

基于 ITO 的 Co-ZnO 电极的制备及对邻苯二酚的检测评价

马寅, 杨意, 吴青华, 缪楚宇, 武莹, 李宇春*

(长沙理工大学化学化工学院, 湖南长沙 410000)

摘要:采用分布电沉积法在 ITO 导电玻璃表面制备 Co-ZnO 电极传感器, 并将其用于邻苯二酚的分析检测。利用 SEM、EDS 和 XRD 对制备的 Co-ZnO 电极进行表面形貌、元素组成和晶体结构分析, 并利用循环伏安法和计时电流法对其进行电化学分析。结果表明, Co-ZnO 电极对邻苯二酚具有非常明显的电催化活性, 通过测试分析得到其线性范围为 0.01~10 mmol/L、灵敏度为 1 429.67 mA/(mM·cm²)、检出限为 0.87 μmol/L。通过干扰试验可知, Co-ZnO 电极对其有良好的选择性, 且电极的重现性良好。

关键词:邻苯二酚; ITO 导电玻璃; Co-ZnO 电极; 电沉积

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)03-0206-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.036

Preparation of Co-ZnO electrode based on ITO and evaluation of its detection for catechol

MA Yin, YANG Yi, WU Qing-hua, MIAO Chu-yu, WU Ying, LI Yu-chun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410000, China)

Abstract: A Co-ZnO electrode sensor is prepared on the surface of ITO conductive glass by a distributed electrodeposition method, and used for the analysis and detection of catechol. The surface morphology, elemental composition and crystal structure of the prepared Co-ZnO electrodes are analyzed by means of SEM, EDS and XRD. Their electrochemical property is analyzed through using cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results show that the Co-ZnO electrode has very obvious electrocatalytic activity on catechol. The linear detection range of catechol by Co-ZnO electrode is 0.01–10 mmol·L⁻¹, the sensitivity is 1,429.67 mA·mM⁻¹·cm⁻², and the detection limit is 0.87 μmol·L⁻¹. It is found through interference test that Co-ZnO electrodes have good selectivity and reproducibility.

Key words: catechol; ITO conductive glass; Co-ZnO electrode; electrodeposition

邻苯二酚(C₆H₆O₂)作为一种有毒的酚类物质, 摄入过多会对人体的肺、肾和生殖泌尿道等器官造成危害, 且难于降解, 成为对人类生活环境具有较大污染危害的有机污染物之一^[1-3]。

邻苯二酚主要通过皮肤和黏膜吸收, 因此无法避免摄入, 而长时间的摄入会致癌^[4]。对于邻苯二酚检测的快速性、灵敏性和准确性的提高成为目前的主要研究对象。目前传统的检测方法存在分析速度慢、操作繁琐、仪器昂贵、不便于现场检测等缺点, 如: 分光光度法^[5-6]、色谱法^[7-8]、化学发光法^[9-10]等, 而以电化学测试为基础的电化学传感器技术具备良好的灵敏度、准确性和特异性。同时, 还具有易操作、价格便宜、检测方便、精度高以及方便对数据进行收集和处理的优点, 可以在复杂的体系中展开快速、连续检测和微量检测, 因此其在邻苯二酚的检

测领域起到越来越大的作用^[11-15]。

在众多已探究的电极材料中, 贵金属 Au、Pt 等及其复合材料由于其出色的灵敏度受到大家追捧, 但是由于其价格高昂、使用寿命不长以及没有普适性在工业生产中并不适用^[16]; 比较之下, 钴类过渡金属元素由于其最外层较易失去电子而表现出较好的氧化性, 并且储量丰富、价格相对低廉, 因此逐渐成为检测目标物的敏感基底材料^[17]; 而直接在裸电极上检测邻苯二酚需要过高电位, 并且其电极动力学相对缓慢, 为了解决这个问题, 需要对其进行化学修饰。

ZnO 作为一种直接带隙半导体材料, 具有优良的光学和电学特性, 广泛应用于光学、电学等领域; 并且 ZnO 纳米材料的制备过程和方法简单易行、原料易得、化学稳定性高, 而且其无毒对环境友好, 是

