

基于石墨烯构建的电化学传感器测定抗坏血酸

王春艳, 周健, 汤洪波, 李秋月, 周晓燕

(宜春学院化学与生物工程学院, 江西宜春 336000)

摘要: 制备石墨烯修饰电极建立电化学方法实现对抗坏血酸的测定。采用电化学还原技术, 通过一步电沉积制备石墨烯修饰玻碳电极(ERGO/GCE), 并用循环伏安法研究抗坏血酸(ascorbic acid, AA)在该修饰电极上的电化学行为, 结果表明, 所制备的石墨烯修饰电极较裸玻碳电极对抗坏血酸有显著的电催化效果。在 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液中, AA 在 -0.4 V~0.8 V 扫描电位范围内有 1 个不可逆的氧化峰出现。在优化的实验条件下, AA 的浓度在 1.7×10^{-3} mol/L~ 2×10^{-5} mol/L 范围内与其氧化峰电流值呈良好的线性关系, 相关系数为 0.991, 最低检出限为 9×10^{-6} mol/L (S/N=3)。探究了修饰电极的稳定性、抗干扰性, 结果表明电极稳定性良好, 抗干扰能力较强。用此修饰电极对橙汁中的 AA 含量进行检测, 加标回收率在 97.95%~98.68% 之间。用本文建立的电化学方法可用于橙汁中 AA 的测定, 结果比较满意。

关键词: 电化学修饰电极; 石墨烯; 抗坏血酸

文章编号: 1673-9078(2021)05-319-324

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.5.0968

Determination of Ascorbic Acid by Electrochemical Sensor Based on Graphene

WANG Chun-yan, ZHOU Jian, TANG Hong-bo, LI Qiu-yue, ZHOU Xiao-yan

(College of Chemistry and Bioengineering, Yichun College, Yichun 336000, China)

Abstract: A graphene modified electrode was prepared to establish an electrochemical method for the determination of ascorbic acid. The graphene modified electrode (ERGO/GCE) was prepared by one-step electrodeposition using electrochemical reduction technique. Electrochemical behavior of ascorbic acid (ascorbic acid, AA) on the modified electrode was investigated by cyclic voltammetry (cyclic voltammetry, CV). The results showed that the as-prepared graphene modified electrode had obvious electrocatalytic effect against ascorbic acid. In the phosphate buffer solution with pH=6.5, AA has an irreversible oxidation peak in the range of -0.4~0.8 V scanning potential. Under the optimized experimental conditions, the concentration of AA is linearly related to its oxidation peak current in the range of 1.1×10^{-3} mol/L~ 2×10^{-5} mol/L, the correlation coefficient was 0.991, and the lowest detection limit was 9×10^{-6} mol/L (S/N 3). The stability and anti-interference of the modified electrode were investigated. The results showed that the electrode had good stability and strong anti-interference ability. The content of AA in fruit orange beverage was detected by modified electrode, and the recovery rate was between 97.95%~98.68%. Electrochemical method established in this paper can be used for the determination of AA in orange juice, and the results are satisfactory.

Key words: electrochemically modified electrode; graphene; ascorbic acid

引文格式:

王春艳,周健,汤洪波,等.基于石墨烯构建的电化学传感器测定抗坏血酸[J].现代食品科技,2021,37(5):319-324,+295

WANG Chun-yan, ZHOU Jian, TANG Hong-bo, et al. Determination of ascorbic acid by electrochemical sensor based on graphene [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(5): 319-324, +295

抗坏血酸又称维生素 C, 是一种重要的营养物质, 它可以预防坏血病、贫血、感冒、防癌、抗老化等。

收稿日期: 2020-10-22

基金项目: 江西省自然科学基金项目(20161BAB216097); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ161035)

作者简介: 王春艳(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 药物分析

通讯作者: 周健(1981-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 药物研发与生产技术

其在保障人体健康方面发挥着不可或缺的作用。人体自身不能生成抗坏血酸, 只能通过摄入新鲜水果、蔬菜补充抗坏血酸。众所周知, 人体缺乏抗坏血酸可引起多种疾病, 但摄入过量也会产生一些不良反应。因此, 测定食品中的抗坏血酸含量对饮食安全具有重要意义。目前, 测定抗坏血酸的方法主要有高效液相色谱法、氧化还原滴定法、荧光法、光度法、电化学分析法^[1-12]等。其中, 电化学分析法操作简便快速、准

