

基于铁/碳纳米复合材料@1-氨基丙基-3-甲基咪唑盐 离子液体/玻碳电极检测肉制品中氨基脒

尚平*

(石家庄职业技术学院食品与药品工程系, 石家庄 050081)

摘要: **目的** 制备铁/碳纳米复合材料(iron/carbon nanocomposites, Fe/Cs)@1-氨基丙基-3-甲基咪唑盐离子液体(1-aminopropyl-3-methylimidazole salt ionic liquid, IL-NH₂)/玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)传感器对肉制品中的氨基脒(semicarbazide, SEM)进行检测分析。**方法** 合成具有核壳结构的 Fe/Cs 和 IL-NH₂, 并以此为基质, 制备新型的 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 传感器。通过对缓冲液 pH、Fe/Cs@IL-NH₂、计时电位等条件的优化确定 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 的最佳检测条件, 对 SEM 进行定量分析。**结果** Fe/Cs@IL-NH₂ 具有良好的导电性、电催化活性、生物相容性及电化学稳定性, 能显著提高 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 灵敏度。SEM 质量浓度与其峰电流在 0.1~115.0 mg/L 范围内表现出良好的线性关系, r^2 为 0.9989。检出限为 0.0118 mg/L 且 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 对常见的无机盐离子、呋喃西林、葡萄糖等有良好的抗干扰能力。**结论** 制备的 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 检出限低、灵敏度高且方便快捷, 为 SEM 的快速定量分析提供了一种新的方案。

关键词: 氨基脒; 纳米复合材料; 传感器; 电化学

Determination of semicarbazide in meat products based on iron/carbon nanocomposites@1-aminopropyl-3-methylimidazole salt ionic liquid/glassy carbon electrode

SHANG Ping*

(Department of Food and Drug Engineering, Shijiazhuang University of Applied Technology, Shijiazhuang 050081, China)

ABSTRACT: Objective To prepare the iron/carbon nanocomposites (Fe/Cs)@1-aminopropyl-3-methylimidazole salt ionic liquid (IL-NH₂)/glassy carbon electrode (GCE) sensor, detect and analyze semicarbazide (SEM) in meat products. **Methods** Fe/Cs and IL-NH₂ with core-shell structure were synthesized, and used as the matrix to prepare a novel Fe/Cs@IL-NH₂/GCE sensor. The optimal detection condition of Fe/Cs@IL-NH₂/GCE was determined by optimizing the buffer pH, Fe/Cs@IL-NH₂ and chronopotentiometry, and quantitative analysis was conducted by SEM. **Results** Fe/Cs@IL-NH₂ had good conductivity, electrocatalytic activity, biocompatibility and electrochemical stability, which could significantly improve the sensitivity of Fe/Cs@IL-NH₂/GCE. SEM mass concentration showed a good linear relationship with its peak current in the range of 0.1–115.0 mg/L, with r^2 of 0.9989. The limit of detection was 0.0118 mg/L and Fe/Cs@IL-NH₂/GCE had good anti-interference ability for common inorganic salt ions,

基金项目: 河北省高等学校人文社会科学研究项目(SZ201073)

Fund: Supported by the Humanities and Social Science Research Project of Hebei Province Colleges and Universities (SZ201073)

*通信作者: 尚平, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品与制药工程。E-mail: jyabjjmzy@163.com

*Corresponding author: SHANG Ping, Master, Associate Professor, Shijiazhuang University of Applied Technology, No.12, Changxing Street, Zhongshan West Road, Shijiazhuang 050081, China. E-mail: jyabjjmzy@163.com

nitrofurazone and glucose. **Conclusion** The prepared Fe/Cs@IL-NH₂/GCE has the advantages of low detection limit, high sensitivity, convenience and rapidity, which provides a new scheme for the rapid quantitative analysis of SEM.

