

文章编号 1672-6634(2024)03-0022-12

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023100011

改性氮化碳/铜基 MOF 纳米复合材料修饰 电极对草甘膦的电化学检测研究

王琪^{1,2}, 刘瑶^{1,3}, 舒傲澜^{1,2}, 熊婵如^{1,3}, 陈星^{1,2,3}

(1. 合肥工业大学 工业装备与技术研究院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009; 3. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要 使用铜基 MOF 材料(Cu-BTC)和含羰基杂环的介孔氮化碳(CN)合成的纳米复合材料修饰电极构建了电化学传感器,采用差分脉冲伏安法检测水环境中的草甘膦。该传感器的检测机理是通过 Cu^{2+} 与草甘膦发生络合反应,使得响应电流发生降低。所制备的材料通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射技术、X 射线光电子能谱和傅立叶变换红外光谱等进行表征,确认了其形貌与结构。实验结果表明,该传感器具有高的灵敏度,检出限为 0.157 6 pg/L,线性范围为 $10^{-6} \sim 10^{-12}$ g/L,对草甘膦具有良好的选择性。当评估该传感器以检测实际水样中的草甘膦时,回收率达到 94%~107%,表现出很高的准确性和实用性。

关键词 差分脉冲伏安法; Cu-BTC; 介孔氮化碳; 电化学检测; 草甘膦

中图分类号 X52

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Functionalized Carbon Nitride/Copper-based MOF Nanocomposites Modified Electrode for Electrochemical Detection of Glyphosate

WANG Qi^{1,2}, LIU Yao^{1,3}, SHU Aolan^{1,2},
XIONG Chanru^{1,3}, CHEN Xing^{1,2,3}

(1. Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. School of Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract The electrochemical sensor was constructed based on the nanocomposite, which was synthesized from copper-based MOF (Cu-BTC) and mesoporous carbon nitride (CN) containing carbonyl heterocyclic rings. The as-fabricated sensor was used for the detection of glyphosate with the differential pulse voltammetry method. The detection mechanism of the sensor is the decrease in the response current caused by the complexation reaction between Cu^{2+} and glyphosate. To confirm the morphology and structure of the nanocomposite, it was characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction technology, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that the sensor had a highly sensitive response toward glyphosate in a linear

收稿日期: 2023-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(21777164); 安徽省科技重大专项项目(202003a07020004)资助

通信作者: 陈星, 男, 汉族, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 水污染控制技术, E-mail: xingchen@hfut.edu.cn。

range of $10^{-6} \sim 10^{-12}$ g/L with a detection limit of 0.157 6 pg/L, and it had good selectivity for glyphosate. When the sensor was used for the detection of glyphosate in real water samples, the recoveries were in the range of 94%~107%, demonstrating its high accuracy and practicality.

Key words differential pulse voltammetry; Cu-BTC; mesoporous carbon nitride; electrochemical detection; glyphosate

0 引言

草甘膦[N-(膦酰甲基)甘氨酸, GLY]是目前世界上应用最广泛的有机磷除草剂之一^[1,2],具有高效、低毒和非选择性等优点,主要应用于农田、果园和林业等。随着 GLY 使用量的增加,使得作物、土壤和地表水等介质中存在大量的草甘膦残留物。同时,由于其具有良好的水溶性和水生利用模式,所以很容易进入食物链,对人类健康存在潜在风险(包括致癌作用)。为了有效分析和控制水环境中的 GLY 含量,亟需发展快速方便的草甘膦检测技术。

传统的 GLY 检测技术主要采用色谱分析方法(如气相色谱法^[3]、液相色谱法^[4]和质谱法^[5]等),具有高灵敏度和选择性等特点,但是其高成本、样品制备过程繁琐等缺点在一定程度上限制了其广泛应用^[6]。而电化学方法具有仪器设备简单、操作步骤少和灵敏度高等优点^[7],在农药残留检测领域具有一定的应用前景。由于 GLY 电化学活性差,需要选择优异的电极修饰材料^[8]。

近年来,纳米材料被广泛应用于传感器和电极方面,用于检测许多小分子,包括有机磷农药^[9]。纳米材料的优点是改善了比表面积,提高了检测灵敏度。基于 Ag^+ 与 GLY 之间的螯合作用, Li 等人^[10]制备了纳米 Ag 修饰石墨氮化碳(CN)的光电化学传感器用于检测 GLY。该传感器的线性范围为 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Khenifi 等人^[11]通过共沉淀或电沉积在 Pt 电极表面制备 NiAl-LDH 的电流传感器用于检测 GLY,该传感器的线性范围为 $0.01 \sim 0.90 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,检测限为 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Chang 等人^[9]研究了结合氧化铜和多壁碳纳米管的电化学传感器,通过添加 GLY 后电话性和荧光强度的降低来测量 GLY 的含量,检测限为 $0.67 \mu\text{g/L}$,线性范围为 $0.002 \sim 0.01 \text{ mg/L}$ 。Do 等人^[12]使用旋涂技术将 chitosan/ZnO 薄膜沉积在 Au 芯片上制成表面等离子共振传感器用于检测 GLY,检测限低至 $8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

金属有机框架(MOF)材料具有比表面积大、孔隙率高、结构可控以及丰富的活性金属位点等优点,被广泛应用于吸附分离、气体储存和催化等领域^[13-15]。近年来,MOFs 作为一种新型催化剂,更多地被用作电化学传感平台检测某种物质^[16],例如过氧化氢^[17]、抗坏血酸^[18]和有机磷农药^[19]。与其它金属相比,Cu 的电化学活性高、电阻低以及催化性能优异。并且,在以往的研究中发现 Cu 基纳米材料对 GLY 表现出高的亲和力^[20-22]。Cu 基 MOF 材料(Cu-BTC)是一种由金属 Cu 和有机配体均三苯甲酸自组装形成的 MOFs 材料。基于 GLY 中的磷酸基团、羧基和胺基易与 Cu^{2+} 在 Cu-BTC 金属中心形成 GLY- Cu^{2+} 络合物从而抑制电流响应的机理,Cao 等人^[23]将 Cu-BTC 制备成 GLY 的电化学传感器。但是由于 Cu-BTC 的导电性较差,限制了其在传感器领域的应用^[24]。提升基于 Cu-BTC 传感器的信号是目前急需解决的难题。

石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是由 C 和 N 元素组成的非金属半导体,具有类石墨相的层状结构^[25]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有出色的化学稳定性、高的热稳定性、制备工艺简单以及价格低廉等优点,使其能够应用在电化学传感器领域。近年来, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 成为一种优良的碳基纳米颗粒载体材料^[26]。基于金属离子与 GLY 之间的螯合作用,建立了 GLY 光电化学传感界面。研究表明,碳基材料与 MOF 之间的相互协同作用有益于提高 GLY 检测灵敏度^[27]。

基于此,本工作设计合成一种高灵敏度、选择性和无酶的传感器,用于检测水体中 GLY。该传感器基于 GLY 与金属离子的螯合作用导致 CN/Cu-BTC 复合材料活性位点数量减少,从而引起响应电流的降低。使用 CN/Cu-BTC 纳米复合材料作为检测基质,材料的大比表面积可以增加电极反应部位,并进一步提高检测性能。该研究在实际水样中 GLY 农药的检测方面具有巨大的应用潜力。

1 实验

所用草甘膦、三水合硝酸铜、尿素、2-硫脲嘧啶、均苯三甲酸(BTC)、无水乙醇、氧化铝粉末、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙酸、乙酸钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、柠檬酸钠、柠檬酸、铁氰化钾、氯化钾,均为分析纯。

1.1 CN/Cu-BTC 纳米复合材料的制备

选择尿素为前驱体制备羰基杂环介孔氮化碳(CN)^[28,29]。在去离子水中加入 10 g 尿素和 100 mg 2-硫脲嘧啶,在室温下搅拌 2 h 后,放在 60 °C 的烘箱中干燥。然后,将所获得粉末用玛瑙研钵碾碎后,在 550 °C (升温速率为 5 °C/min) 的马弗炉中煅烧 4 h,冷却至室温后,即得到含羰基杂环的介孔 CN 样品。