收稿日期: 2023-04-20; 修回日期: 2024-01-05

作者简介: 马寅 (1998-), 男, 硕士生, 研究方向为电化学非酶传感器, 1176989802@qq.com; 李宇春 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为电力系统金属设施的腐蚀及防腐, 通讯联系人, iamlyc@263.net。

进行表面改性的理想材料^[18];最后,ITO导电玻璃具有许多优越的特性,如高透过率、高导电性以及优良的化学稳定性等,因而被广泛应用于半导体和传感器等电子工业领域,可作为基体材料应用在传感器中^[19]。

基于此,笔者采用分布电沉积法制备基于ITO的钴电极材料(Co-ZnO电极)来构建灵敏度高、检测范围广及经济实用的Co-ZnO电化学传感器,并为其在工业生产和市场应用上提供一定的基础理论数据支持。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

ITO导电玻璃(20 mm×15 mm×2 mm,电阻≤10 Ω/cm²),古洛薄板玻璃有限公司生产;Zn(NO₃)₂·6H₂O(AR)、CoCl₂·6H₂O(AR)、无水乙醇(AR)、硼酸(AR)、丙酮(AR)、柠檬酸三钠(AR)、十二烷基硫酸钠(AR),国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器与设备

利用扫描电子显微镜(日本电子,JEOL JSM-7900 F)对样品进行形貌表征;利用X射线衍射仪(德国布鲁克,ADVANCE D8,Cu靶Ka射线,波长λ=0.154 056 nm)对薄膜样品进行物相和结构分析;利用电化学工作站(CHI660E型)采用循环伏安法和电流-时间法进行测试。三电极体系(第1步工作电极为ITO、第2步为Co电极,铂片作为对电极,Ag/AgCl电极为辅助电极)阴极恒电流沉积。

1.3 Co-ZnO电极的制备

Co-ZnO电极的制备实验包括两步:

首先,Co电极的制备。ITO导电玻璃在使用前应进行预处理,首先用去离子水洗涤后,在丙酮中超声5 min后用无水乙醇润洗,放入真空烘箱中干燥。之后在100 mL去离子水中加入40 g/L硼酸和50 g/L柠檬酸三钠使其完全溶解。之后,加入CoCl₂·6H₂O和0.1 g/L的十二烷基硫酸钠进行搅拌至溶液透明后得到电解液,之后在电化学工作站上进行三电极体系沉积得到Co电极。

第2步为Co-ZnO电极的制备。将第1步得到的Co电极作为工作电极,电解液为Zn(NO₃)₂·6H₂O配置的水溶液,加入0.1 g/L十二烷基硫酸钠后用硼酸调节pH至4,之后在电化学工作站上进行电化学沉积得到Co-ZnO电极。

其中CoCl₂·6H₂O为Co的来源,Zn(NO₃)₂·6H₂O为ZnO的来源。硼酸、柠檬酸三钠和十二烷

基硫酸钠用于提升镀层的延展性和改善镀层和基体的结合力,实验的Co盐浓度、Zn盐浓度、沉积电流、沉积时间都为经过实验探究后得到的最佳条件,详细参数如表1所示。

表1 Co-ZnO电极的电解液组成和电沉积参数

电解液组成	参数
$\rho(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	10
$\rho[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	3
Co电极沉积电流/A	0.1
Co电极沉积时间/min	10
Co电极沉积温度/℃	20
Co-ZnO电极沉积电流/A	0.05
Co-ZnO电极沉积时间/min	2
Co-ZnO电极沉积温度/℃	70

2 结果与讨论

2.1 形貌物相分析

2.1.1 SEM分析

利用SEM对最佳制备条件下的Co-ZnO电极的表面形貌进行研究,如图1所示。从图1中可以看出,沉积上去的薄膜致密平整且粘附性良好,粒状结构的钴离子与柳条状的氧化锌交错结合且分布较为均匀。从图1(b)和图1(c)中也可以看出电极表面分布的钴粒子以及附着于钴粒子表面的氧化锌。

