

纳米银修饰 ITO 电极快速测定水中吡虫啉

张宗元¹, 赵佳^{1*}, 杨远¹, 罗惠莉¹, 李启武²

(1. 湖南农业大学环境与生态学院, 湖南长沙 410128;

2. 湖南省长沙生态环境监测中心, 湖南长沙 410001)

摘要: 利用恒电压沉积纳米银制备了对吡虫啉响应良好的电化学传感器。采用扫描电镜 (SEM)、电化学阻抗谱 (EIS) 对电极进行了表征。探讨了缓冲液 pH、扫描速率、干扰物质对实验结果的影响。研究表明, 最佳实验条件 (0.01 mol/L、pH=7 的 PBS 缓冲液, 扫描速率 100 mV/s) 下, 在 10~100 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内含吡虫啉线性伏安扫描的还原峰电流与其浓度呈线性关系 ($R^2=0.9800$), LOD 值为 0.04 $\mu\text{mol/L}$ 。该修饰电极具有电稳定性良好、可重复使用等一系列优点。对河水的添加回收率为 90.05%~103.1%, 与液相色谱测定的结果相符, 表明该传感器在实际样品检测 and 环境保护中具有良好的应用前景。

关键词: 线性扫描伏安法; 电化学传感器; 吡虫啉; 纳米银

中图分类号: X839.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0244-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.044

Rapid determination of imidacloprid in water with nano-silver modified ITO electrode

ZHANG Zong-yuan¹, ZHAO Jia^{1*}, YANG Yuan¹, LUO Hui-li¹, LI Qi-wu²

(1. College of Environment and Ecology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China;

2. Hunan Provincial Changsha Ecological Environment Monitoring Center, Changsha 410001, China)

Abstract: A novel electrochemical sensor for determining imidacloprid is constructed by constant voltage deposition of nano-silver modified electrode, and characterized by means of scanning electron microscopy and electrochemical impedance. The influences of buffer pH, scanning rate, and interfering substances on the experimental results are investigated. It is demonstrated that under the optimal experimental conditions (a PBS buffer with a concentration of 0.01 mol·L⁻¹ and a pH of 7, and a scanning rate of 100 mV·s⁻¹), the reduction peak current of imidacloprid responds linearly to its concentration in the range of 10–100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ with a R^2 of 0.9800 and a LOD of 0.04 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The modified electrode exhibits a series of advantages such as good electrical stability and reusability. It shows the recoveries of 90.05%–103.1% to imidacloprid in river water, which are consistent with the results from liquid chromatography, indicating the potential application in real samples and environmental protection.

Key words: linear sweep voltammetry; electrochemical sensor; imidacloprid; nano-silver

吡虫啉 (IMI) 是一种新型的杀虫剂, 具有低毒高效的特点, 在农业中被广泛运用于植物保护剂, 保护农作物免受害虫的侵害, 例如蚜虫、蝗虫、甲虫等^[1-2]。常用的分析方法包括高效液相色谱法 (HPLC)^[3]、液相色谱-质谱法 (LC-MS)^[4] 和气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[5]。采用色谱法和质谱法虽然测定结果比较准确, 但是制备样品耗时久, 操作比较复杂, 出结果时间比较慢。至于液相色谱-质谱法和气相色谱-质谱法, 使用仪器价格昂贵, 因此, 研究快速、环境友好型的 IMI 测定方法具有重要的现实意义和紧迫性。

近年来电化学方法发展迅速, 具有操作简单、灵敏度高、成本低、环境污染少、易于自动化等优点^[6-7]。IMI 具有明显的电化学活性, 分子末端有一个硝基容易被还原成氨基, 能产生明显的电信号。近年来各种新型电极, 如便携式分子印迹传感

