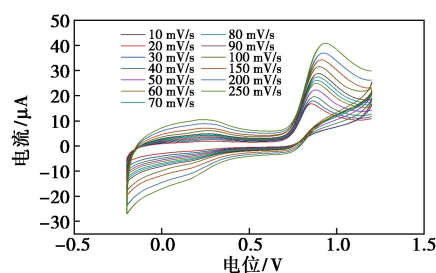
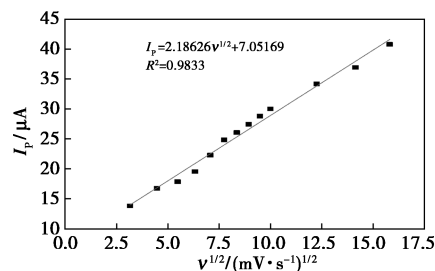


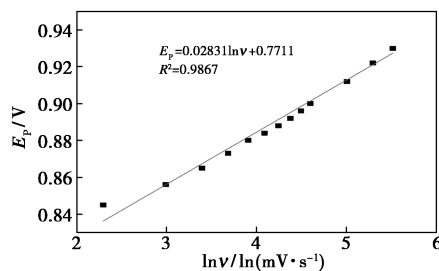
图 6 不同扫描速度下 NO₂⁻ 的 CV 图 (由内到外扫描速度依次为 10~250 mV/s)

图 7(a) 是峰电流与扫描速度开方的关系,拟合后发现两者呈线性关系,表明 NO₂⁻ 在复合修饰电极上的伏安行为受电化学扩散过程控制。图 7(b) 是峰电位与扫描速度自然对数间的关系,拟合后发现两者呈线性关系,根据 Laviron theory 公式:

$$E_p = E_0 + (RT/anF) \ln v + K_0 \quad (1)$$



(a) NO₂⁻ 的峰电流与扫描速度开方的线性关系

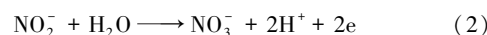


(b) NO₂⁻ 的峰电位与扫描速度自然对数的线性关系

图 7 峰电流和峰电位的扫描速度拟合曲线

在上述公式中, E_0 为标准电位; K_0 为标准速率常数; a 为电子转移系数; n 为转移电子数; R 为阿伏伽德罗常数; F 为法拉第常数; T 为热力学温度。

推出 $dE_p/d \ln v = RT/anF$, 其中 E_p 斜率为 RT/anF 。当 $a=0.5$ 、 $T=298$ K 时,通过图 7 的线性方程可以得知斜率为 0.028 31,计算获得电极反应的电子转移数 $n=1.813 \approx 2$ 。说明 NO₂⁻ 发生的反应有 2 个电子的参与,推测出 NO₂⁻ 发生的反应是电催化氧化反应,失去 2 个电子被氧化为 NO₃⁻,推测 NO₂⁻ 在电极上的氧化机理:



2.5 电极性能参数

2.5.1 线性范围和检出限

图8(a)所示计时电流法是在电位0.88 V的条件下,向0.1 mol/L PBS溶液(pH 4.0)加入不同浓度的NaNO₂溶液并缓慢搅拌,用PNR/MWCNT@rGONR电极检测NO₂⁻的安培响应图。拟合后得到图8(b)曲线,由图可以看出,NO₂⁻浓度与氧化峰电流在1.0×10⁻⁷~1.9×10⁻³ mol/L范围内呈线性关系,获得的线性回归方程为 $I_p = 0.02444c + 0.1036$ ($R^2 = 0.9997$),检出限7.1×10⁻⁸ mol/L (S/N=3)。其中,NO₂⁻响应速度很快,响应时间约为3 s。与表2其他文献报道的NO₂⁻检测方法相比较,PNR/MWCNT@rGONR电极能在保证检出限低于1 μmol/L的情况下,具有很宽的线性范围,对于NO₂⁻的检测具有更优的电催化性能。