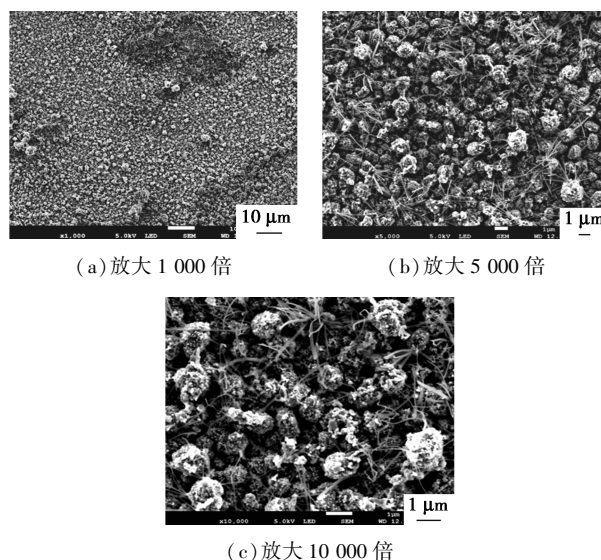


图1 Co-ZnO电极的SEM图

2.1.2 EDS分析

通过EDS能谱仪分析Co-ZnO电极上的元素组成,结果如图2所示。从图2中可以看出,制备的Co-ZnO电极表面主要元素为钴和锌以及氧元素,

其中钴的质量分数为 43.46%，而锌的质量分数为 37.99%，证明制备的 Co-ZnO 电极表面存在的主要元素为钴和锌元素，表明成功地在 Co 电极的表面完成 ZnO 的掺杂，并与 SEM 表征结果一致。

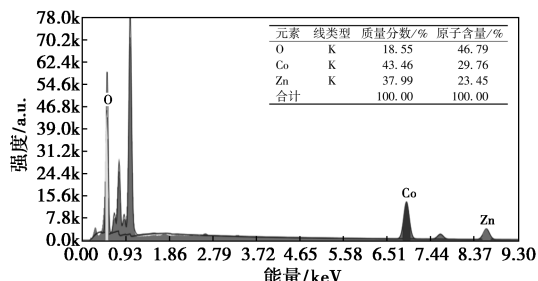
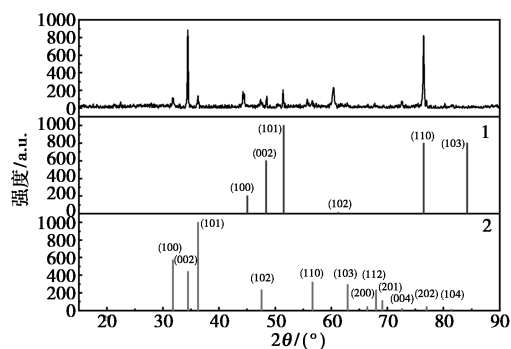


图 2 Co-ZnO 电极表面的 EDS 图

2.1.3 XRD 分析

Co-ZnO 电极的能谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出，Co-ZnO 电极在 2θ 为 31.77、34.42、36.25、47.54、56.60、62.86、72.56、76.95° 处的 ZnO 元素的衍射峰以及在 45、48.41、51.5、61.26、76.45 处 Co 元素的衍射峰。且 Co-ZnO 电极中的 Co 主要位于 (100) 平面，意味着 Co-ZnO 电极表面的 Co 晶体生长富含 (100) 晶面，同理可以得到电极表面 ZnO 主要生长在 (110) 晶面。而 Co-ZnO 电极以纯相的形式存在的原因是由于在测试扫描范围以内无其他杂质，其主要由 Co 以及 ZnO 元素组成。同时随着宽峰宽度的增加，电极表面的主峰强度也随之增加，Co-ZnO 电极有着良好的晶体结构和更小的晶粒尺寸。