通过溶剂热法合成 Cu-BTC^[30]。首先,将 3 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 去离子水中制备溶液 I,将 1.5 g BTC 溶解于 20 mL 乙醇和 20 mL DMF 混合物中制备溶液 II;然后,将溶液 I 和溶液 II 混合,在室温下搅拌 10 min 后,将混合物转移到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 85 °C 下保持 24 h。冷却后,离心分离获得蓝色产物,用乙醇洗涤数次,最后在 160 °C 下干燥 15 h 获得 Cu-BTC。

通过溶剂热法合成 CN/Cu-BTC 复合材料^[31]。将适量的 CN 样品添加到 Cu-BTC 前驱体溶液中,搅拌 5 min 后超声处理 30 min。然后遵循合成 Cu-BTC 的步骤,最终得到 CN/Cu-BTC 复合材料。

1.2 CN/Cu-BTC 纳米材料修饰玻碳电极的制备

将进行预处理清洗后的裸玻碳(GCE)电极放在空气中风干处理。同时,取 1 mg CN/Cu-BTC 纳米复合材料加入 1 mL 去离子水中,超声处理 20 min 使其均匀分散,得到 CN/Cu-BTC 悬浮液。最后,取 5 μL 悬浮液滴涂在裸玻碳(GCE)电极表面,干燥后得到 CN/Cu-BTC 纳米材料修饰的玻碳电极,记为 CN/Cu-BTC GCE。

1.3 材料表征和电化学测量方法

采用 X-Pert PRO MPD 型固定靶 X 射线衍射仪(XRD)、Gemini 500 型场发射扫描电子显微镜(SEM)、JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)、能量色散 X 射线光谱仪(EDS)、Thermo Nicolet 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)、ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征了材料的形貌、结构和组成。

采用 CHI760e 型计算机控制电位器的电化学工作站进行传感数据处理,使用电化学三电极体系,以改性后的 GCE 作为工作电极,Pt 作为对电极,Ag/AgCl 作为参比电极。在含有 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原探针的电解质溶液中,采用循环伏安法(CV)和电化学阻抗法(EIS)对 CN/Cu-BTC GCE 进行电化学表征。其中,CV 测量的相关参数为:电压范围为 $-0.2 \sim 0.6$ V,扫速为 0.1 V/s。EIS 测量的相关参数为:频率范围为 $10^6 \sim 1$ Hz,开路电压为 0.20 V,振幅为 5 mV。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc (pH 5.0) 溶液中,采用差分脉冲溶出伏安法(DPV)对草甘膦进行电化学检测,沉积电位为 -1.0 V,富集时间为 150 s,跃迁电压为 5 mV,振幅为 5 mV,脉冲幅度为 50 mV,脉冲宽度为 50 ms,取样宽度为 40 ms,脉冲周期为 0.1 s。

2 结果与讨论

2.1 CN/Cu-BTC 纳米复合材料的表征

图 1(a, b) 为 Cu-BTC 和 CN/Cu-BTC 复合材料的 SEM 图。Cu-BTC 呈现出典型的八面体形状,这与文献报道的一致^[32]。从图 1(b) 可以观察到,羰基杂环介孔 CN 的引入并没有改变 Cu-BTC 的形貌,这表明在结晶过程中 CN 的化学干扰较小。此外,还可以清楚地观察到 CN 颗粒附着在 Cu-BTC MOF 表面,说明成功制备了 CN/Cu-BTC。图 1(c, d) 为 CN 和 CN/Cu-BTC 纳米复合材料的 TEM 图像。从图 1(c) 中可以看出,羰基杂环介孔 CN 表面有很多孔状结构,这是由于煅烧过程中 2-硫脲嘧啶中硫元素的挥发所导致的,这为 GLY 的检测提供更多的吸附位点^[33,34]。图 1(d) 中黑块为 Cu-BTC,同样可以观察到 Cu-BTC 边缘负载着大量 CN,这与 SEM 图像一致。图 1(e) 为 CN/Cu-BTC 纳米复合材料的 EDS 图谱,可以观察到纳米复合材料中 C、N、O、Cu 元素的均匀分布。

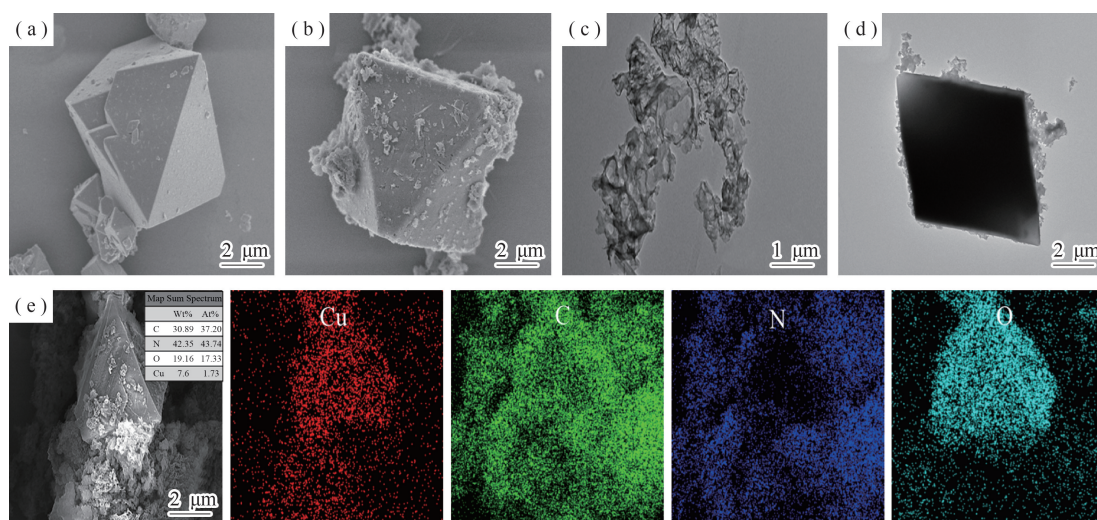


图1 (a) Cu-BTC 和(b) CN/Cu-BTC 的 SEM 图像;(c) CN 和(d) CN/Cu-BTC 的 TEM 图像;(e) CN/Cu-BTC 的 EDS 结果

Fig. 1 SEM images of (a) Cu-BTC and (b) CN/Cu-BTC; TEM images of (c) CN and (d) CN/Cu-BTC; (e) EDS results of CN/Cu-BTC

通过 XRD 对材料的晶体结构进行表征。Cu-BTC、CN 和 CN/Cu-BTC 复合材料的 XRD 图谱如图 2(a) 所示,CN/Cu-BTC 在 13° 和 27.3° 分别有一个强的衍射峰,为 CN 的衍射峰,分别对应于 CN 的(100)和(002)晶面^[35]。其他峰与 Cu-BTC 基本吻合。CN/Cu-BTC 复合材料的所有衍射峰与 CN 和 Cu-BTC 的衍射峰一致^[36,37],说明 CN/Cu-BTC 复合材料已成功制备。

通过 FTIR 光谱分析了所制备材料的特征官能团。Cu-BTC、CN 和 CN/Cu-BTC 复合材料的 FTIR 光谱如图 2(b)所示,可以观察到 Cu-BTC、CN 和 CN/Cu-BTC 的 FTIR 光谱没有特别大的差异。在 $3\,000 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 区域宽带可以归因于表面吸附的水分子和尿素中剩余未反应的 N—H 基团^[38]。位于 $1\,000 \sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 区域内的几个强峰是来自于 C—N 的伸缩振动^[39,40]。而位于 808 cm^{-1} 处的红外吸收峰对应于 CN 的七嗪环中存在面外弯曲振动模式^[41]。