确度高,是一种应用前景良好的检测方法。

碳纳米材料自被发现以来一直都活跃在纳米材料的研究领域中。其在电化学修饰电极上的应用具有以下优点:表面积大;体积小;响应时间短;灵敏度高和电子传递速率快等。碳纳米材料主要包括富勒烯(fullerene, C60)、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)和石墨烯(graphene, GR)等,以这些碳材料修饰电极已成为电化学分析中的一个重要分支。石墨烯是呈蜂窝状的二维碳纳米材料,导电性能好、比表面积大、热力学性能良好、电子传递性能优异。将其作为电极修饰材料不仅可提高反应的电子转移速率,还可提高灵敏度^[13]。据报道^[14-23],石墨烯修饰电极已用于胭脂红、Cu²⁺、葡萄糖、多巴胺等物质的检测中。目前,大多研究工作是将氧化石墨烯(graphene oxide, GO)滴涂在修饰电极表面,再电化学还原得到还原氧化石墨烯(ERGO)。而采用一步电沉积法可以直接将GO还原修饰至电极表面。此方法不仅绿色无污染、简单方便,而且可以控制修饰层厚度。

本文通过一步电还原法制备石墨烯修饰电极,并将其用于研究AA的电化学行为。实验结果表明,该修饰电极对AA具有良好的电催化活性。在优化条件下,将此修饰电极用于检测橙汁中的AA含量,可以快速准确的测定。

1 材料与方 法

1.1 原 料

抗坏血酸(分析纯),国药集团化学试剂股份有限公司;氧化铝抛光粉,天津艾达恒晟科技发展有限公司;H₂SO₄(98%),无锡市展望化工试剂有限公司;KCl(分析纯),西陇科学股份有限公司;NaCl(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;葡萄糖(分析纯),国药集团化学试剂股份有限公司;草酸(分析纯),上海试剂总厂;柠檬酸(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;多巴胺(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;Na₂HPO₄·12H₂O(分析纯),西陇科学股份有限公司;NaH₂PO₄·2H₂O(分析纯),西陇科学股份有限公司;K₃Fe(CN)₆(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;K₄Fe(CN)₆·3H₂O(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;橙汁,购自某超市;实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 主要仪器设备

CHI660E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;KQ-100B 型数控超声清洗器,昆山市超声仪器有限公

司;玻碳电极,天津艾达恒晟科技发展有限公司;铂丝电极,天津艾达恒晟科技发展有限公司;饱和甘汞电极,天津艾达恒晟科技发展有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 玻碳电极预处理

依次使用目数为1200、1500、4000目的砂纸对电极进行打磨,每次打磨完成后,电极均要超声清洗10 min 后再进行后续打磨或处理,3次打磨和洗涤完成后,晾干电极。然后,依次用1.00 μm, 0.30 μm 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 粉末对电极进行抛光处理。每次抛光处理后,电极依次放置于无水乙醇和二次蒸馏水中以超声波辅助清洗,再晾干电极,备用。

1.3.2 ERGO 修饰电极的制备

采用 Hummers^[24]法合成氧化石墨烯,再参照文献^[25]方法制备修饰电极:将制备的氧化石墨烯粉末置于磷酸盐缓冲溶液(c=0.067 mol/L, pH=9.18)中超声剥离,得到0.6 mg/mL GO 胶体分散体,将电极浸入GO分散液中,在磁搅拌条件下,于-1.5 V~0.6 V 电位范围内以25 mV/s 的扫描速率循环扫描8圈,然后在空气中自然晾干备用即制得石墨烯修饰电极,记为ERGO/GCE。

1.3.3 电化学测试

电化学测试采用三电极体系。其中,ERGO/GCE 修饰电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为对电极。用循环伏安法研究抗坏血酸在该修饰电极上的电化学行为及影响因素,所有实验均在室温条件下进行。