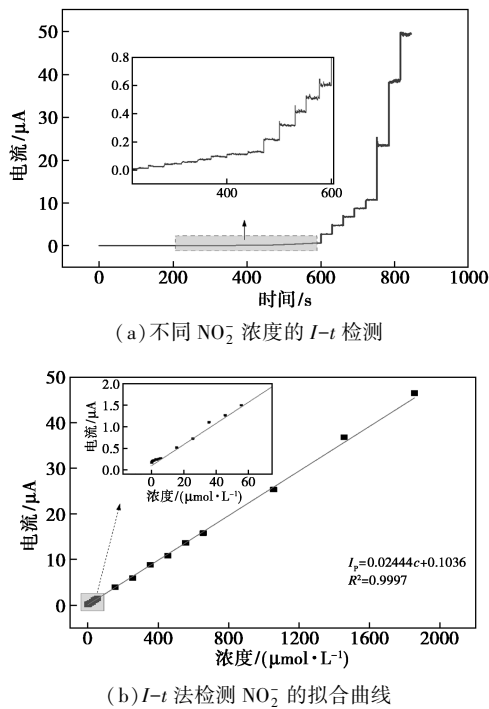


图8 NO₂⁻在PNR/MWCNT@rGONR/GCE上的I-t图及拟合曲线

表2 不同亚硝酸盐复合修饰电极的性能对比

电极	线性范围	检出限
Au/TiO ₂ /CNT ^[9]	4~225	3.0
Ag/HNTs/MoS ₂ -CPE ^[10]	2~425	0.7
Fe ₃ O ₄ @Au@Cys/rGO ^[11]	0.03~344	0.008
Ag ₂ S-MWCNTs ^[12]	3.3~48000	1.1
Co/MWCNTs ^[13]	1.67~264	0.56
PNR/MWCNT@rGONR	0.1~1900	0.071

2.5.2 稳定性、重现性和选择性

图9是PNR/MWCNT@rGONR电极稳定性测试结果,将同一根电极在PBS溶液中保存30 d,每隔2 d对2 mmol/L NO₂⁻进行DPV检测,测得30 d后响应电流为最初测定的92.2%。为进一步考察该电极的性能,采用DPV法用同一根PNR/MWCNT@rGONR电极对4 mmol/L NO₂⁻平行测定7次,从图中可以看出7次所测的峰电流基本相同,相对标准偏差为0.01%,证明了该电极好的重现性。表3是4 mmol/L NO₂⁻中加入10倍量的不同干扰物质,用DPV法检测所得到的峰电流图,发现NO₂⁻的峰电流在7%以内变化,未出现明显的增加、减弱或偏移现象,说明这些干扰物质对测定NO₂⁻影响小,电极抗干扰能力较好。

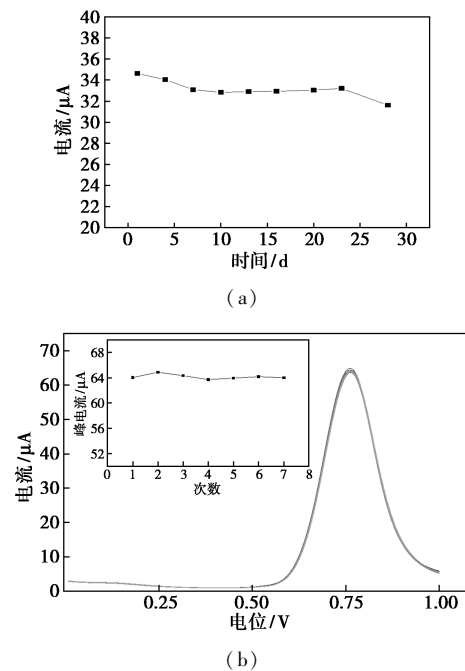


图9 PNR/MWCNT@rGONR/GCE的稳定性 and 重现性

表3 加入不同干扰物质后PNR/MWCNT@rGONR/GCE与NO₂⁻的响应

干扰物质	氧化峰电流/μA	与空白样的偏差/%
无(空白样)	68.2	0
CaCl ₂	67.7	0.733
CuSO ₄	68.1	0.146
H ₃ PO ₄	64.0	6.158
ZnSO ₄	65.4	4.105
NaNO ₃	63.8	6.452
NH ₄ Cl	63.7	6.598
葡萄糖	64.2	5.865
果糖	67.6	0.879

2.5.3 pH 对电极性能的影响

检测底液的 pH 对 NO_2^- 的电化学行为影响较大,将 PNR/MWCNT@rGONR 电极于不同 pH 条件下的 1 mmol/L NO_2^- 溶液中进行比较,实验结果如图 10,当溶液 pH 在 3.5~6.5 范围时,该电极测得的 NO_2^- 氧化峰电流差距不大。随着 pH 的继续增大, pH 7.5 及以上时,溶液呈碱性, NO_2^- 的氧化还原电位(ORP)会随着 pH 的增大而减小,氧化性也会逐渐减小,对电极的电催化氧化的能力影响较大,导致峰电流减小且幅度较大。因此,该电极最适的测试环境偏酸性,适宜的 pH 范围为 3.5~6.5。