KEY WORDS: semicarbazide; nanocomposites; sensors; electrochemistry

0 引言

氨基脒(semicarbazide, SEM), 别名氨基甲酰肼, 是兽药呋喃西林、面粉改良剂偶氮二甲酰胺的次级产物^[1]。由于 SEM 的前驱体呋喃西林具有广谱高效的抑菌和杀菌效果, 在水产、牛、羊、猪以及家禽的养殖过程中应用广泛, 这就导致 SEM 在肉制品中经常存在^[2]。研究发现, SEM 可与动物体内的蛋白质结合, 形成蛋白质复合物, 在体内蓄积, 长期食用 SEM 含量超标的食物, 可增强组胺毒性, 严重者甚至产生癌变, 对人的身体健康造成严重威胁^[3]。因此, 研究一种快速对 SEM 进行定量分析的检测方法具有重要意义。

目前 SEM 的检测方法主要有高效液相色谱法、质谱法以及酶联免疫法等^[4-6]。这些方法虽然具有高灵敏度、准确、可靠等优势, 但仪器体积庞大、操作复杂, 因此不适合现场快速的定量分析检测^[7]。电化学分析法由于具有设备体积小、操作简便等优点, 在快速分析检测方面被广泛关注^[5-6], 但由于常用的电极易钝化, 导致灵敏度低, 因此在传感器的制备过程中常引入纳米材料, 提高其导电性, 增加灵敏度。

碳纳米材料由于比表面积高、导电性好, 在电化学研究中被广泛关注, 但由于其分散性差, 限制了其应用范围, 因此其往往以碳复合材料的形式存在^[8-9]。铁纳米材料是一种具有超顺磁、良好吸附性和电催化作用的新型纳米材料, 但由于其易聚集, 容易发生团聚现象, 因此其单体形式也极少单独使用^[10-12]。1-氨基-3-甲基咪唑盐离子液体(1-aminopropyl-3-methylimidazole salt ionic liquid, IL-NH₂)由于其具有良好的生物相容性, 能为电化学反应提供稳定的电位环境等优点, 在电化学分析方面被广泛关注^[13-15]。目前关于 SEM 的电化学分析方法虽然存在, 但基于铁/碳纳米复合材料@1-氨基-3-甲基咪唑盐离子液体(iron/carbon nanocomposites@1-aminopropyl-3-methylimidazole salt ionic liquid, Fe/Cs@IL-NH₂)的电化学传感器还未见报道。因此本研究综合碳纳米材料、铁纳米材料及 IL-NH₂ 的优势, 制备具有核壳结构、分散性、催化性、吸附性良好的 Fe/Cs@IL-NH₂ 新型纳米复合材料, 并采用玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)构建传感器来实现对 SEM 的现场快速定量分析, 这对实现肉制品中的 SEM 实时监控、保障肉制品的安全具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

醋酸(分析纯, 天津市北辰方正试剂厂); 无水醋酸钠

(分析纯, 廊坊鹏彩精细化工有限公司); 盐酸氨基脒、柠檬酸铁铵(分析纯, 上海展云化工有限公司); 铁氰化钾、亚铁氰化钾(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 葡萄糖(分析纯, 成都市联合化工试剂研究所); 3-溴丙胺氢溴酸盐(分析纯, 美国 Sigma 试剂公司); 1-甲基咪唑(分析纯, 无锡市亚泰联合化工有限公司); 乙酸乙酯(分析纯, 无锡市亚盛化工有限公司); 乙醇(分析纯, 常州恒光化学试剂有限公司); 鸡肝、猪肉(购于当地超市)。

1.2 主要仪器与设备

CHI760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); 玻碳电极(武汉高仕睿联科技有限公司); P360-15T 超声波清洗机(昆山欧华超声科技有限公司); 78-1 加热型磁力搅拌器(常州越新仪器制造有限公司); BSA224S 分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; KH-100 mL 水热合成反应釜(河南卓然仪器设备有限公司); SX2-2-17TP 马弗炉(上海全科电炉设备有限公司); KYKY-EM8000 透射电子显微镜(北京中科科仪股份有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 Fe/Cs 的制备