1.4 数据统计分析

本文中涉及的数据统计分析和绘图均采用 Origin 7.5 软件来完成。

2 结果与讨论

2.1 修饰电极的电化学表征

我们以 K₃[Fe(CN)₆]为探针,分别将裸玻碳电极和 ERGO 修饰的玻碳电极置于含有 1 mmol/L K₃[Fe(CN)₆]和 0.1 mol/L KCl 的混合溶液中进行循环伏安扫描。图 1 为裸玻碳电极和 ERGO 修饰玻碳电极分别在铁氰化钾溶液中的循环伏安曲线。可见, K₃Fe(CN)₆ 分子在裸 GCE 上表现出一对良好的氧化还原峰,相比较而言, ERGO 修饰电极上铁氰化钾不仅表现出一对良好的氧化还原峰而且其氧化还原峰电流均明显增大,表明使用 ERGO 修饰电极可以增加电子在电极表面的传

递速率,其原因可能是 ERGO 具有较大的比表面积、良好的导电性和电催化活性^[26]。同时这也证明了 ERGO 已经成功附着在电极的表面。

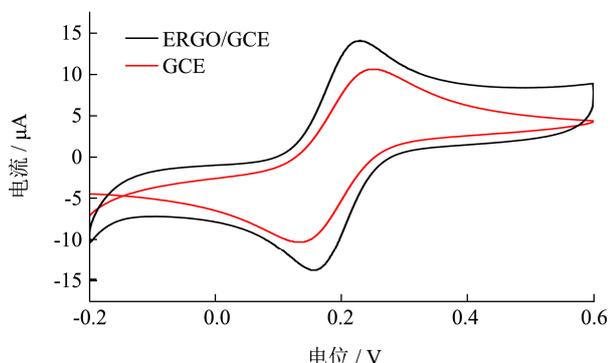


图 1 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 的 0.1 mol/L KCl 溶液中 GCE、ERGO/GCE 的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammetric curves of GCE, ERGO/GCE in 0.1 mol/L KCl solution containing 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$

2.2 电化学阻抗谱测试表征修饰电极

为了探究 ERGO/GCE 的电子传导能力,测试并对比了 ERGO/GCE 与 GCE 的电化学阻抗,如图 2 所示 ERGO/GCE 电化学阻抗图高频区的半圆直径小于 GCE 高频端半圆直径,说明 ERGO/GCE 相较于 GCE 具有更好的电子传导性能,同时也表明石墨烯已成功修饰到电极表面。

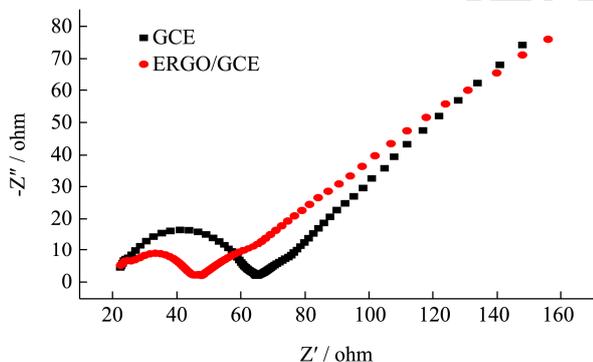


图 2 ERGO/GCE (a) 与 GCE (b) 在含有 0.1 mol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ 的 0.1 mol/L KCl 溶液中的电化学阻抗图

Fig.2 Electrochemical impedance diagram of ERGO/GCE and GCE in 0.1 mol/L KCl solution containing 0.1 mol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$

2.3 AA 的电化学行为

在含有 0.01 mol/L 抗坏血酸电解液中,分别用裸玻碳电极、ERGO 修饰电极对 AA 进行循环伏安扫描,研究 AA 在两种电极的电化学行为。如图 3 所示,在 -1.5 V~1.5 V 电位范围内,所有电极均有 1 个不可逆的氧化峰,而在空白电解液中(不含 AA)两种电极