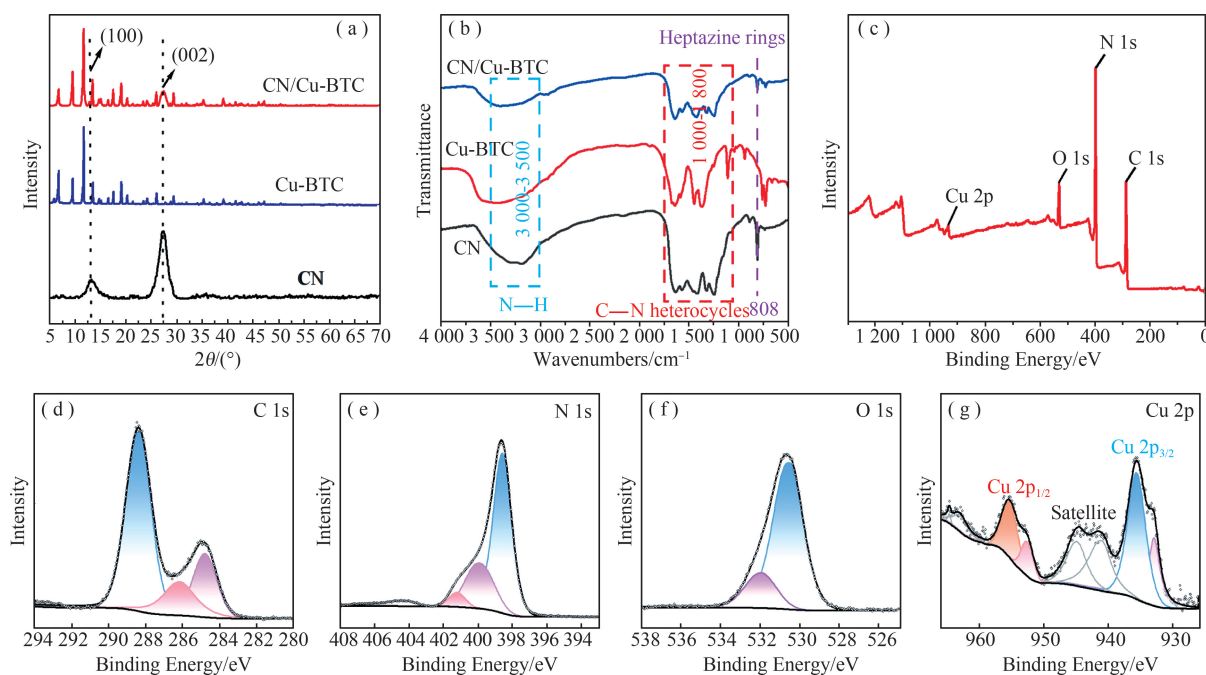


图2 CN/Cu-BTC 纳米复合材料的(a) XRD 图谱、(b) FTIR 光谱和(c~g) XPS 光谱图

Fig. 2 (a) XRD patterns, (b) FTIR spectra and (c~g) XPS spectra of CN/Cu-BTC nanocomposites

通过 XPS 光谱研究了材料近表面元素的化学状态。如图 2(c) 所示,在 CN/Cu-BTC 复合材料中观察到 N 1s 特征峰,表明氮化碳已成功附着到 Cu-BTC 结构上。在 CN 和 CN/Cu-BTC 中[图 2(d,e)],可以观察到相同的 C 1s 和 N 1s 光谱图,表明它们的化学状态相似。其中,C 1s 的结合能峰位于 284.8、286.13、288.40 eV,可分别可归因于 C—C 键、C—NH_x 键、氮化碳主链的 N=C—N 键的存在^[42]。N 1s 中位于 398.6、299.88、401.23 和 404.26 eV 的峰分别对应于 sp² 芳香 N 键(C=N—C)、叔氮基团 N—(C)₃、sp³ 杂化末端氨基官能团(C—NH—)和 π 激发^[43]。在图 2(g)中,对于 Cu 2p 的 XPS 光谱,位于 932.9 eV 处的峰归因于 Cu(I)物质,在 935.6 eV 处的 Cu 2p_{3/2} 峰及其震荡卫星峰与 Cu(II)有关,在 952.6 eV 处出现的峰与在 962.9 eV 处的峰归属于 Cu 2p_{1/2}^[44]。

为了探究氮化碳材料的负载对 Cu-BTC 结构的影响,通过氮气吸附-脱附等温线分析了样品的表面积和孔隙特性(图 3)。对于 CN 样品,显示出 IV 型 H3 迟滞回线,证实了介孔结构的存在,其孔径分布为 0~10 nm。对于 Cu-BTC 样品,显示出 I 型 H4 型滞后环。而 CN/Cu-BTC 样品显示 I 型 H3 型滞后环。CN、Cu-BTC 和 CN/Cu-BTC 的比表面积分别为 94.428、1 098.247、342.449 m²/g,孔容分别为 1.043、0.084、0.675 cm³/g。从以上结果可以看出,由于 CN 介孔结构,使 CN/Cu-BTC 孔容增加,有助于草甘膦的吸附。

2.2 修饰电极的电化学性能表征

以 GCE、CN/GCE、Cu-BTC/GCE 和 CN/Cu-BTC/GCE 为工作电极,通过 CV 曲线和 EIS 谱评估了不同修饰电极表面上的电子转移速率以及电化学反应过程,如图 4 所示。

循环伏安法用于了解氧化还原过程和反应中间体。图 4(a)为循环伏安图谱,CN/GCE 的氧化还原峰值较高于 Cu-BTC/GCE,这是因为 Cu-BTC 的导电性不好,电子转移速率较慢。CN/Cu-BTC/GCE 的氧化还原峰值高于 Cu-BTC/GCE 和 CN/GCE,说明 CN 与 Cu-BTC 之间的协同作用有利于促进氧化还原反应的进行。图 4(b)为不同修饰电极的 EIS 谱,阻抗法是被用来探索电极表面与电解质溶液的界面过程。一般分为高频区和低频区,高频区由半圆组成,对应电极表面与电解质溶液之间的电子转移电阻(R_{et});低频区的线性部分对应电解质溶液中的扩散。与 CN/GCE 和 Cu-BTC/GCE 相比,CN/Cu-BTC 修饰电极的 R_{et} 值有所降低,具有良好的导电性,这表明 CN 与 Cu-BTC 之间的协同作用能增强材料的导电性。进一步通过等效电路模拟,分析了三种不同修饰电极的电化学阻抗数据,如图 4(b)所示。其中 CN/GCE、Cu-BTC/GCE 和 CN/Cu-BTC/GCE 的电子转移电阻分别为 314.5、557.6 和 224.9 Ω 。图 4(c)为不同修饰电极在 0.1 mol · L⁻¹ NaAc-HAc 缓冲溶液中的 CV 曲线,裸玻碳上没有氧化还原峰;与 CN/GCE 和 Cu-BTC/GCE 相比,CN/Cu-BTC/GCE 出现了明显的反应峰。经草甘膦处理后,CN/Cu-BTC/GCE 的响应电流明显降低,这是因为电极上的 Cu-BTC 与草甘膦发生反应,导致响应电流降低。

在含有 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 氧化还原探针的溶液中,分别记录了 CN/GCE、Cu-BTC/GCE 和 CN/Cu-BTC/GCE 在不同扫描速率中的 CV 曲线。从图 5(a~c)中可以看出,峰值电流均随扫描速率的增大而增大。并且,CN/GCE、Cu-BTC/GCE 和 CN/Cu-BTC/GCE 的峰值电流强度(I_p)与扫描速率平方根呈线性关系,说明电极受到扩散控制。通过 Randles-Sevcik 公式计算了不同修饰电极的电化学活性表面积^[45,46] $I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C_0$,式中 n 为电子数, A 为电化学活性面积, D 为扩散系数, ν 为扫描速率, C_0 为 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (氧化还原对)的浓度 (mol · L⁻¹)。计算得出 CN/GCE、Cu-BTC/GCE 和 CN/Cu-BTC/GCE 的电化学活性表面积分别为 0.041 1、0.031 9、0.046 6 cm²。与 CN/GCE 和 Cu-BTC/GCE 相比,CN/Cu-BTC/GCE 传感界面呈现出较大的电化学活性表面积,表明 CN 的加入可以有效提高 Cu-BTC 的电活性。