准确称取柠檬酸铁铵 5.0 g 和葡萄糖 10.0 g 于 50 mL 锥形瓶中, 向其中加入 30 g 的超纯水, 超声 30 min 使其分散均匀, 然后将混合液转移至 100 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中 180 °C 条件下保持 24 h, 随后将黑色固体产物过滤、分离反复洗涤后于 60 °C 下真空干燥。最后将干燥产物转移至马弗炉中在氮气保护、500 °C 条件下, 高温处理 6 h, 然后冷却, 即得 Fe/Cs 磁性碳纳米材料, 备用。

1.3.2 IL-NH₂ 的制备

准确称取 5.0 g 的 3-溴丙胺氢溴酸盐和 1.85 g 的 1-甲基咪唑于 50 mL 乙醇溶液中, 氮气保护下加热回流 20 h。最后将混合物用乙醇结晶, 将所得固体产物用乙酸乙酯反复洗涤 5 次后于 60 °C 条件下真空干燥, 即得 IL-NH₂。

1.3.3 Fe/Cs@IL-NH₂ 的制备

准确称取 10 mg 的 Fe/Cs, 分别向其中加入 2、3、4、5、6 和 7 mg 的 IL-NH₂, 随后分别向其中加入 10 mL 超纯水, 超声分散 20 min 混合均匀, 将混合液于 75 °C 条件下水浴加热 8 h, 最后将混合液离心、洗涤、干燥, 即得 Fe/Cs@IL-NH₂。制备了 20%、30%、40%、50%、60% 和 70% (m:m) 比例的 Fe/Cs@IL-NH₂。分别取 5 mg 不同比例的 Fe/Cs@IL-NH₂ 于洁净试管中, 分别加入 5.0 mL 的超纯水, 超声分散 20 min, 分散均匀, 即得 1 mg/mL 的

Fe/Cs@IL-NH₂ 分散液, 备用。

1.3.4 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 与 Fe/Cs/GCE 的制备

GCE 参考文献[16-17]处理, 用 10 μ L 的移液枪吸取 5 μ L 质量浓度为 1 mg/mL 的 Fe/Cs@IL-NH₂ 和 Fe/Cs 的分散液, 均匀滴涂在电极表面^[18-20], 然后置于钨灯下, 用烧杯罩住, 干燥, 即得 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 和 Fe/Cs/GCE。

1.4 样品处理

以新鲜鸡肝和猪肉为检测对象, 进行加标试验, 鸡肝参考文献[21]处理, 准确称取鸡肝 5 g, 用斩拌机斩拌成泥装, 取 2 g 的泥装鸡肝于 50 mL 离心管中, 向其中分别加入 15 mL 的乙醇和超纯水, 超声分散 10 min 后, 离心并弃除上清液。向离心物中加入 5 mL 质量浓度为 0.2 mol/L 的盐酸溶液并分别加入 100、300 和 500 mg 的 SEM, 置于水浴锅中, 水浴振荡 12 h, 用 1 mol/L 的氢氧化钠调节至中性, 加入 2 mL 的乙酸乙酯, 超声分散 5 min, 然后离心, 收集乙酸乙酯层, 并用 pH 6.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液(acetic acid-sodium acetate buffer solution, ABS)溶至 100 mL 备用; 猪肉样品同样按上述方法处理备用。

1.5 数据处理

采用 Origin 8.5 进行图表数据处理。

2 结果与分析

2.1 Fe/Cs@IL-NH₂ 的形貌表征

用透射电子显微镜对制备好的 Fe/Cs@IL-NH₂ 进行形貌表征, 其结果如图 1 所示。

从图 1 分析可知, 制备好的 Fe/Cs@IL-NH₂ 为球形核壳结构, Fe 被碳层包裹在球形纳米材料的中心, IL-NH₂ 离子液体附着在碳层外表面并且填充于 Fe/Cs 磁性碳纳米材料的间隙间, 所制备的 Fe/Cs@IL-NH₂ 直径约为 110 nm 左右, 且大小相对均匀。