在相应电位均未检测到有峰出现。说明 AA 在这 2 种不同的电极表面均发生了不可逆反应。当在电极上修饰 ERGO 后,AA 的氧化峰电流较在裸玻碳电极增大了 0.17 倍,且峰电位负移,说明石墨烯对 AA 的氧化具有良好的电催化作用。这可能由于石墨烯拥有大的比表面积和良好的电子传递性能,从而增大了电极的有效面积,电流响应增强。

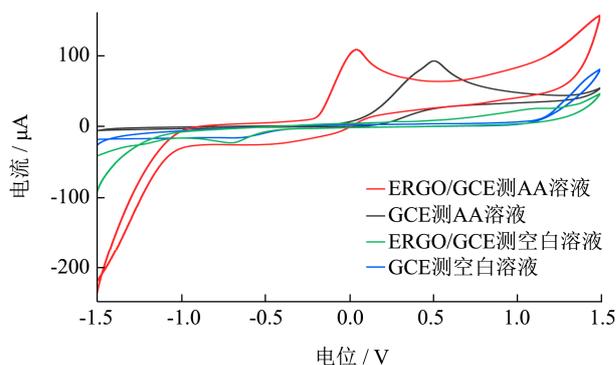


图 3 ERGO/GCE 和裸 GCE 分别在 0.01 mol/L AA 溶液和空白溶液中的循环伏安曲线

Fig.3 cyclic voltammetry curves of ERGO/GCE and bare GCE in 0.01 mol/L AA solution and blank solution, respectively

2.4 实验条件的优化

2.4.1 沉积圈数的影响

通过控制沉积圈数考察了修饰电极上膜的厚度对 AA 响应的影响。如图 4 所示,曲线对应的沉积圈数分别为: 4、8、6。在沉积 6 圈时,AA 在修饰电极上电化学响应峰电流最大,沉积 8 圈时峰电流呈下降趋势。这是因为当膜的厚度过大时,电子在膜中的传递阻力变大,致使响应电流降低。因此,选择沉积圈数为 6 圈。

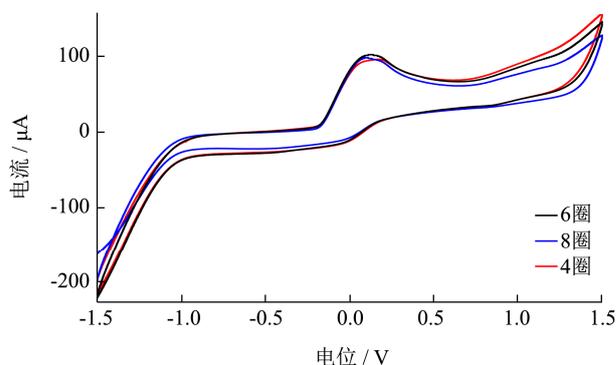


图 4 沉积圈数对 AA 峰电流的影响

Fig.4 Effect of number of coils on peak current of AA

2.4.2 溶液 pH 值的影响

电解质溶液的 pH 会影响修饰电极对 AA 的催化作用,采用循环伏安法进一步研究了不同溶液 pH 值对 0.01 mol/L AA 在 ERGO/GC 上的电化学反应的影

响。图 5 是不同 pH 值的 0.2 mol/L PBS 溶液中, 0.01 mol/L AA 在 ERGO/GCE 上的循环伏安图, 曲线对应的 pH 值分别为: 7.5、7.0、6.0、6.5。由图 5 可见, 氧化峰电位随 pH 的改变并未发生明显变化, 说明没有质子参与抗坏血酸的氧化过程。当 pH 值为 6.5 时 AA 的氧化峰电流值最大, 因此, 选择 0.2 mol/L PBS (pH=6.5) 作为测试底液。