器^[8]、石墨烯修饰电极^[9-11]、功能化多壁碳纳米管电极^[12]、纳米金属材料修饰电极^[13-14]、活性炭电极^[15]等被用于检测作物、食品、环境样品中的吡虫啉。然而这些电极大多以玻碳电极、碳糊电极为基底, 每次使用时需要先打磨, 处理比较麻烦。ITO 导电玻璃广泛运用于材料方面, 有着导电性强、经济、且处理简单等优点。该研究出发点是以 ITO 导电玻璃为基底, 通过电沉积纳米银的方式制成新型电极, 快速检测水中吡虫啉。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

ITO 导电玻璃 (洛阳尚卓科技有限公司 7~10 Ω), 吡虫啉 (纯度 $\geq 96.5\%$, 江苏常隆), 0.01 mol/L PBS 缓冲液 (Biosharp), 97% APTMS (3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 罗恩试剂), 无水乙醇 (纯度 $\geq 99.7\%$, 恒兴

收稿日期: 2023-10-19; 修回日期: 2024-05-08

基金项目: 湖南省重点研发计划 (2023NK2029)

作者简介: 张宗元 (2000-), 男, 硕士生; 赵佳 (1980-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为环境污染物的检测与分析, 通讯联系人, 82215004@qq.com。

试剂),其余所用试剂均为分析纯,由国药集团试剂有限公司生产。溶液均用超纯水进行配制。

1.2 仪器与设备

CHI830B、CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),Agilent 1260 Infinity II 液相色谱仪(美国-Agilent Technologies,带紫外检测器),PHS-3E pH 计(雷磁),KQ-5200 型超声波仪器(昆山市超声仪器有限公司),Sigma 300(德国 ZEISS)。

1.3 银沉积电压和沉积时间的优化

分别施加 0.1、-0.1、-0.3 V 进行沉积,发现 -0.3 V 沉积的电极性能最好,与以往报道的文献结果一致^[11]。沉积时间的长短会影响电极表面银的沉积量及状态,分别沉积 60、80、100 s,发现 100 s 沉积银过多,在电极表面堆积,而 60 s 的表面覆盖不够完整,因此实验中选择沉积时间为 80 s。

1.4 纳米银/ITO 电极的制备

将 ITO 导电玻璃分别置于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:20)、无水乙醇、超纯水中超声 10 min,然后放入 1% 的 APTMS 溶液中浸置 3 h^[16-17],超纯水冲洗干净。置于含有 10 mmol/L 硝酸银溶液和 0.1 mol/L 硝酸钾溶液的烧杯中,恒电压沉积一定时间后用超纯水冲洗,红外灯烘干,制备过程如图 1 所示。

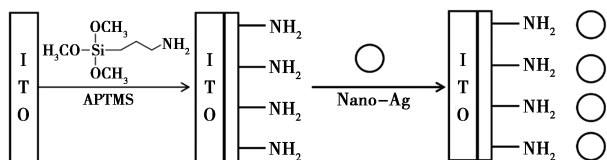


图 1 修饰电极的制备步骤

1.5 电化学测定方法

在室温下,以修饰电极作为工作电极,Ag/AgCl 作为参比电极,铂丝电极作为对电极组成三电极体系,在 0.01 mol/L PBS(pH=7) 缓冲溶液中,进行循环伏安法(CV),电位扫描范围为 -0.5 ~ -1.0 V,扫描速度为 100 mV/s。线性扫描伏安法(LSV),电位扫描范围为 -0.5 ~ -0.8 V,扫描速度为 100 mV/s。采用 CHI660e 在含有 5 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 的溶液中进行交流阻抗测量,起始电位为开路电位,裸 ITO、纳米银/ITO 分别为 0.48、0.31 V,频率范围为 0.1 ~ 100 000 Hz^[18]。