1—Co; 2—ZnO

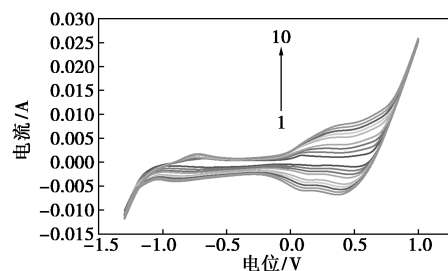
图 3 Co-ZnO 电极的 X 射线衍射分析图

2.2 Co-ZnO 电极的循环伏安测试

在电化学工作站中采用三电极体系(工作电极为 Co-ZnO 电极、铂电极为对电极、Ag/AgCl 电极为辅助电极)对邻苯二酚进行测量，其中电解液采用 0.1 mmol/L NaOH 溶液和不同浓度下的邻苯二酚溶液。

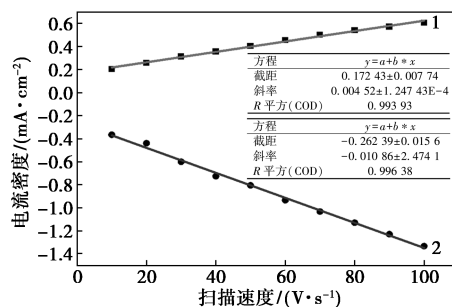
2.2.1 Co-ZnO 电极的循环伏安测试

Co-ZnO 电极在不同扫速下的循环伏安图及氧化还原峰值电流和扫描速率之间的线性关系如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出，扫描速度从 10 mV/s 依次递增至 100 mV/s，控制扫描电位从 -1.20 V 到 1.20 V。Co-ZnO 电极的 3 个氧化峰分别位于 -0.75、-0.05 V 和 0.40 V 左右，而还原峰分别位于 0.10、0.36 V 和 -0.80 V。位于 -0.05 V 和 0.4 V 处的 2 个氧化峰以及 0.10 V 和 0.36 V 处的 2 个还原峰是由 Co-ZnO 电极上的 Co 产生，而位于 -0.75 V 处的氧化峰以及 -0.80 V 处的还原峰则是 Co-ZnO 电极上的 ZnO 的氧化还原峰，表明成功地在 Co 电极上掺杂上了 ZnO；并且由于 ZnO 的掺杂，检测邻苯二酚所需的电压减小，表明在给定的检测电压时，Co-ZnO 电极能够比单独的 Co 电极更加快速地检测到邻苯二酚，提高了对邻苯二酚的检测效率，缩短了检测邻苯二酚所需时间。



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s; 5—50 mV/s; 6—60 mV/s; 7—70 mV/s; 8—80 mV/s; 9—90 mV/s; 10—100 mV/s

(a) 不同扫描速度下的循环伏安图



1—氧化峰值电流; 2—还原峰值电流

(b) 氧化还原峰值电流密度和扫描速率之间的线性关系

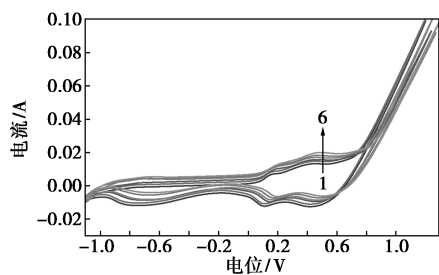
图 4 Co-ZnO 电极的循环伏安图及氧化还原峰值电流密度和扫描速率之间的线性关系

同时对 Co-ZnO 电极的 CV 图建立电极动力学。对 Co-ZnO 电极的扫描速度从 10 mV/s 依次增加至 100 mV/s，扫描电位从 -1.2 V 到 1.2 V 的峰值进行线性拟合得到图 4(b) 所示的线性拟合图。从图 4(b) 中可以看出，电位正向移动，扫描速率的不