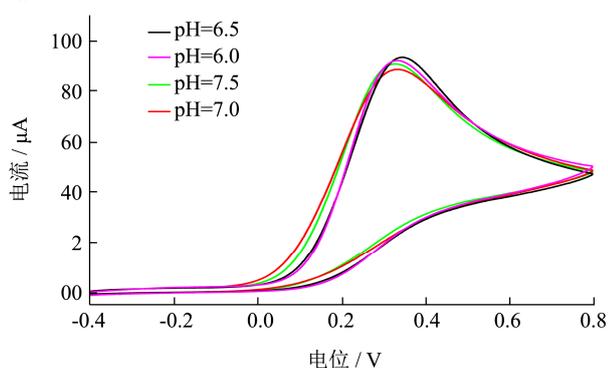


图 5 不同 pH 值缓冲溶液对抗坏血酸在石墨烯修饰电极上响应的影响

Fig.5 Different pH values of buffer solution against the influence of ascorbic acid response on graphene modified electrodes

2.4.3 扫描速率的影响

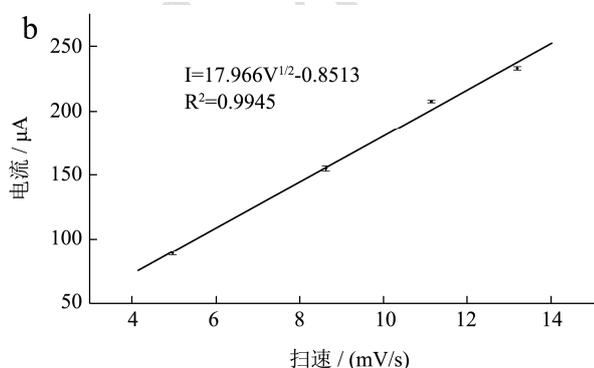
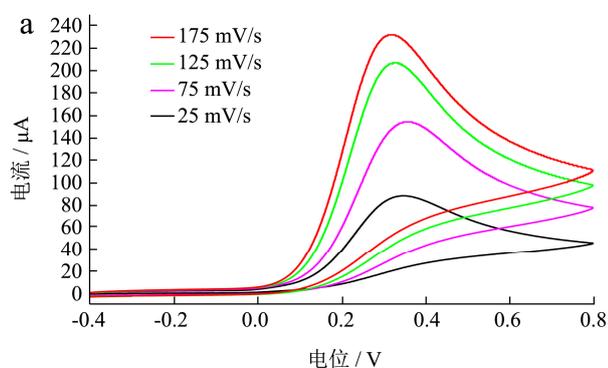


图 6 修饰电极上 AA 在不同扫速下的循环伏安图 (a) 及 AA 峰电流与扫速之间的关系图 (b)

Fig.6 Cyclic voltammograms of AA on modified electrodes at different scan rates (a) and the relationship between AA peak current and scan rate (b)

选用 pH 值为 6.50 的 PBS 电解液, 研究了扫描速率对 AA 氧化峰电流及电位的影响。图 6 是不同扫速条件下, 0.01 mol/L AA 在 ERGO/GCE 上的循环伏安响应曲线, 曲线对应的扫描速率 (mV/s) 分别为: 25、75、125、175。由图 6a 可见, 当扫描速率在 25 mV/s~175 mV/s 变化时, AA 的氧化峰电流随着扫描速率的增加而逐渐增大, 并且其氧化峰电流与扫描速率的平方根呈线性关系如图 6b 所示, AA 的线性回归方程为 $I=17.966V^{1/2}-0.8513$, $R^2=0.9945$ (I: μA , V: mV/s), 说明 AA 在 ERGO/GCE 上的电化学反应过程受扩散控制。

2.5 AA 线性关系及检出限

采用循环伏安法测定了不同浓度的 AA 在 ERGO/GEO 修饰电极上的电流响应。结果表明 (由图 7 所示), 在优化的实验条件下, 测得 AA 氧化峰电流与其浓度在 2×10^{-5} mol/L~ 1.7×10^{-3} mol/L 范围内呈良好的线性关系。在 2×10^{-5} mol/L~ 1.7×10^{-3} mol/L 范围内, AA 的氧化峰电流随着浓度的增加呈线性增大, 其线性回归方程 $I=13.929c+4.5163$, $R^2=0.991$ (I: μA , c: mmol/L), 检出限为 9×10^{-6} mol/L (S/N=3)。