2 结果与讨论

2.1 不同电极的 SEM 表征

图 2 展示的是比例尺为 500 nm 下,未修饰的 ITO[图 2(a)]和纳米银/ITO 电极[图 2(b)]在扫描

电镜下的形态特征。从图中可以看出沉积的纳米银呈树枝状,有着更大的反应比表面积^[19]。

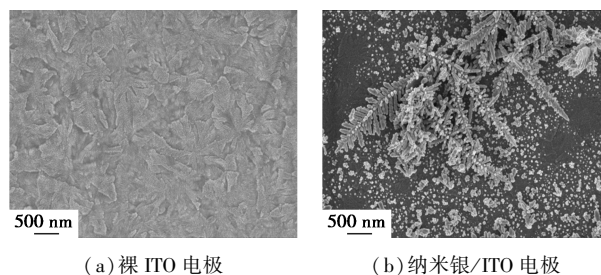


图 2 裸 ITO 电极和纳米银/ITO 电极的 SEM 图

2.2 不同电极的电化学阻抗

电化学阻抗(EIS)常用于考察修饰过程中电极表面的阻抗变化。其中高频的半圆区指示了电子转移限制相关的动力学过程(R_{ct})。从图 3 中可以看出,当纳米银沉积到 ITO 表面时,阻抗明显增加。 R_{ct} 由裸电极的 50 Ω 增加到 100 Ω ,这表明纳米银与 ITO 形成了新的界面^[18]。

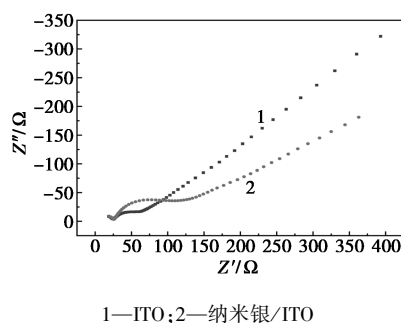


图 3 ITO 电极和纳米银/ITO 电极在含有 5 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 中的 EIS 阻抗谱

2.3 吡虫啉在纳米银/ITO 上的电化学行为

在 PBS 缓冲液中加入 IMI,使其浓度为 60 $\mu\text{mol/L}$,后利用循环伏安法研究了吡虫啉在裸 ITO 电极和纳米银/ITO 电极上的电化学行为,如图 4 所示吡虫啉在裸 ITO 电极上几乎没有响应,而在纳米银/ITO 电极上 -0.75 V 附近出现了明显的

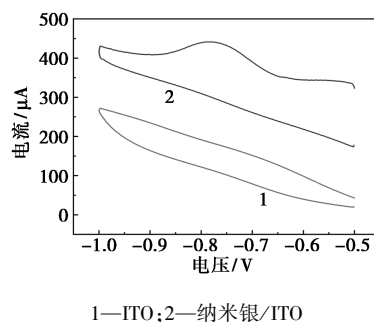
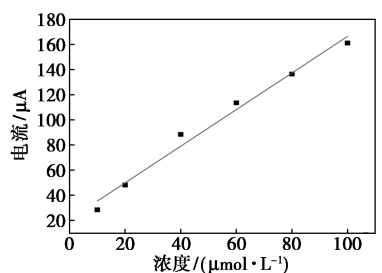


图 4 ITO、纳米银/ITO 的循环伏安图

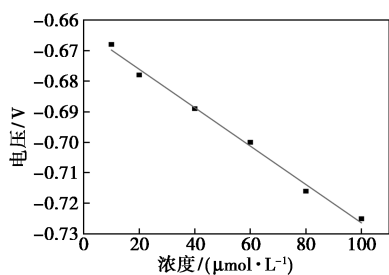
还原峰,这说明纳米银对吡虫啉有良好的催化特性。这与文献关于吡虫啉的电化学研究结果相吻合^[20]。吡虫啉分子在较大的负电位有可以还原的官能团,该不可逆的还原峰对应的是吡虫啉的硝基还原成氨基。