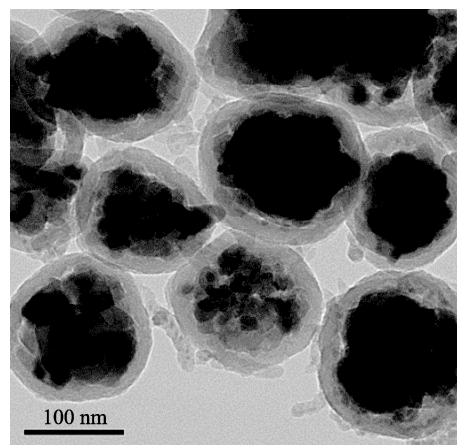


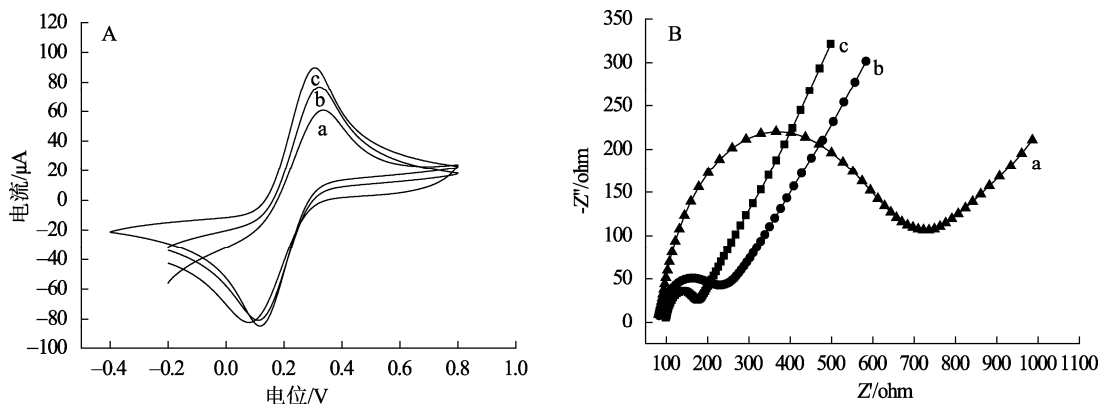
图 1 Fe/Cs@IL-NH₂ 的形貌表征

Fig.1 Morphology characterization of Fe/Cs@IL-NH₂

2.2 Fe/Cs@IL-NH₂ 的电化学表征

分别用 5 和 10 mmol/L 的铁氰化钾溶液(含 0.1 mol/L KCl)对 GCE、Fe/Cs/GCE 和 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)和交流阻抗表征, 其结果见图 2。

从图 2 分析可知, GCE 在铁氰化钾溶液中测得的氧化峰电流为 47.4 μ A, 阻抗为 653.39 Ω , 经修饰 Fe/Cs 后氧化峰电流为 73.61 μ A, 阻抗为 145.34 Ω , 与 GCE 相比氧化峰电流提高了 55.30%, 阻抗降低了 77.76%, 这是因为 Fe/Cs 具有良好的导电性, 能够有效地改善 GCE 的灵敏度, 提高响应电流。Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 在铁氰化钾溶液中测得的氧化峰电流为 88.02 μ A, 阻抗为 79.03 Ω , 与 Fe/Cs/GCE 和 GCE 相比峰电流分别提高了 19.58% 和 85.70%, 阻抗分别降低了 45.62% 和 87.90%, 这是因为一方面 Fe/Cs 具有良好的导电性和吸附性, 能够促进反应物在电极表面的富集, 提高电子的转移速率, 进而提高峰电流^[22-23], 另一方面得益于 IL-NH₂ 的引入能够有效地改善 Fe/Cs 的分散性, 为电化学反应提高稳定的反应环境, 进而提高电流响应^[24]。



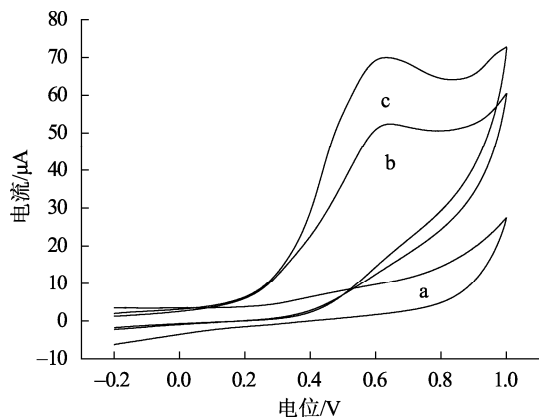
注: A: CV 曲线; B: 交流阻抗曲线; a: GCE; b: Fe/Cs/GCE; c: Fe/Cs@IL-NH₂/GCE。