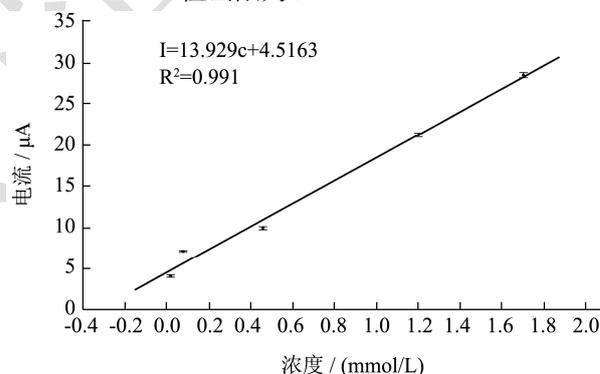


图 7 抗坏血酸浓度与氧化峰电流的线性关系

Fig.7 Linear relationship between ascorbic acid concentration and oxidation peak current

2.6 ERGO 修饰电极的重现性及稳定性

为了评估 ERGO/GCE 修饰电极的重现性, 用 ERGO/GEO 修饰电极对浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 AA 进行 5 次平行测定, 其响应电流的 RSD 值为 3.65%, 表明该电极具有良好的重现性。将同一支 ERGO/GCE 修饰电极室温放置 7 d 后检测 1×10^{-3} mol/L AA 的响应, 结果显示峰电流为最初响应电流的 98.81%, 说明该修饰电极稳定性良好。

2.7 干扰测试

在实际样品检测中, 干扰物质可能会影响检测的

结果。因此,在最优测定条件下将 ERGO/GCE 修饰电极置于含有 1×10^{-3} mol/L AA 的 0.2 mol/L PBS (pH=6.5) 溶液中,采用循环伏安法考察一些常见干扰物质对该修饰电极电化学响应的影响。在允许相对

误差 $\pm 5\%$ 范围内,实验结果表明 10 倍浓度的 Na^+ 、 Cl^- 和 100 倍浓度的葡萄糖对 AA 的检测没有显著影响,1 倍浓度的草酸、柠檬酸对 AA 的检测没有影响,0.1 倍浓度的多巴胺不干扰 AA 的检测。

表 1 样品测定及加标回收结果

Table 1 Sample determination and standard recovery results

| 样品编号 | 标准加入量/ $\mu\text{mol/L}$ | 期待值/ $\mu\text{mol/L}$ | 测得值/ $\mu\text{mol/L}$ | 回收率/% | RSD/% |
|------|--------------------------|------------------------|------------------------|-------|-------|
| 1 | 0 | - | 521 | - | 2.96 |
| 2 | 341 | 862 | 855 | 97.95 | 4.46 |
| 3 | 454 | 975 | 969 | 98.68 | 4.19 |

2.8 实际样品的测定及加标回收实验

移取一定体积的橙汁至 100 mL 容量瓶中,用 pH=6.5 的磷酸盐缓冲溶液稀释至标线,以 ERGO/GCE 修饰电极作为工作电极,采用标准加入法进行测定,结果如表 1 所示,表中每组数据测定五次取平均值并计算相对标准偏差。由表 1 可知,样品加标回收率为 97.95%~98.68%,测定结果的 RSD 为 4.19%~4.46%。

3 结论

本文采用电化学还原法,通过一步电沉积制得石墨烯修饰电极,研究了 AA 在此修饰电极上的电化学反应行为,并考察了扫速和 pH 值等对电化学传感器性能的影响。实验结果表明,与裸玻碳电极相比,石墨烯修饰电极对 AA 具有更好的电催化活性。在优化的实验条件下,AA 的浓度在 2.00×10^{-5} mol/L~ 1.70×10^{-3} mol/L 范围内与其氧化峰电流呈线性关系,检出限为 9×10^{-6} mol/L (S/N=3)。与文献^[27]相比本实验通过一步电沉积法直接将氧化石墨烯还原修饰至电极表面。此方法不仅绿色无污染、简单方便,而且可以控制修饰层厚度。并且将制备的修饰电极用于研究 AA 的电化学行为,能产生与之类似的实验效果。将修饰电极用于橙汁中 AA 含量的测定,回收率在 97.95%~98.68% 之间。该电化学传感器具有稳定性和重现性好、灵敏度高优点,其对抗坏血酸的响应性能良好。本文建立的电化学方法可为检测橙汁中 AA 含量提供参考。