2.4 吡虫啉在纳米银/ITO 电极上的线性范围及检出限

在最优实验条件下,采用线性扫描伏安法考察了吡虫啉在纳米银/ITO 电极上的线性范围(见图 5)。将吡虫啉的浓度从 10 μmol/L 增加到 100 μmol/L,随着浓度的增加,还原峰电流也随之增大,并且与浓度呈良好的线性关系,方程为 $I_p = 1.46x + 20.75$ ($R^2 = 0.98$)。与此同时,峰电位随着浓度的增加逐渐负移,也呈线性关系,可用 $E_p = -0.000628x - 0.66$ ($R^2 = 0.9900$) 表示。通过 $LOD = 3s/m$ 计算出 LOD 值为 0.04 μmol/L,其中 s 为空白信号的标准差($s = 0.02$), m 为标定曲线的斜率($m = 1.46$)^[21],线性范围为 10~100 μmol/L,本电极与报道的一些新型电极进行了对比(见表 1)。从表 1 可以看出,检出限与已经报道的文献相似。



(a) 峰电流



(b) 峰电压

图 5 峰电流、峰电压与 IMI 浓度的关系

表 1 IMI 电化学传感器的比较

| 电极 | 方法 | 线性范围/ (μmol·L ⁻¹) | 最低检测限/ (μmol·L ⁻¹) |
|--|-----|----------------------------------|-----------------------------------|
| 碳糊电极 ^[22] | DPV | 6.7~117.4 | 2.04 |
| AgNDs/GNs/GCE ^[11] | DPV | 1~100 | 0.81 |
| Biosynthesized AgNPs/GCE ^[14] | CV | 0.05~80、 100~750 | 0.02 |

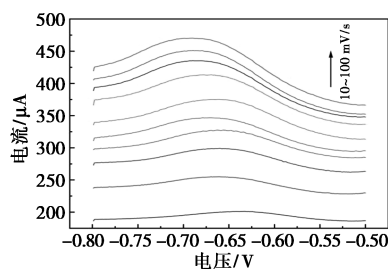
| | | | |
|------------------------------------|-----|---------------|------|
| CuPC/CCE ^[23] | DPV | 0.67~17、17~93 | 0.28 |
| CTAB-GO/MWCNTs/GCE ^[24] | DPV | 1~13.0 | 0.14 |
| 纳米银/ITO(本文中) | LSV | 10~100 | 0.04 |

2.5 干扰物质的影响

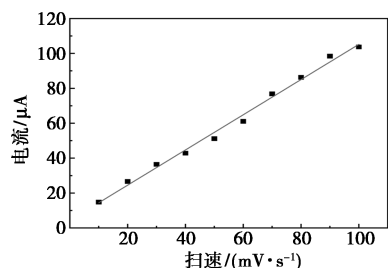
研究了常见干扰物对 IMI 电化学检测的影响。在含有 60 μmol/L IMI 的 PBS 缓冲液中测定,分别加入 1 倍浓度的 Fe²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、噻虫胺、呋虫胺,重复实验 3 次。Mg²⁺、呋虫胺、Fe³⁺ 干扰率分别为 -0.8%、-5%、-5%,均在 10% 以内,证明对检测干扰很小,NH₄⁺ 的干扰率为 -13%,对检测有轻微干扰。而噻虫胺的干扰率为 44%,对检测干扰较大,这是因为噻虫胺与吡虫啉具有相似的结构^[25]。

2.6 扫速对吡虫啉电化学行为的影响

为研究 IMI 在纳米银/ITO 电极上的动力学过程,采用线性扫描伏安法在 10~100 mV/s 范围内考察了扫描速率对 60 μmol/L IMI 峰电流的影响。图 6(a) 展示了不同的扫速下吡虫啉线性扫描伏安曲线的变化。从图 6(b) 中可以看出随着扫描速度的逐渐增大,还原峰电流也不断增大。扫描速率 v (mV/s) 与还原峰电流 (I_p) 呈线性关系 $I_p = 1.0082v + 4.362$ ($R^2 = 0.9932$),并且峰电位差也较小。这一行为证实了吡虫啉的还原反应是由向纳米银/ITO 电极吸附过程控制的。为减小背景电流,获得较高的灵敏度,选择 100 mV/s 作为实验扫描速率。