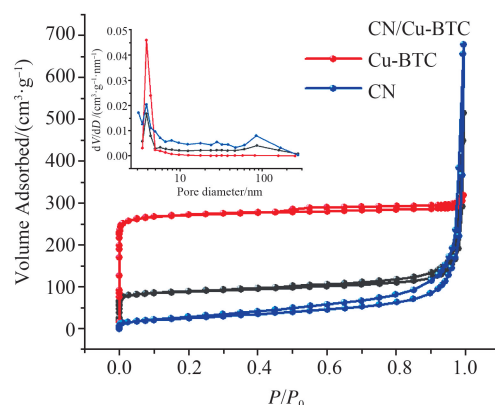


图 3 CN, Cu-BTC 和 CN/Cu-BTC 的 N₂ 吸附-解吸等温线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of CN, Cu-BTC and CN/Cu-BTC

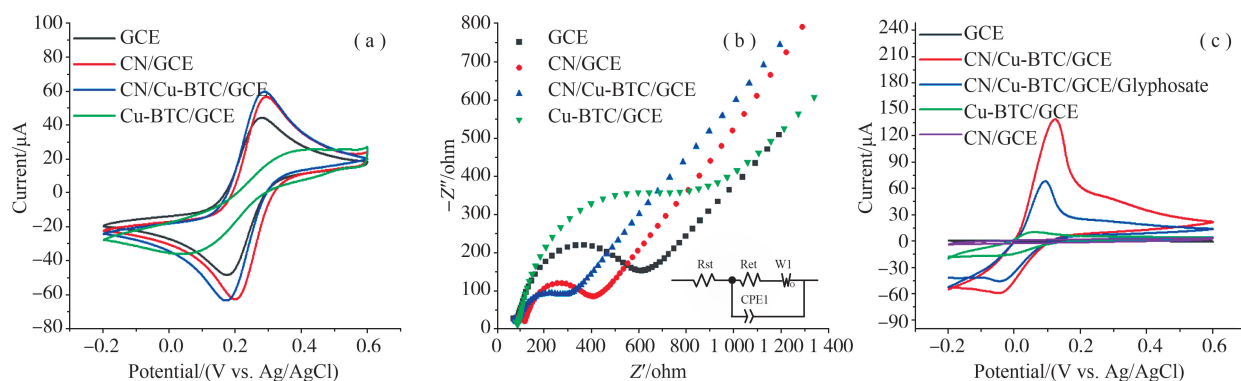


图4 GCE、CN/GCE、Cu-BTC/GCE 和 CN/Cu-BTC/GCE 在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} / 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中 (a) CV 曲线和 (b) EIS 谱图以及等效电路图; (c) 在 pH 为 5.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc-HAc}$ 缓冲溶液中不同修饰电极的 CV 曲线, 扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 4 (a) CV curves and (b) EIS spectra and equivalent circuit diagrams of GCE, CN/GCE, Cu-BTC/GCE, and CN/Cu-BTC/GCE in $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} / 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ solution; (c) CV curves of differently modified electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc-HAc}$ buffer solution at pH 5.0 with a scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

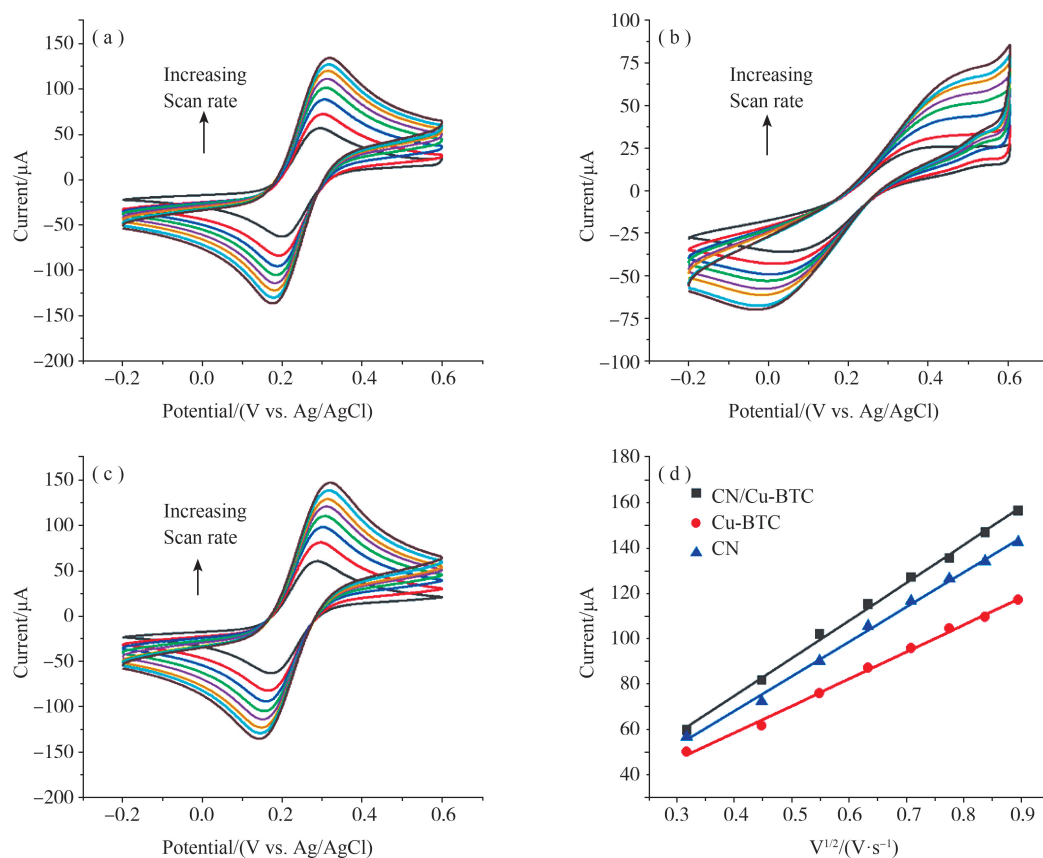


图5 在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} / 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中 (a) CN/GCE; (b) Cu-BTC/GCE 和 (c) CN/Cu-BTC/GCE 在不同扫描速率下 ($0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 \text{ V/s}$) 的循环伏安曲线图, 扫描电压范围是 $-0.2 \sim 0.6 \text{ V}$; (d) CN/GCE、Cu-BTC/GCE 和 CN/Cu-BTC/GCE 的峰值电流强度与扫描速率平方根的校准曲线

Fig. 5 CV curves of (a) CN/GCE, (b) Cu-BTC/GCE and (c) CN/Cu-BTC/GCE in $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} / 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ solution at different scanning rates ($0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 \text{ V/s}$) with scanning voltages ranging from -0.2 to 0.6 V ; (d) Calibration curves of peak current intensities versus the square root of the scan rates of CN/GCE, Cu-BTC/GCE and CN/Cu-BTC/GCE

2.3 电化学参数优化

为了获得具有高灵敏度的草甘膦差分脉冲伏安响应信号,以 CN/Cu-BTC 修饰电极作为工作电极对 10 ng/L 草甘膦的 DPV 响应情况进行对比,分析缓冲溶液、pH 值、富集电压和富集时间对实验的影响,从而得到最优的实验条件。首先,对不同的缓冲溶液进行比较,图 6(a)为 10 ng/L 草甘膦在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc、磷酸缓冲溶液(PBS)和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, pH 值为 5.0 的不同缓冲溶液的差分脉冲伏安响应。草甘膦在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 缓冲溶液中没有明显的响应信号,同时在 PBS 缓冲液中只能观察到微弱的响应信号。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液中草甘膦的响应信号是 PBS 缓冲溶液中的 8 倍,因此选用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 作为最佳缓冲溶液。图 6(b)显示了草甘膦检测在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液中响应电流随 pH 值的变化。在 pH=5 时,草甘膦获得最大的响应电流。图 6(c)显示了在 pH 为 5.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液中草甘膦的 DPV 响应电流随沉积电位的变化。除 -1.1 V 以外,随着沉积电位的增大,响应电流逐渐增大,草甘膦的峰值电流在 -1.0 V 时达到最大。当沉积电位继续增大时,响应电流有所降低。因此,草甘膦的最佳沉积电位为 -1.0 V 。如图 6(d)所示,随着沉积时间变长,峰值电流也随之增大。当沉积时间大于 150 s 时,由于电极表面饱和,响应电流缓慢增加。因此,选择 150 s 作为草甘膦预浓缩的最佳时间。