参考文献

[1] 刘成浩,张蓉,邬国庆,等.HPLC 法测定保健食品中抗坏血酸的组成及稳定性[J].食品研究与开发,2018,39(18):172-176
LIU Cheng-hao, ZHANG Rong, WU Guo-qing, et al. Determination of ascorbic acid composition and stability in health food by HPLC method [J]. Food Research and Development, 2018, 39(18): 172-176

[2] 崔玲君,孙海新,李洁,等.高效液相色谱测定食品中抗坏血酸含量的方法优化[J].现代食品科技,2018,34(4):258-263
CUI Ling-jun, SUN Hai-xin, LI Jie, et al. Optimization of HPLC method for determination of ascorbic acid in food [J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(4): 258-263

[3] 张晓燕,张立秋,曲平,等.HPLC 法测定橙子中 L-抗坏血酸含量的研究[J].食品研究与开发,2018,39(4):148-151
ZHANG Xiao-yan, ZHANG Li-qiu, QU Ping, et al. Study on determination of L-ascorbic acid in oranges by HPLC method [J]. Food Research and Development, 2018, 39(4): 148-151

[4] 李圣男,蔡大川,郑家概,等.HPLC 法测定番石榴中总维生素 C 的含量[J].广州化工,2017,45(11):136-138
LI Sheng-nan, CAI Da-chuan, ZHENG Jia-gai, et al. Determination of total vitamin C in guava by HPLC method [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(11): 136-138

[5] 曾晓君.氧化还原法测定抗坏血酸含量测量结果不确定度的评定[J].广东化工,2019,46(6):220-221
ZENG Xiao-jun. Evaluation of uncertainty in the measurement of ascorbic acid content by redox method [J]. Guangdong Chemical Industry: 2019, 46(6): 220-221

[6] 汤海青,欧昌荣,蔡敏俐,等.电位滴定法测定葡萄酒中的抗坏血酸[J].食品工业科技,2017,38(24):264-267
TANG Hai-qing, OU Chang-rong, CAI Min-li, et al. Determination of ascorbic acid in wine by potentiometric titration [J]. Food Industry Science and Technology, 2017, 38(24): 264-267

[7] 杨维平,郑行望.毛细管柱内在线反应化学发光测定抗坏血酸[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2015,43(3):43-46
YANG Wei-ping, ZHENG Xing-wang. Determination of ascorbic acid by on-line reaction chemiluminescence in capillary column [J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2015, 43(3): 43-46