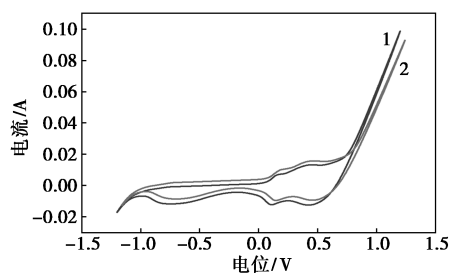
断增加而使氧化还原峰值电流值也随之增大;且扫描速率与峰值电流值呈现出线性相关性,氧化峰值的线性相关系数为0.9939,还原峰值的线性相关系数为0.9964,二者的线性相关系数表明了Co-ZnO电极工作时氧化还原反应是典型的扩散控制电化学过程。

2.2.2 Co-ZnO 电极对邻苯二酚的 CV 表征

在碱性条件下,控制循环伏安法的扫描速率为50 mV/s,在Co-ZnO电极上不同浓度梯度的邻苯二酚的循环伏安曲线如图5(a)所示。从图5(a)中可以看出,邻苯二酚浓度分别为0.01、0.1、1、2、5、10 mmol/L时,得到的循环伏安曲线中的氧化电位在0.4、-0.05、-0.75 V处增强,还原电位在0.36、0.1、-0.8 V处降低,-0.05 V和0.4 V的氧化电位以及0.1 V和0.36 V的还原电位反应来源于Co-ZnO电极上的Co,-0.75 V的氧化电位和-0.8 V的还原电位来源于Co-ZnO电极上的ZnO,这与之前Co电极对邻苯二酚的循环伏安曲线的分析结果类似,并且也能证实成功地掺杂上了ZnO。而且该CV图也表明Co-ZnO电极对其具有一定的电催化能力。从图5(a)中也可以看出,氧化峰电位发生正移,原因是邻苯二酚溶液中局部pH的变化以及钴、氧化锌与邻苯二酚三者之间产生的电化学氧化还原反应所致。在Co-ZnO电极上邻苯二酚发生的电氧



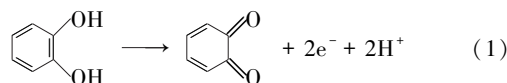
1—0.01 mmol/L;2—0.1 mmol/L;3—1 mmol/L;
4—2 mmol/L;5—5 mmol/L;6—10 mmol/L
(a)不同浓度梯度邻苯二酚的循环伏安曲线



1—对照组;2—1 mmol/L 邻苯二酚
(b)1 mmol/L 邻苯二酚与对照组的循环伏安曲线

图5 Co-ZnO 电极对邻苯二酚的循环伏安图及氧化还原峰值电流和扫描速率之间的线性关系

化的机理为:



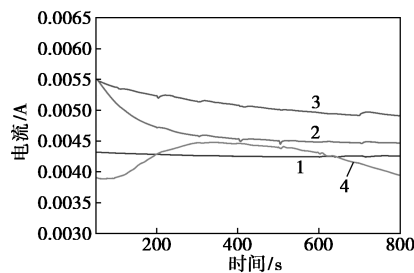
在碱性条件下,Co-ZnO电极在1 mmol/L的邻苯二酚的循环伏安图与对照组的循环伏安图如图5(b)所示。由图5(b)中可以看出,Co-ZnO电极和溶液中的邻苯二酚发生氧化还原反应,表明Co-ZnO电极可以对溶液中的邻苯二酚进行有效地检测。

2.3 Co-ZnO 电极对邻苯二酚的检测及评价

在电化学工作站上利用Co-ZnO电极对邻苯二酚进行检测,检测方法为电流-时间曲线,同时采用三电极体系(工作电极为Co-ZnO电极、铂电极为对电极、Ag/AgCl电极为辅助电极)进行测量,其中电解液为0.1 mmol/L NaOH溶液和不同浓度下的邻苯二酚溶液。