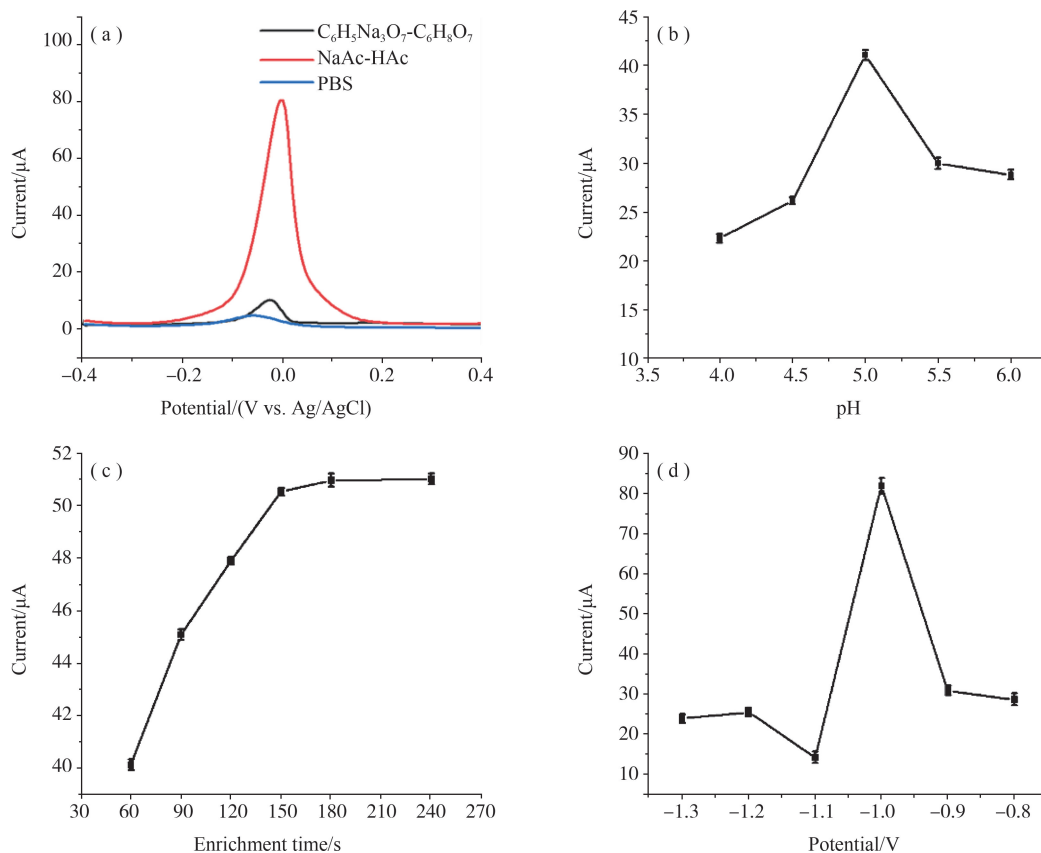


图 6 CN/Cu-BTC 修饰电极检测草甘膦的实验条件优化 (a) 缓冲溶液; (b) pH 值; (c) 富集时间; (d) 富集电压

Fig. 6 Optimization of experimental conditions for the detection of glyphosate at CN/Cu-BTC modified electrode.

(a) buffer solution; (b) pH value; (c) enrichment time; (d) enrichment voltage

2.4 CN/Cu-BTC 修饰电极检测草甘膦

选用优化后的实验参数,在 DPV 模式下使用 CN/Cu-BTC/GCE 工作电极测试了 $0 \sim 1 \mu\text{g/L}$ 的浓度范围内的草甘膦的差分脉冲溶出伏安曲线,见图 7(a)。如图 7(b)所示,电化学响应电流与草甘膦浓度之间呈现出良好的线性关系: $y = -8.668x - 24.193$, $R^2 = 0.996$ 。CN/Cu-BTC/GCE 工作电极检测草甘膦的灵敏度(S)为该线性拟合方程的斜率。检测限(LOD)的公式计算为 $\text{LOD} = 3\sigma/S$,定量限(LOQ)的公式计算为 $\text{LOD} = 10\sigma/S$ 。其中, σ 为信号噪声比。计算得到该改性电极检测草甘膦的 LOD 和 LOQ 分别为 0.157 6 和 0.525 3 $\mu\text{g/L}$ 。经过调研发现,CN/Cu-BTC 改性的电极具有较高的灵敏度和较低的检测限。

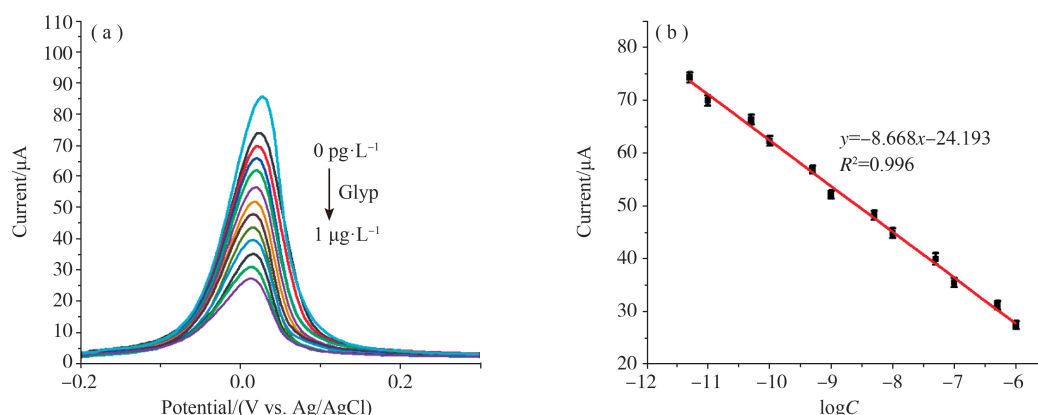


图7 0~1 $\mu\text{g/L}$ ($0, 1.0 \times 10^{-12}, 5.0 \times 10^{-12}, 1.0 \times 10^{-11}, 5.0 \times 10^{-11}, 1.0 \times 10^{-10}, 5.0 \times 10^{-10}, 1.0 \times 10^{-9}, 5.0 \times 10^{-9}, 1.0 \times 10^{-8}, 5.0 \times 10^{-8}, 1.0 \times 10^{-7}, 5.0 \times 10^{-7}, 1.0 \times 10^{-6}$ g/L) 的浓度范围内草甘膦在 pH 为 5.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液, 富集电位为 -1.0 V , 富集时间为 150 s 的条件下的 (a) DPV 响应和 (b) 草甘膦浓度和响应电流的校准曲线

Fig. 7 (a) DPV response of glyphosate in the concentration range of 0~1 $\mu\text{g/L}$ ($0, 1.0 \times 10^{-12}, 5.0 \times 10^{-12}, 1.0 \times 10^{-11}, 5.0 \times 10^{-11}, 1.0 \times 10^{-10}, 5.0 \times 10^{-10}, 1.0 \times 10^{-9}, 5.0 \times 10^{-9}, 1.0 \times 10^{-8}, 5.0 \times 10^{-8}, 1.0 \times 10^{-7}, 5.0 \times 10^{-7}, 1.0 \times 10^{-6}$ g/L) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc buffer solution at pH=5.0 with an enrichment potential of -1.0 V and enrichment time of 150 s and (b) calibration curves of glyphosate concentration and response current