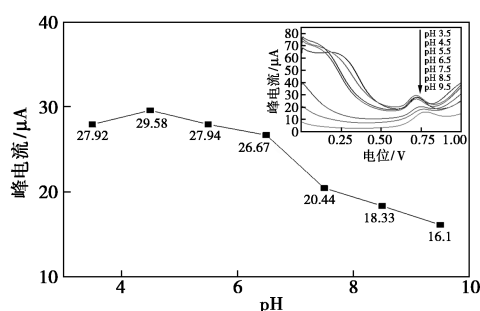


图 10 不同 pH 下 1 mmol/L NO_2^- 与氧化峰电流的关系

2.6 实际水样的检测

以某石化循环冷水为研究对象,考察了 PNR/MWCNT@rGONR 电极检测实际水样中 NO_2^- 的可行性,每个加标样平行测定 3 次,得到如表 4 所示的结果。从表 4 可以看出,复合修饰电极测定 NO_2^- 的平均回收率为 93.26%~97.42%,RSD 低于 5.32%,具有检测实际废水中 NO_2^- 的潜力。

表 4 复合修饰电极检测某石化循环水中 NO_2^- 的结果

分光光度法 测定值/ (mmol·L ⁻¹)	加标量/ (mmol· L ⁻¹)	总浓度/ (mmol· L ⁻¹)	测量值/ (mmol· L ⁻¹)	回收率/ %	平均 回收 率/%	RSD/ %
0.26	0.20	0.46	0.429	93.26	93.26	5.32
			0.448	97.39		
			0.410	89.13		
0.26	0.40	0.66	0.594	90.00	94.69	4.42
			0.617	93.48		
			0.664	100.60		
0.26	0.80	1.06	1.034	97.54	97.42	0.62
			1.049	98.96		
			1.015	95.75		

3 结论

(1) 利用溶液剥离法和水合肼还原法制备出羧

基化碳纳米管@还原氧化石墨烯纳米带(MWCNT@rGONR)。该材料具有较好的电子传输性能和大的比表面积,与中性红共同构建的 PNR/MWCNT@rGONR 电极能快速灵敏地检测 NO_2^- 。

(2) 制备的 PNR/MWCNT@rGONR 电极线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.9 \times 10^{-3}$ mol/L,检出限为 7.1×10^{-8} mol/L(S/N=3)。电极具有良好的抗干扰能力、重现性及稳定性。

(3) 用此电极对某石化循环冷水进行实际水样的测定,回收率为 93.26%~97.42%,RSD 低于 5.32%,表明该电极具有检测实际废水中 NO_2^- 的潜力。

参考文献

- [1] GB 2760—2014. 食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].
- [2] 杨建军,徐建国,段满林.亚硝酸盐中毒-重度高铁血红蛋白血症[J].临床麻醉学杂志,2000,16(12):628-629.
- [3] Hord N G, Tang Y, Bryan N S. Food sources of nitrates and nitrites: The physiologic context for potential health benefits[J]. Am J Clin Nutr, 2009, 90: 1-10.
- [4] Li Y, Zhao C, Li B, et al. Evaluating nitrite content changes in some Chinese home cooking with a newly-developed CDs diazotization spectrophotometry[J]. Food Chemistry, 2020, 330: 127-151.
- [5] 郑冬云,刘晓军,朱珊莹,等.电化学传感法测定水中亚硝酸盐[J].中国环境监测,2014,30(4):140-145.
- [6] Hashwan S S B, Ruslinda A R, Fatin M F, et al. Reduced graphene-oxide-multiwalled carbon nanotubes composites as sensing membrane electrodes for DNA detection[J]. Microsystem Technologies, 2016, 23(8): 341-342.
- [7] Kumar A, Han S S. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2017, 66(4): 159-182.
- [8] 杨顺义.功能化碳纳米复合材料的制备及其对苯二酚异构体的电化学检测研究[D].重庆:重庆大学,2020.
- [9] Sun Luping, Li Hongji, Li Mingji, et al. Simultaneous determination of small biomolecules and nitrite using an Au/TiO₂/carbon nanotube composite-modified electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(13): B567-B572.
- [10] Riahifar V, Haghazari N, Keshavarzi F, et al. The International Journal for the Professional Involved with Research[J]. Technology and Applications of Biosensors and Related Devices, 2018, 109: 279-285.
- [11] Chao Lian, Zhuo Wang, Rui Lin, et al. An efficient, controllable and facile two-step synthesis strategy: Fe₃O₄/RGO composites with various Fe₃O₄ nanoparticles and their supercapacitance properties[J]. Nano Research, 2017, 5(27): 9-12.
- [12] 刘建波,尚永辉,许锦琼. Ag₂S-MWCNTs 纳米复合材料的制备及其电化学传感应用[J].咸阳师范学院学报,2020,35(4): 31-34.
- [13] Wang X, Li M, Yang S, et al. A novel electrochemical sensor based on TiO₂-Ti₃C₂TX/CTAB/chitosan composite for the detection of nitrite[J]. Electrochimica Acta, 2020, 359: 36-38. ■