2.3.1 Co-ZnO 电极的工作电压测试

为进一步确定Co-ZnO电极作为邻苯二酚检测电极的性能参数,采用电流-时间曲线测试其检测邻苯二酚的灵敏度和在对邻苯二酚检测时对于干扰物的抗干扰性能。在此之前,需利用电流-时间曲线检测邻苯二酚的最佳测试电位,因此采用三电极体系(工作电极为Co-ZnO电极、对电极为铂片电极、参比电极使用Ag/AgCl电极)对电极表面对邻苯二酚的催化氧化的电位进行测试。保持其他条件不变,电解液为0.1 mol/L NaOH溶液,在其中加入1 mmol/L的邻苯二酚溶液,电流-时间测试曲线如图6所示。从图6中可以看出,随着工作电压的增加,反应电流逐渐增大,在电压达到0.5 V时出现理想的响应电流,而工作电压增加至0.6 V时,电流值有明显的减少,实验过程中发现Co-ZnO电极表面产生脱落现象,表明电流值过大会导致薄膜脱落,使得电极对邻苯二酚的检测电流减小。因此Co-ZnO电极电流-时间曲线测试的工作电位设置为0.5 V,



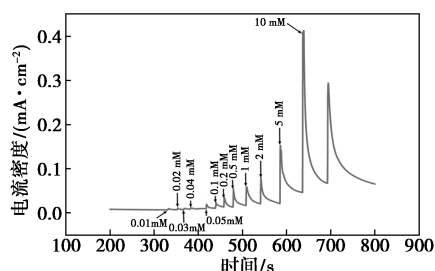
1—0.3 V;2—0.4 V;3—0.5 V;4—0.6 V

图6 不同工作电压下的电流时间曲线

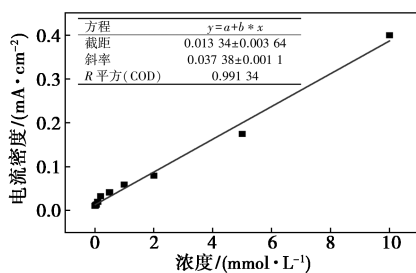
测试结果也与 CV 的测试结果得到的邻苯二酚的氧化峰值电压大小一样,因此确定了 0.5 V 为该电极对邻苯二酚的最优电化学响应电压。

2.3.2 Co-ZnO 电极计时电流测试

相较于计时电流法,Co-ZnO 电极的电流-时间法具有更高的检测灵敏性,且测定时间也长于计时电流法。通过 CV 曲线的 Co-ZnO 电极对邻苯二酚的氧化峰得到其对邻苯二酚最佳的氧化电位为 0.50 V,同时由电流-时间测试得到的 Co-ZnO 电极检测邻苯二酚的最优外加电位为 0.50 V,因此设定电流-时间曲线的实验电压为 0.50 V。不同浓度梯度下的邻苯二酚溶液在碱性条件下发生的氧化反应电流-时间曲线如图 7(a) 所示。通过分析发现,对于添加不同浓度的邻苯二酚,Co-ZnO 电极响应迅速,且邻苯二酚的氧化电流随着加入的邻苯二酚的浓度逐渐增大而逐渐增加,在 10 s 内逐渐到稳态状态,表明 Co-ZnO 电极对邻苯二酚具有快速的电子转移和电催化活性。而电流响应在 700 s 后再缓慢添加高浓度的邻苯二酚后降低,这是由于 Co-ZnO 电极对邻苯二酚的电氧化达到了电极饱和状态。



(a) 不同浓度的邻苯二酚的 Co-ZnO 电极电流-时间曲线



(b) 电流密度值和浓度之间的线性校准图

图 7 邻苯二酚的灵敏度检测试验曲线

电流密度与其各自浓度之间绘制的校准曲线如图 7(b) 所示,从图 7(b) 中可以获得 Co-ZnO 电极对邻苯二酚的检测限、灵敏度和线性范围等参数,其线性校准曲线为: $y=0.0374x+0.0133$,校准曲线从 0.01 mmol/L 到 10 mmol/L 呈线性增强趋势,拟合得到其线性相关系数为 0.9913。最后基于 3 的信噪比,计算得出检出限为 0.87 $\mu\text{mol/L}$,灵敏度为

1 429.67 $\text{mA}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,得到的分析参数对比情况如表 2 所示。