(a) 不同扫速下 IMI 的 LSV 曲线



(b) 峰电流与扫速的关系

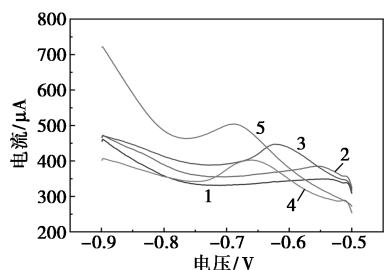
图 6 不同扫速下 IMI 的 LSV 曲线及峰电流与扫速的关系

2.7 pH对吡虫啉电化学行为的影响

根据吡虫啉的还原机理,质子参与还原反应,研究了缓冲溶液 pH 对吡虫啉电化学行为的影响。因为吡虫啉通常在中性或者接近中性的缓冲液中,具有较好的电化学性质^[26],故实验的 pH 设置的范围为 5.5~7.5。从图 7 中可以看出,吡虫啉的峰电流随着 pH 的增大先增大后减小,峰电位随着 pH 增大的同时负向移动,其中峰电位与 pH 曲线呈直线关系,斜率为 -0.0771 ,相关系数 R^2 为 0.9897 。根据能斯特方程^[27]:

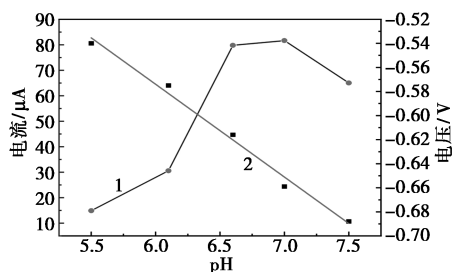
$$E_p = (-0.0592m/n)pH + b$$

式中, n 为电化学反应中的电子转移数; m 为参与电化学反应的质子数。说明 m 与 n 的值相等,进一步证实了图 8 吡虫啉还原机理^[11]。



1—pH=5.5;2—pH=6.1;3—pH=6.6;4—pH=7.0;5—pH=7.5

(a)为不同 pH 下 IMI 的 LSV 响应



1—峰电流;2—峰电压

(b)峰电流/峰电压与 pH 的关系

图 7 不同 pH 下 IMI 的 LSV 响应及峰电流/峰电压与 pH 的关系

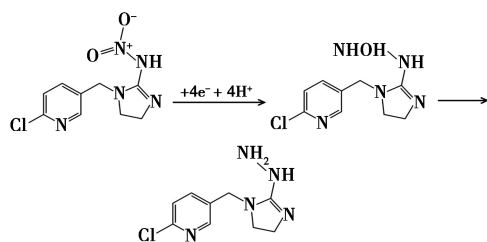


图 8 吡虫啉还原机理

2.8 修饰电极的稳定性及再利用性

为考查修饰电极的稳定性,用同一电极在含有 $60\ \mu\text{mol/L}$ 的 IMI 溶液中,连续测量 5 次。此外,用

同一支电极对 5 份 $60\ \mu\text{mol/L}$ 的 IMI 分别测定 LSV 峰电流响应值, RSD 为 3.2% ,稳定性好。同时,进行了 ITO 玻璃的回收再利用,将使用过的 ITO 玻璃用上文 1.4 同样方法进行处理,重新在上面电沉积纳米银然后放入到 IMI 中进行测定,这样重复 5 次, RSD 为 4.2% ,展现了良好的重复利用特性(见表 2)。

表 2 电极的重复性

| 测试次数 | 电极 a | | 再生电极 b | | 新制电极 c | |
|------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------|--------------------|
| | 峰电流/ μA | RSD/% | 峰电流/ μA | RSD/% | 溶液编号 | 峰电流/ μA |
| 1 | 106.90 | | 109.90 | | ① | 105.90 |
| 2 | 101.80 | | 105.60 | | ② | 109.20 |
| 3 | 105.80 | 2.20 | 101.60 | 4.20 | ③ | 112.70 |
| 4 | 108.50 | | 99.20 | | ④ | 108.40 |
| 5 | 104.00 | | 100.60 | | ⑤ | 116.10 |