图 2 不同传感器的电化学表征

Fig.2 Electrochemical characteristics of different sensors

2.3 SEM 在不同传感器上的电化学行为

以 pH 6.5 的 ABS 缓冲液为支持电解质溶液, 分别以 GCE 和 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 为工作电极对 50 mg/L 的 SEM 进行 CV 扫描, 其结果见图 3。



注: a: GCE (0 mg/L SEM); b: GCE (50 mg/L SEM); c: Fe/Cs@IL-NH₂/GCE (50 mg/L SEM)。

图 3 SEM 在不同传感器上的电化学行为

Fig.3 Electrochemical behavior of SEM on different sensors

从图 3 分析可知, GCE 在没有加入 SEM 的 ABS 溶液中没有出现峰电流, 当加入 SEM 后在 0.63 V 出现明显的氧化峰, 其峰电流为 28.528 μ A; 同样可得 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 在 50 mg/L 的 SEM 中测得的峰电流为 51.062 μ A, 与 GCE 相比峰电流提高了 78.99%, 这是因为 IL-NH₂ 具有良好的生物相容性, 能够有效地改善碳基质的分散性问题^[13], 同时能够为 SEM 的电化学反应提供稳定的电化学环境, 并催化电化学反应的进行, 进而提高传感器的灵敏度。

2.4 Fe/Cs@IL-NH₂ 对 SEM 的影响

分别用不同比例的 Fe/Cs@IL-NH₂ 制备传感器, pH 6.5 的 ABS 缓冲液为电解质溶液, 对 50 mg/L 的 SEM 进行 CV 扫描, 来研究 Fe/Cs@IL-NH₂ 对传感器的影响。结果显示随着 IL-NH₂ 比重的增加, Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 对 SEM 测定的氧化峰电流先增大后减小, 且当 IL-NH₂ 比重为 50% 时效果最好, 峰电流为 50.98 μ A。这是因为, IL-NH₂ 具有良好的生物相容性和电化学稳定性, 因此能显著提高传感器的灵敏度^[15], 但当比重过高时发现其传感器干燥时间延长, 且制备好的传感器表面有明显的分布不均匀现象, 这可能会增大电极表面的阻抗, 进而导致测得的氧化峰电流降低。因此综上所述, 选取 IL-NH₂ 比重为 50% 的 Fe/Cs@IL-NH₂ 制备传感器。

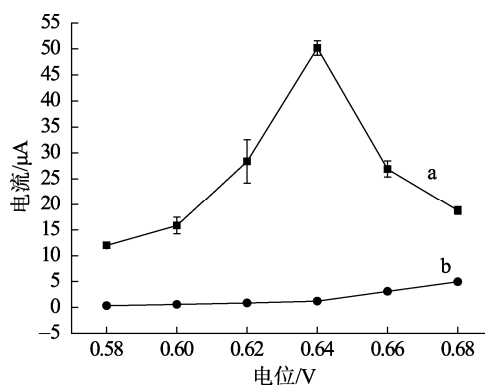
2.5 缓冲液 pH 对 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 的影响

分别以 pH 为 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0 和 7.5 的 ABS 缓冲液为电解质溶液对 50 mg/L 的 SEM 进行 CV 扫描, 来研究不同 pH 的 ABS 缓冲液对 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 的影响。研究发现 pH 对 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 有较显著影响, 且

当以 pH 为 6.5 的 ABS 为电解质溶液时, Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 对 SEM 的检测效果最好。这是因为, SEM 在电极表面的电化学反应是质子参与的, ABS 的 pH 过高或过低都会严重影响溶液中质子化的进程, 进而影响到电极表面的电流响应, 影响峰电流, 因此 ABS 的 pH 选取 6.5。