表 2 Co 电极与其他邻苯二酚传感器分析参数的比较

电极材料	检测阈值/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	检出限/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
Co-ZnO	10~1000	0.87
In-ZnO-PI-CNT ^[20]	1~1600	0.39
Co-SnO ₂ /GCE ^[21]	0.1~600	1.3
Fe/APTMS/GO ^[22]	3~112	1.1
NPG ^[23]	2~500	2
ZrO ₂ NPs/Au ^[24]	20~90	7.68
Co-ITO ^[25]	1~260	1

Co-ZnO 电极与其他邻苯二酚传感器相比可以看出,其具有良好的检测阈值和较低的检出限。因此 Co-ZnO 电极可作良好的传感器材料。

2.3.3 Co-ZnO 电极抗干扰实验

通过 Co-ZnO 电极对邻苯二酚进行特异性测试,在含有干扰物的情况下采用电流-时间法研究了该电极对测试的影响,Co-ZnO 电极对邻苯二酚检测的抗干扰曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出,Co-ZnO 电极在电解液中逐渐稳定后,先往电解液中添加浓度为 0.01 mmol/L 的邻苯二酚,可以看出 Co-ZnO 电极对邻苯二酚反应迅速,之后每隔 50 s 滴加其他干扰物;同时将硝基苯酚的浓度增加至 0.05 mmol/L 后滴入,同时将 Cu、Hg、Fe 和 Pb 等常见的金属离子的浓度增加至滴加的邻苯二酚的浓度的 10 倍(0.1 mmol/L)进行检测;结果 Co-ZnO 电极对这些常见的金属离子作为的干扰物没有表现出明显的电流响应,表明 Co-ZnO 电极在测定邻苯二酚时具有良好的特异性。

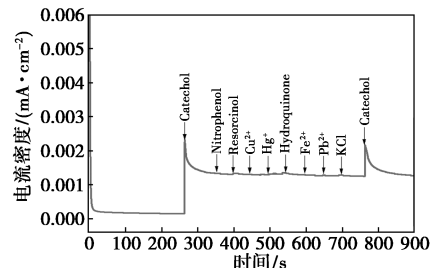


图 8 Co-ZnO 电极对邻苯二酚检测的抗干扰曲线

同时,为了检查氯离子对邻苯二酚检测的影响,添加了浓度为 0.1 mmol/L 的氯化钾溶液进行干扰检测。抗干扰的实验结果表明,即使在含有常见金属离子等干扰物的情况下,Co-ZnO 电极对邻苯二

酚的检测依旧具有良好的特异性。

2.3.4 Co-ZnO 电极的重现性测试

为了验证 Co-ZnO 电极在一定时间后是否能够对邻苯二酚进行有效的检测,对 Co-ZnO 电极进行重现性的实验。同一 Co-ZnO 电极在检测完邻苯二酚后,将其放置一段时间之后再次对其进行邻苯二酚检测的重复实验。主要实验方法为电流-时间曲线,其中电解液为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,检测的邻苯二酚的浓度为 1 mmol/L,其工作电压为之前进行检测时的检测电压(+0.5 V)。对同一电极在 60 d 内进行邻苯二酚的检测,响应电流值如图 9 所示。从图 9 中可以看出,Co-ZnO 电极对邻苯二酚的响应电流值主体呈现为下降的趋势,其主要原因为 Co-ZnO 电极在检测邻苯二酚的过程中与邻苯二酚进行氧化还原反应后产生消耗,同时由于长时间放置于暴露的条件下,Co-ZnO 电极表面可能被部分氧化,因此对检测邻苯二酚产生影响,得到的响应电流值逐渐下降。之后对 Co-ZnO 电极在 60 d 内对邻苯二酚的相应电流值进行相对标准偏差(RSD)计算,得到 30 d 的总体相对标准偏差为 2.28%。前 10 d 的相对标准偏差为 0.88%,在第 10 d 检测邻苯二酚的响应电流值依然达到初始值的 97.55%,表明该传感器的重现性较好。之后每隔 2 d 对其进行邻苯二酚的检测实验,控制测试的邻苯二酚浓度依旧不变,得到的 10~30 d 的相对标准偏差为 1.61%,并且该电极在 30 d 后对邻苯二酚的响应电流值依旧可以达到初始电流的 92.93%;重现性测试说明该电极对邻苯二酚的检测稳定性十分优异。