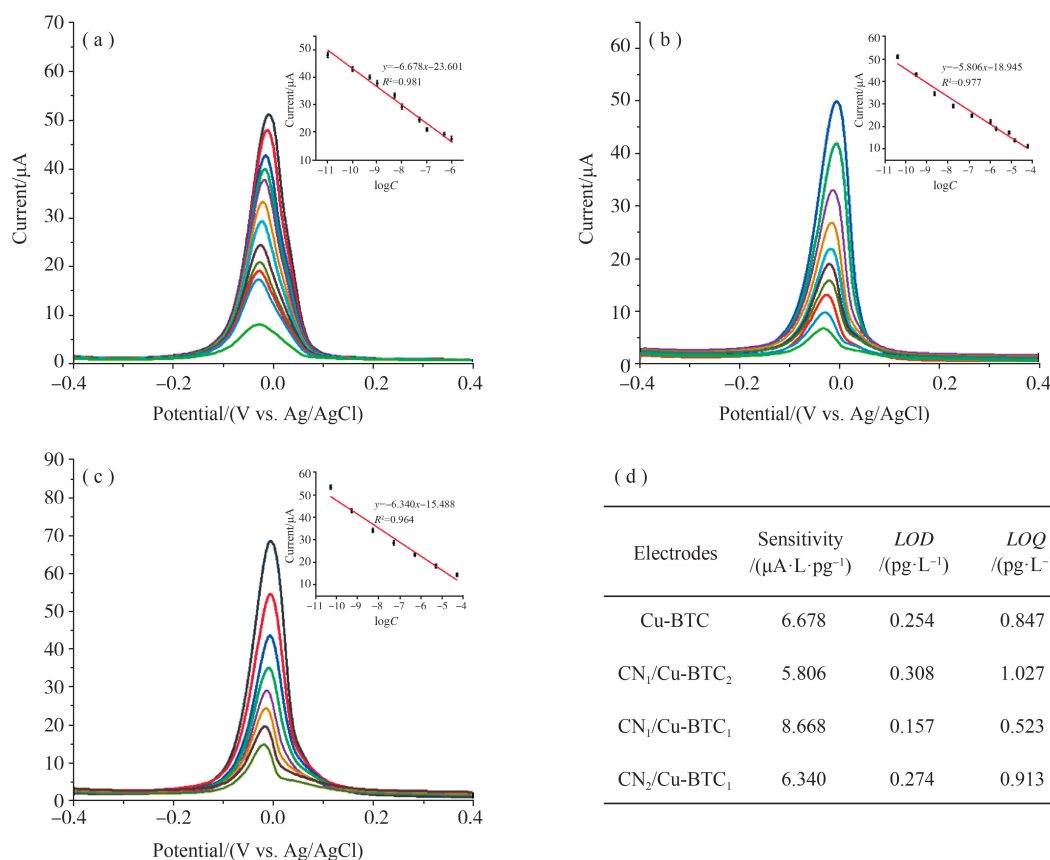


图8 在 pH 为 5.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液, 富集电位为 -1.0 V , 富集时间为 150 s 的条件下, 不同浓度草甘膦 ($0, 1.0 \times 10^{-12}, 5.0 \times 10^{-12}, 1.0 \times 10^{-11}, 5.0 \times 10^{-11}, 1.0 \times 10^{-10}, 5.0 \times 10^{-10}, 1.0 \times 10^{-9}, 5.0 \times 10^{-9}, 1.0 \times 10^{-8}, 5.0 \times 10^{-8}, 1.0 \times 10^{-7}, 5.0 \times 10^{-7}, 1.0 \times 10^{-6}$ g/L) 在 (a) Cu-BTC GCE; (b) CN₁/Cu-BTC₂ GCE 和 (c) CN₂/Cu-BTC₁ GCE 上的 DPV 响应信号以及校准曲线; (d) 不同改性电极检测草甘膦的灵敏度、LOD 和 LOQ 对比

Fig. 8 DPV response signals of different concentrations of glyphosate ($0, 1.0 \times 10^{-12}, 5.0 \times 10^{-12}, 1.0 \times 10^{-11}, 5.0 \times 10^{-11}, 1.0 \times 10^{-10}, 5.0 \times 10^{-10}, 1.0 \times 10^{-9}, 5.0 \times 10^{-9}, 1.0 \times 10^{-8}, 5.0 \times 10^{-8}, 1.0 \times 10^{-7}, 5.0 \times 10^{-7}, 1.0 \times 10^{-6}$ g/L) and the calibration curves on (a) Cu-BTC GCE, (b) CN₁/Cu-BTC₂ GCE, and (c) CN₂/Cu-BTC₁ GCE at pH 5.0 in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc buffer solution with an enrichment potential of -1.0 V and an enrichment time of 150 s; (d) Comparison of sensitivity, LOD and LOQ of different modified electrodes for glyphosate detection

随后,在 pH 为 5.0 的 NaAc-HAc 缓冲溶液,富集电位为 -1.0 V ,富集时间为 150 s 的实验条件下,考察了 Cu-BTC 修饰的 GCE 和不同浓度 CN/Cu-BTC 修饰的 GCE 对草甘膦的检测性能。图 8 显示了化学修饰电极随草甘膦浓度变化的 DPV 响应。随着草甘膦浓度的增加,峰值电流逐渐降低。这表明了该复合材料适用于痕量草甘膦的检测。得到的电流与草甘膦浓度的校准曲线显示出较高的相关系数,进一步证明了线性分析的准确性和有效性。图 8(a)为 Cu-BTC/GCE 作工作电极检测草甘膦的响应图,显示出较差的灵敏度,这可能是由于 Cu-BTC 导电性不好造成的。图 8(b)和图 8(c)展示了不同浓度的改性氮化碳与 Cu-BTC 复合材料检测草甘膦的响应图,从图 8(d)可以观察到改性氮化碳与 Cu-BTC 的比例为 $1:1$ 时检测限最低。表 1 中,与其他不同方法检测草甘膦的传感器进行了对比,结果显示本工作制备的传感器性能更优。

表 1 比较了所设计电化学传感器在检测草甘膦方面的性能

Table 1 Comparison of the performance of the designed electrochemical sensors with other methods for the detection of glyphosate

Methods	Linear range	LOD	Ref.
$\text{g-C}_3\text{N}_4$ decorated Ag^+ based PEC sensor	$1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$30\text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$	[10]
NiAl-LDH based sensor	$0.01 \sim 0.90\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	[11]
CuO/MWCNTs based fluorescence sensor	$0.002 \sim 0.01\text{ mg/L}$	$0.67\text{ }\mu\text{g/L}$	[9]
Surface plasmon resonance sensor	$0 \sim 0.59\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$8\text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$	[12]
Electrochemical sensors	$10^{-6} \sim 10^{-12}\text{ g/L}$	0.1576 pg/L	This Work

2.5 抗干扰性能评估

研究了常见的干扰离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Na^+)以及常见的有机磷农药(乙草胺、毒死蜱、甲基对硫磷、乐果、马拉硫磷、久效磷、敌百虫和多菌灵)对草甘膦检测性能的影响。从图 9 可知,CN/Cu-BTC 纳米复合材料修饰玻碳电极检测草甘膦具有较高的灵敏度和良好的针对性,可在不进行预处理或预浓缩的情况下对水环境进行草甘膦的实时检测,具有良好的抗干扰性能。

2.6 稳定性能评估

在含有 10 ng/L 草甘膦的电解质溶液中,考察了构建传感界面的稳定性。图 10(a)为草甘膦在 CN/Cu-BTC 修饰电极上连续 7 天检测的 DPV 响应曲线。可以观察到,草甘膦检测的响应电流并没有明显的变化。通过计算得到草甘膦溶出信号的相对标准偏差(RSD)为 4.2% ,说明该传感器在七天内重复检测时是稳定的。

进一步对该传感器的重现性进行评估,制备了 5 个 CN/Cu-BTC 修饰电极对 10 ng/L 草甘膦溶液进行检测。如图 10(b)所示,结果表明检测电流信号的 RSD 值为 3.9% ,说明该传感器具有良好的重现性。

2.7 实际水样分析

为了评估该传感器的实际应用性能和准确性,选取合肥工业大学斛兵塘的水样作为研究对象,通过标准加入法对所制备 CN/Cu-BTC 敏感界面的实际应用性能进行考察。首先,将采集的样品用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤掉水中的杂质,并用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-Hac($\text{pH}=5.0$)以 $1:19$ 的比例进行稀释,取 10 mL 混合后的溶液进行草甘膦的电化学检测。图 11(a)为 CN/Cu-BTC 修饰电极在稀释后的水样中的草甘膦 DPV 响应曲线。通过加标分析,考察了实际水环境中 CN/Cu-BTC 传感界面检测草甘膦的可靠性。加入多个不同浓度的标准草甘膦溶液,在 -0.02 V 的电位处出现了明显的响应电流变化,且随着草甘膦浓度的增加而不断降低。相比于标准的缓冲溶液,在加入实际水样后,氧化电位稍微负向偏移。图 11(b)为所添加的草甘膦浓度与 DPV 响应电流的校准曲线,其线性方程为 $y = -10.633x - 38.596$ ($R^2 = 0.990$)。表 2 显示了加标后