2.9 实际样品的测定

在长沙市芙蓉区浏阳河边随机取的河水样品过滤后,分别添加一定浓度的吡虫啉溶液,使其浓度分别为 20 、 40 、 60 、 80 、 $100\ \mu\text{mol/L}$,分别采用电化学方法和传统的液相色谱法进行测定。平行实验 3 次。从表 3 的结果可以发现电化学测定的结果与液相色谱法的测定结果相差在 $11.00\% \sim 18.67\%$,且回收率较高(见表 3)。

表 3 添加回收率

| 样品 | 测试方法 | IMI | IMI | 回收率/% | HPLC | HPLC |
|----|------|--|--|--------|--|-------|
| | | 添加量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | 检出量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | | 检出量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | 回收率/% |
| 河水 | LSV | 20 | 18.01 | 90.05 | 15.80 | 79.00 |
| | LSV | 40 | 39.80 | 99.50 | 34.64 | 86.60 |
| | LSV | 60 | 63.11 | 105.00 | 52.16 | 86.33 |
| | LSV | 80 | 82.11 | 102.60 | 68.14 | 85.18 |
| | LSV | 100 | 103.10 | 103.10 | 91.18 | 91.18 |

3 结论

实验采用电化学工作站三电极体系,利用恒电压沉积将纳米银沉积到 ITO 电极表面,构建了一个对吡虫啉有特异性检测的电化学传感器。通过扫描电镜观察了电极表面形态,用电化学阻抗(EIS)谱分析了电极性质。对工作电极制作条件进行了优化,探究 PBS 缓冲液的 pH、LSV 的不同扫描速率、干扰物对分析结果的影响。在优化实验条件下,用

线性扫描伏安法(LSV)得到了峰电流与吡虫啉浓度相关的线性方程,线性浓度范围为10~100 $\mu\text{mol/L}$, LOD值为0.04 $\mu\text{mol/L}$,为将来进一步的研究提供了参考意义。此传感器对吡虫啉有很好的选择性,且性质稳定,可多次利用。对河水中的加标回收率在90.05%~103.10%,对水环境中吡虫啉的测定具有积极的意义。