[8] 张娜,康玉胜.荧光法测定片剂中抗坏血酸的含量[J].兰州文理学院学报(自然科学版),2014,28(1):5-7,46

- ZHANG Na, KANG Yu-sheng. Determination of ascorbic acid in tablets by fluorescence method [J]. Journal of Lanzhou University of Arts and Sciences (Natural Science Edition), 2014, 28(1): 5-7, 46
- [9] 李莹婷. 荧光分光光度法测定食品中抗坏血酸的不确定度评估[J]. 现代食品, 2017, 3: 120-122
- LI Ying-ting. Evaluation of uncertainty in determination of ascorbic acid in food by fluorescence spectrophotometry [J]. Modern Food, 2017, 3: 120-122
- [10] 唐乐攀, 周永妍, 余爱农. 紫外分光光度法和高效液相色谱法测定 Maillard 体系中抗坏血酸含量的比较[J]. 食品工业科技, 2014, 35(10): 79-82
- TANG Le-pan, ZHOU Yong-yan, YU Ai-nong. Comparison of determination of ascorbic acid in Maillard system by UV spectrophotometry and HPLC [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(10): 79-82
- [11] 邹蕊. 碳纳米管修饰阵列电极同时测定抗坏血酸和尿酸[J]. 广东化工, 2018, 45(19): 33-35
- ZOU Rui. Simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid by carbon nanotube modified array electrode [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(19): 33-35
- [12] 郭伟华, 石亚东, 仝小兰, 等. 钒取代多酸/壳聚糖-石墨烯修饰电极的制备及其对抗坏血酸的检测[J]. 分析实验室, 2019, 38(10): 1173-1176
- GUO Wei-hua, SHI Ya-dong, TONG Xiao-lan, et al. Preparation of vanadium-substituted polyacid/chitosan-graphene modified electrode and detection of ascorbic acid [J]. Analytical Laboratory, 2019, 38(10): 1173-1176
- [13] 司晓晶. 碳基纳米复合材料修饰电极的制备及其在药物分析中的应用[D]. 上海: 上海大学, 2016
- SI Xiao-jing. Preparation and application of carbon-based nanocomposites modified electro analysis [D]. Shanghai: Shanghai University, 2016
- [14] Szoke A, Zsebe Z, Turdean G L, et al. Composite electrode material based on electrochemically reduced graphene oxide and gold nanoparticles for electrocatalytic detection of ascorbic acid [J]. Electrocatalysis, 2019, 10: 573-583
- [15] Liu S, Jiang X, Yang M. Electrochemical sensing of L-ascorbic acid by using a glassy carbon electrode modified with a molybdophosphate film [J]. Microchim Acta, 2019, 186: 445
- [16] Raveendran J, Krishnan R G, Nair B G, et al. Voltammetric determination of ascorbic acid by using a disposable screen printed electrode modified with $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanorods [J]. Microchim Acta, 2017, 184: 3573-3579
- [17] Li D, Liu M, Zhan Y, et al. Electrodeposited poly (3,4-ethylenedioxythiophene) doped with graphene oxide for the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid [J]. Microchim Acta, 2020, 187: 94
- [18] 石文秀. 应用石墨烯修饰电极电化学检测胭脂红[J]. 科技视界, 2019, 20: 228-229
- SHI Wen-xiu. Electrochemical detection of carmine with graphene modified electrode [J]. Science and Technology Vision, 2019, 20: 228-229
- [19] 王穗萍, 王旭, 苏运祥, 等. 石墨烯修饰电极差分脉冲伏安法测定微量 Cu^{2+} [J]. 化学传感器, 2017, 37(1): 46-51
- WANG Sui-ping, WANG Xu, SU Yun-xiang, et al. Determination of micro Cu^{2+} by differential pulse voltammetry with graphene modified electrode [J]. Chemical Sensor, 2017, 37(1): 46-51
- [20] Li S, Zhang Q, Lu Y, et al. One step electrochemical deposition and reduction of graphene oxide on screen printed electrodes for impedance detection of glucose [J]. Sensors & Actuators, B: Chemical, 2016, 244: 290-298
- [21] 徐进振, 张红, 同元辉, 等. 石墨烯修饰电极测定三种儿茶酚胺神经递质[J]. 广州化工, 2016, 44(11): 160-162
- XU Jin-zhen, ZHANG Hong, TONG Yuan-hui, et al. Determination of three catecholamine neurotransmitters by graphene modified electrode [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(11): 160-162
- [22] Wang M, Li X, Liu J, et al. Electrochemically reduced graphene oxide as modified electrode material for determination of dihydroxybenzenes [J]. Wuhan Univ Technol - Mat Sci Edit, 2017, 32: 1220-1224
- [23] Kablan S E, Özaltn N. Voltammetric determination of cefuroxime axetil in pharmaceuticals using graphene oxide modified glassy carbon electrode and hanging mercury drop electrode [J]. Russ J Electrochem, 2019, 55: 305-313
- [24] William S, Hummers, Richard E. Preparation of graphitic oxide [J]. Offeman Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339
- [25] Chen L, Tang Y, Wang K, et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(2): 133-137
- [26] Kampouris D K, Banks C E. Exploring the physicoelectrochemical properties of graphene [J]. Chem Commun, 2010, 46(47): 8986-8988