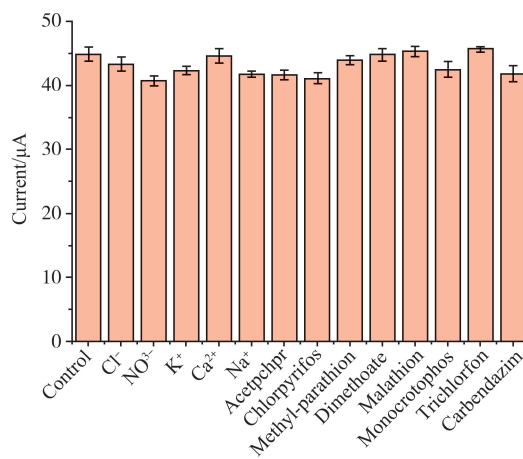


图 9 加入不同干扰物质时,草甘膦在 CN/Cu-BTC/GCE 上的 DPV 响应

Fig. 9 DPV responses of glyphosate on CN/Cu-BTC/GCE in the presence of different interfering substances

水样中草甘膦的回收率以及相对标准偏差。其回收率为 94%~107%, RSD 为 1.8%~4.9%。结果证实了所构建的电化学传感器对水环境中草甘膦的快速检测具有实际应用价值。

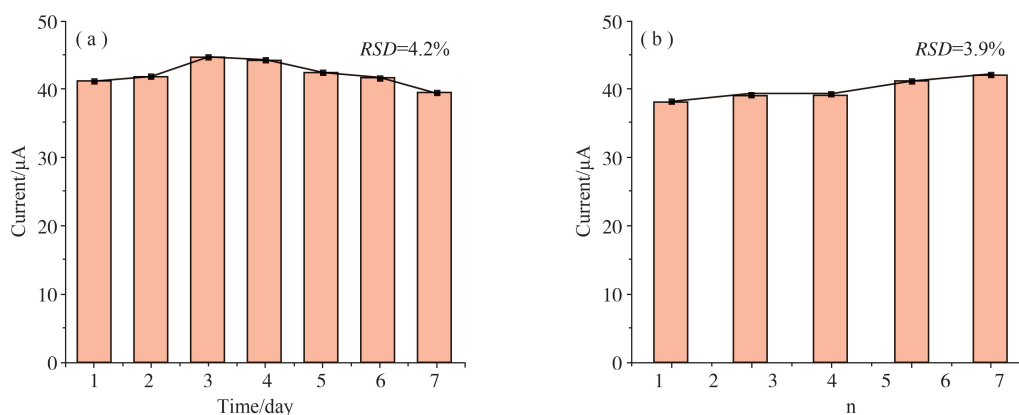


图 10 (a) CN/Cu-BTC 修饰电极连续 7 天中对 10 ng/L 草甘膦的重复检测;

(b) 五个 CN/Cu-BTC 修饰电极对 10 ng/L 草甘膦的 DPV 响应

Fig. 10 (a) Repeated detection of 10 ng/L glyphosate at CN/Cu-BTC modified electrodes over 7 consecutive days;

(b) DPV responses of five CN/Cu-BTC modified electrodes to 10 ng/L glyphosate

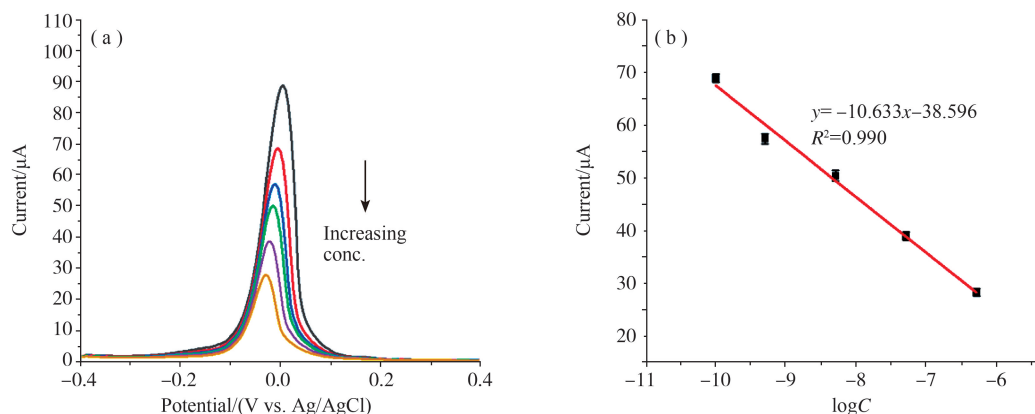


图 11 在 pH 为 5.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液, 富集电位为 -1.0 V , 富集时间为 150 s 的条件下,

CN/Cu-BTC 修饰电极对实际水样中不同浓度 ($0, 1.0 \times 10^{-10}, 1.0 \times 10^{-9}, 1.0 \times 10^{-8},$

$1.0 \times 10^{-7}, 1.0 \times 10^{-6} \text{ g/L}$) 的草甘膦检测

Fig. 11 In $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc-HAc buffer solution (pH=5.0, enrichment potential of -1.0 V , enrichment time of 150 s),

the CN/Cu-BTC modified electrode was used for the detection of glyphosate in real water samples at different concentrations

($0, 1.0 \times 10^{-10}, 1.0 \times 10^{-9}, 1.0 \times 10^{-8}, 1.0 \times 10^{-7}, 1.0 \times 10^{-6} \text{ g/L}$) of glyphosate in real water samples

表 2 实际水样中的草甘膦检测

Table 2 Detection of glyphosate in actual water samples

Actual water samples	Quantity Added/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	measured quantity/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$RSD(\%)$	Recovery rate($\%$)
Dendrobium Pond	0.005	0.004 7	4.4	94.0
	0.050	0.051 3	1.8	102.6
	0.500	0.537 0	4.9	107.4

3 结论

通过溶剂热法合成了含羰基杂环介孔氮化碳(CN)/铜基 MOF(Cu-BTC)纳米复合材料,采用该复合材料构建了草甘膦的电化学敏感界面。通过循环伏安法以及电化学阻抗法表征得出,CN/Cu-BTC 修饰电极提高了电极的电化学活性面积以及电子转移效率。利用差分脉冲伏安法检测水环境中的草甘膦,灵敏度为

8.668 $\mu\text{A}/(\text{pg} \cdot \text{L}^{-1})$,最低检出限为 0.157 6 pg/L ,线性范围为 $10^{-6} \sim 10^{-12} \text{ g/L}$;同时,水环境中常见的共存干扰离子对草甘膦的电化学检测信号影响较小,该电化学敏感界面表现出很强的抗干扰能力。该传感器具有线性范围宽、灵敏度高、稳定性好的优点,说明其在草甘膦的现场快速分析中具有潜在的实用价值。