参考文献

- [1] Chen C, Han Z, Lei W, *et al.* A sensitive electrochemical sensor based on polypyrrole/electrochemically reduced graphene oxide for the determination of imidacloprid [J]. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2019, 9(3): 143-52.
- [2] 程宏英,沈祖妍,张艺伦,等.球壳 TiO_2 -吡咯共聚膜的制备及吡虫啉测定[J].*分析试验室*, 2022, 41(11): 1280-1284.
- [3] 马伟超,李一婧,曹会弟.甘蓝中吡虫啉的残留量及清洗方式研究[J].*食品研究与开发*, 2019, 40(20): 180-184.
- [4] 覃国新,劳水兵,莫仁甫,等.超高效液相色谱串联质谱法测定上海青基质中吡虫啉和啉霉胺残留[J].*现代食品科技*, 2017, 33(12): 262-266, 238.
- [5] 刘永波,刘海山,王红芳.固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定蔬菜、水果中吡虫啉残留量[J].*理化检验:化学分册*, 2007, (1): 23-25.
- [6] Öndeş B, Muti M. Electrochemical determination of neonicotinoid insecticide clothianidin by nanomaterial based disposable electrode [J]. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 2020, 12(3): 392-401.
- [7] Wu Y, Guo K, Zhao J, *et al.* Highly sensitive and selective electrochemical detection of clothianidin using reduced graphene oxide-anionic pillar [6] arene composite film [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 179: 107465.
- [8] Peng S, Yang S, Zhang X, *et al.* Analysis of imidacloprid residues in mango, cowpea and water samples based on portable molecular imprinting sensors [J]. *PLoS One*, 2021, 16(9): e0257042.
- [9] Lei W, Han Z, Si W, *et al.* Sensitive and selective detection of imidacloprid by graphene-oxide-modified glassy carbon electrode [J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(6): 1063-1067.
- [10] Yan L, Li Z, Zhang S. Direct electrodeposition to fabricate a graphene nanosheet-modified electrode for imidacloprid determination [J]. *Nano*, 2016, 11(7): 1650074.
- [11] Majidi M R, Ghaderi S. Facile fabrication and characterization of silver nanodendrimers supported by graphene nanosheets: A sensor for sensitive electrochemical determination of Imidacloprid [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 792: 46-53.
- [12] Paiva W D A, Oliveira T M B F, Sousa C P, *et al.* Electroanalysis of imidacloprid insecticide in river waters using functionalized multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(10): B431.
- [13] Srinivasan S, Nesakumar N, Rayappan J B B, *et al.* Electrochemical detection of imidacloprid using Cu-rGO composite nanofibers modified glassy carbon electrode [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104(4): 449-454.
- [14] Pan G, Chen J, Guang J. Electrochemical determination of imidacloprid in soil sample based on photosynthesized silver nanoparticles from *Hypnea musciformis* [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2016, 11: 5952-5961.
- [15] Si W, Han Z, Lei W, *et al.* Fast electrochemical determination of imidacloprid at an activated glassy carbon electrode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 161(1): B9.
- [16] Markovich I, Mandler D. Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium-tin oxide (ITO) surfaces [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 500(1/2): 453-460.
- [17] Chu L, Zhang X. Electrochemical detection of chloride at the multi-layer nano-silver modified indium-tin oxide thin electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 665: 26-32.
- [18] Yu Y, Jia M, Tian H, *et al.* The fabrication of silver ion implantation-modified electrode and its application in electrocatalytic oxidation of formaldehyde [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 123-127.
- [19] Xing S, Xu H, Chen J, *et al.* Nafion stabilized silver nanoparticles modified electrode and its application to Cr(IV) detection [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 652(1/2): 60-65.
- [20] Kumaravel A, Chandrasekaran M. Electrochemical determination of imidacloprid using nanosilver Nafion®/nanoTiO₂ Nafion® composite modified glassy carbon electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 158(1): 319-326.
- [21] Mei X, Wang X, Huang W, *et al.* A novel polycaprolactone/polypyrrole/ β -cyclodextrin electrochemical flexible sensor for dinotofuran pesticide detection [J]. *Food Chemistry*, 2024, 434: 137194.
- [22] Papp Z, Švancara I, Guzsány V, *et al.* Voltammetric determination of imidacloprid insecticide in selected samples using a carbon paste electrode [J]. *Microchimica Acta*, 2009, 166: 169-175.
- [23] Majidi M R, Asadpour-Zeynali K, Bamorawat M, *et al.* Determination of Imidacloprid in tomato grown in greenhouse based on copper(II) phthalocyanine modified carbon ceramic electrode by differential pulse voltammetry [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2011, 58(2): 207-214.
- [24] Han J J, Ma L P, Liu D L, *et al.* Preparation of a highly sensitive and selective modified electrode for imidacloprid determination based on a nanocomposite cetyltrimethylammonium bromide-functionalized graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes [J]. *Ionics*, 2023, 29(1): 399-410.
- [25] Ganesamurthi J, Keerthi M, Chen S M, *et al.* Electrochemical detection of thiamethoxam in food samples based on Co₃O₄ Nanoparticle @ Graphitic carbon nitride composite [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189: 110035.
- [26] El-Akaad S, Mohamed M A, Abdelwahab N S, *et al.* Capacitive sensor based on molecularly imprinted polymers for detection of the insecticide imidacloprid in water [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 14479.
- [27] Paula S A, Ferreira O A E, César P A. Determination of imidacloprid based on the development of a glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide and manganese(II) phthalocyanine [J]. *Electroanalysis*, 2020, 32(1): 86-94. ■