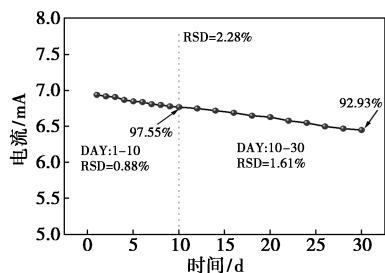


图 9 Co-ZnO 电极的重现性测试曲线

3 结论

通过电流-时间法在 ITO 上成功制备出 Co-ZnO 电极,该电极对邻苯二酚的检测具有良好的快速性、灵敏性和准确性,结论如下:

(1) 沉积上去的薄膜致密平整且粘附性良好,粒状结构的钴离子与柳条状的氧化锌交错结合,且

分布较为均匀。

(2) 制备的 Co-ZnO 电极对邻苯二酚的线性检测范围为 0.01~10 mmol/L,灵敏度为 1 429.67 mA/(mmol·cm²),检出限为 0.87 μmol/L,Co-ZnO 电极对于检测邻苯二酚具有比较宽的线性范围和较高的灵敏度。

(3) 干扰试验显示 Co 电极对邻苯二酚有良好的选择性;且 Co-ZnO 电极对邻苯二酚的检测稳定性十分优异。

参考文献

- [1] Chen J, Guo Z, Zhang H, *et al.* Development of a multimetal-based phosphotriesterase hybrid nanoflowers for decontamination of environmental organophosphorus compounds pollution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136933-136942.
- [2] Mazurkó J M, Kusior A, Radecka M. Electrochemical characterization of modified glassy carbon electrodes for non-enzymatic glucose sensors [J]. *Sensors*, 2021, 21 (23): 7928-7944.
- [3] Manoj D, Gnanasekaran L, Rajendran S, *et al.* A mechanochemical approach for the synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles as dopant on mesoporous TiO₂ for electrochemical determination of catechol [J]. *Environ Res*, 2023, 222: 115358-115365.
- [4] Palanisamy S, Ramaraj S K, Chen S M, *et al.* One pot electrochemical synthesis of poly(melamine) entrapped gold nanoparticles composite for sensitive and low level detection of catechol [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 496: 364-370.
- [5] Figueiredo E C, Tarley C R T, Kubota L T, *et al.* On-line molecularly imprinted solid phase extraction for the selective spectrophotometric determination of catechol [J]. *Microchemical Journal*, 2007, 85 (2): 290-296.
- [6] P. Nagaraja R A V, Sunitha K R A. A new sensitive and selective spectrophotometric method for the determination of catechol derivatives and its pharmaceutical preparations [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2001, 25: 417-424.
- [7] Lan L, Wu S, Yu S, *et al.* Fast and direct determination of catechol-3,6-bis(methyleiminodiacetic acid) prototype in beagle dog plasma using liquid chromatography tandem mass spectrometry: A simplified and high throughput in-vivo method for the metal chelator [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1596: 84-95.
- [8] 吴延晖, 许泓, 肖亚兵, 等. 高效液相色谱法检测化妆品中儿茶酚胺类药物的残留量 [J]. *日用化学工业*, 2009, 39 (6): 439-441.
- [9] 罗祥瑞, 吴芳辉, 董天涯, 等. 氮掺杂石墨烯量子点/Ru(bpy)₃²⁺体系电致化学发光法检测邻苯二酚 [J]. *分析科学学报*, 2020, 36 (3): 364-368.
- [10] Liu Z, Wu H, Ge X, *et al.* A sensitive method to monitor catechol by using graphitic carbon nitride quantum dots as coreactants in Ru(bpy)₃²⁺-based electrochemiluminescent system [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 860: 113910-113918.

(下转第 217 页)