参 考 文 献

- [1] JIANG C, ZHONG H, ZOU J, et al. CuCeTA nanoflowers as an efficient peroxidase candidate for direct colorimetric detection of glyphosate[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2023, 11(40): 9630-9638.
- [2] QIU C, ZHANG L, MIAO F, et al. Development of a sensitive ZnO/CuO/Au electrochemical sensor for measuring glyphosate[J]. *Vacuum*, 2023, 214:112138.
- [3] CHEN J, ZHANG W T, SHU Y, et al. Detection of organophosphorus pesticide residues in leaf lettuce and cucumber through molecularly imprinted solid-phase extraction coupled to gas chromatography[J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(10): 3452-3461.
- [4] DOVIDAUSKAS S, OKADA I A, DOS SANTOS F R. Validation of a simple ion chromatography method for simultaneous determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and ions of public health concern in water intended for human consumption[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1632: 461603.
- [5] USUI K, MINAMI E, FUJITA Y, et al. Application of probe electrospray ionization-tandem mass spectrometry to ultra-rapid determination of glufosinate and glyphosate in human serum[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2019, 174: 175-181.
- [6] VALLE A L, MELLO F C C, ALVES-BALVEDI R P, et al. Glyphosate detection: methods, needs and challenges[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(1): 291-317.
- [7] 杨芹芹, 吕新新, 刘旭, 等. 染料化工废水混凝污泥热解合成碳基复合材料修饰电极检测 $\text{Hg}(\text{II})$ [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2021, 34(4): 43-53.
- [8] QUREASHI A, PANDITH A H, BASHIR A, et al. Electrochemical analysis of glyphosate using porous biochar surface corrosive nZVI nanoparticles[J]. *Nanoscale Advances*, 2023, 5(3): 742-755.
- [9] CHANG Y C, LIN Y S, XIAO G T, et al. A highly selective and sensitive nanosensor for the detection of glyphosate[J]. *Talanta*, 2016, 161: 94-98.
- [10] LI Y, ZHANG S, ZHANG Q, et al. Binding-induced internal-displacement of signal-on photoelectrochemical response: a glyphosate detection platform based on graphitic carbon nitride[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 224: 798-804.
- [11] KHENIFI A, DERRICHE Z, FORANO C, et al. Glyphosate and glufosinate detection at electrogenerated NiAl-LDH thin films[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 654(2): 97-102.
- [12] DO M H, DUBREUIL B, PEYDECASTAING J, et al. Chitosan-based nanocomposites for glyphosate detection using surface plasmon resonance sensor[J]. *Sensors (Basel)*, 2020, 20(20):5942.
- [13] NAGHDI S, BROWN E, ZENDEHBAD M, et al. Glyphosate adsorption from water using hierarchically porous metal-organic frameworks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(20): 2213862.
- [14] KOO W-T, JANG J-S, KIM I-D. Metal-organic frameworks for chemiresistive sensors[J]. *Chemistry*, 2019, 5(8): 1938-1963.
- [15] TANG J, MA X, YANG J, et al. Recent advances in metal-organic frameworks for pesticide detection and adsorption[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(41): 14361-14372.
- [16] 赵伟, 赵吉星, 刘家琴, 等. 核壳结构锰掺杂 ZIF67 纳米复合材料的溶剂热法合成及其超电容特性研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2019, 32(3): 53-60.
- [17] YAN Y, NI M, WANG F, et al. Metal-organic framework-based biosensor for detecting hydrogen peroxide in plants through color-to-thermal signal conversion[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 15175-15187.
- [18] ZHOU S F, HAO B B, LIN T, et al. A dual-functional MOF for high proton conduction and sensitive detection of ascorbic acid[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49: 14490-14496.
- [19] NANGARE S N, PATIL S R, PATIL A G, et al. Structural design of nanosize-metal-organic framework-based sensors for detection of organophosphorus pesticides in food and water samples: current challenges and future prospects[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2021, 12(5): 729-764.
- [20] MU X, XU J, ZENG F. A novel and sensitive fluorescent probe for glyphosate detection based on Cu^{2+} modulated polydihydroxyphenylalanine nanoparticles[J]. *Biosensors (Basel)*, 2023, 13(5):510.
- [21] YANG Y, GHALANDARI B, LIN L, et al. A turn-on fluorescence sensor based on Cu^{2+} modulated DNA-templated silver nanoclusters for glyphosate detection and mechanism investigation[J]. *Food Chemistry*, 2022, 367: 130617.
- [22] GUAN J, YANG J, ZHANG Y, et al. Employing a fluorescent and colorimetric picolyl-functionalized rhodamine for the detection of glyphosate pesticide[J]. *Talanta*, 2021, 224: 121834.

- [23] CAO Y, WANG L, SHEN C, et al. An electrochemical sensor on the hierarchically porous Cu-BTC MOF platform for glyphosate determination[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 283: 487-494.
- [24] CHANG M, MENG X X, WANG Y, et al. Enhanced thermal and electrical conductivity of Cu-BTC metal organic framework with high CO₂/H₂ selectivity by composing with carbon fiber paper[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(56): 29583-29589.
- [25] SUN Y, KUMAR V, KIM K-H. The assessment of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) materials for hydrogen evolution reaction: effect of metallic and non-metallic modifications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122413.
- [26] 孙晓彤, 刘瑶, 戴正亮, 等. 磷掺杂类石墨相氮化碳的制备及其在甲基汞检测中的应用[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2021, 34(5): 27-36.
- [27] CAO Y, WANG L, WANG C, et al. Sensitive detection of glyphosate based on a Cu-BTC MOF/g-C₃N₄ nanosheet photoelectrochemical sensor[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 317: 341-347.
- [28] XU K, CUI K, CUI M, et al. Carbonyl heterocycle modified mesoporous carbon nitride in photocatalytic peroxydisulfate activation for enhanced ciprofloxacin removal: performance and mechanism[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2023, 444: 130412.
- [29] LAN H, LI L, AN X, et al. Microstructure of carbon nitride affecting synergetic photocatalytic activity: Hydrogen bonds vs. structural defects[J]. *applied catalysis B: environmental*, 2017, 204:49-57.
- [30] SUN H, HAN X, LIU K, et al. Metal-modified Cu-BTC acid for highly enhanced adsorption of organosulfur species[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(34): 9541-9550.
- [31] PETIT C, BURRESS J, BANDOSZ T J. The synthesis and characterization of copper-based metal-organic framework/graphite oxide composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 563-572.
- [32] NAJAFI NOBAR S. Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 213: 343-351.
- [33] TAN H, GU X, KONG P, et al. Cyano group modified carbon nitride with enhanced photoactivity for selective oxidation of benzylamine [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 67-75.
- [34] CUI Y, ZHANG J, ZHANG G, et al. Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(34): 13032-13039.
- [35] FENG C, TANG L, DENG Y, et al. Synthesis of leaf-vein-like g-C₃N₄ with tunable band structures and charge transfer properties for selective photocatalytic H₂O₂ evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(39): 2001922.
- [36] GIANNAKOUDAKIS D A, TRAVLOU N A, SECOR J, et al. Oxidized g-C₃N₄ nanospheres as catalytically photoactive linkers in MOF/g-C₃N₄ composite of hierarchical pore structure[J]. *Small*, 2017, 13(1): 1601758.
- [37] BAGHERI N, DASTBORHAN M, KHATAEE A, et al. Synthesis of g-C₃N₄@CuMOFs nanocomposite with superior peroxidase mimetic activity for the fluorometric measurement of glucose[J]. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 213: 28-36.
- [38] NIU P, ZHANG L, LIU G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4763-4770.
- [39] JU E, DONG K, CHEN Z, et al. Copper(II)-graphitic carbon nitride triggered synergy: improved ROS generation and reduced glutathione levels for enhanced photodynamic therapy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(38): 11467-11471.
- [40] WANG L, MA X, HUANG G, et al. Construction of ternary CuO/CuFe₂O₄/g-C₃N₄ composite and its enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with persulfate under simulated sunlight[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2022, 112: 59-70.
- [41] WANG W, ZHANG H, ZHANG S, et al. Potassium-ion-assisted regeneration of active cyano groups in carbon nitride nanoribbons: visible-light-driven photocatalytic nitrogen reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(46): 16644-16650.
- [42] CHAI B, PENG T, MAO J, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-Pt-TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(48): 16745-16752.
- [43] LI J, SHEN B, HONG Z, et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C₃N₄ with superior visible-light photoreactivity [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(98): 12017-12019.
- [44] YAO Y, LU F, ZHU Y, et al. Magnetic core-shell CuFe₂O₄@C₃N₄ hybrids for visible light photocatalysis of Orange II[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 224-233.
- [45] AHMAD K, KUMAR P, MOBIN S M. A highly sensitive and selective hydroquinone sensor based on a newly designed N-rGO/SrZrO₃ composite[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(1): 502-511.
- [46] YU X, MAI Z, XIAO Y, et al. Electrochemical behavior and determination of L-tyrosine at single-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode[J]. *Electroanalysis*, 2008, 20(11): 1246-1251.

(责任编辑:蒲锡鹏)