2.6 电位对 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 计时安培的影响

不同的反应电位对传感器计时安培响应和背景电流存在较显著的影响, 分别将电位设置为 0.58、0.60、0.62、0.64、0.66 和 0.68 V, 将 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 置于 5 mL 的 ABS 电解质溶液中, 在磁力搅拌条件下, 待基线稳定后, 向其中加入 50 μ L 质量浓度为 500 mg/L 的 SEM, 来研究不同电位对 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 计时安培的影响, 其结果见图 4。



注: a: 不同电位下电流; b: 不同电位下背景电流。

图 4 电位对 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 计时安培的影响 (n=3)

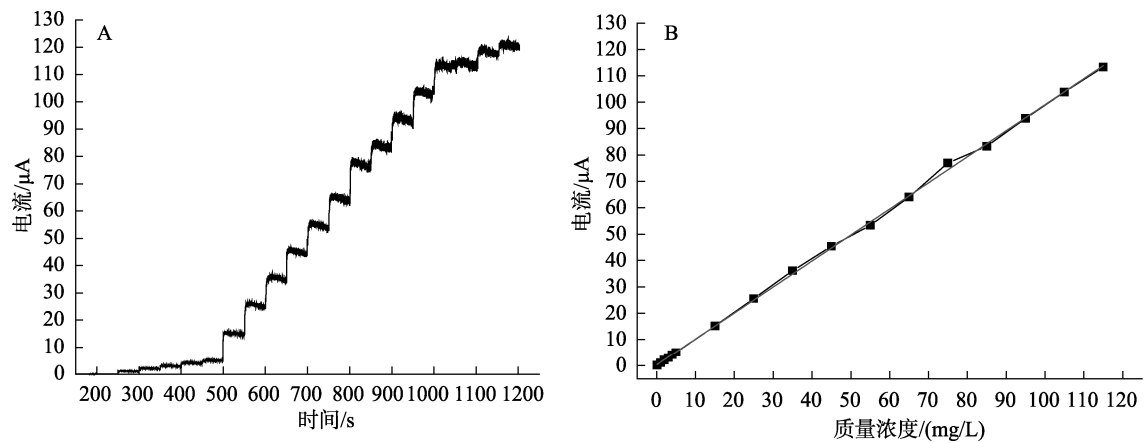
Fig.4 Effects of potential on amperometric response of Fe/Cs@IL-NH₂/GCE (n=3)

从图 4 分析可知, 电位对 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 的电流存在较大的影响, 其呈现先增大后减小的趋势, 且当电位为 0.64 V 时, 信号电流最大; 背景电流随着电位的增加呈现增大趋势, 但当电位为 0.64 V 时信噪比最高, Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 对 SEM 的计时安培效果最好, 因此, 综上所述, 计时安培的最佳电位选取 0.64 V。

2.7 标准曲线的绘制

不断磁力搅拌条件下待计时安培基线稳定后(200 s 后)向 5 mL 的 ABS 缓冲溶液中加入 1 μ L 质量浓度为 0.5 μ g/L 的 SEM 溶液, 然后 50 s 后再加入 9 μ L, 接下来每隔 50 s 向其中加入 10 μ L 质量浓度为 0.5 μ g/L 的 SEM 溶液, 500 s 后继续加入 10 μ L 质量浓度为 5 μ g/L 的 SEM 溶液, 且每隔 50 s 滴加一次, 进行计时安培响应, 绘制标准曲线, 其结果如图 5 所示。

由图 5 可知, SEM 质量浓度与其峰电流在 0.1~115.0 mg/L 范围内表现出良好的线性关系, 线性方程为 $Y=0.987X+0.304$ (X 代表 SEM 浓度, mg/L, Y 代表峰电流), 相关系数 r^2 为 0.9989。检出限为 0.0118 mg/L (S/N=3), 与其他传感器相比(见表 1), 检出限较低, 线性范围较宽, 满足实际样品检测的需求。



注: A: 计时安培曲线; B: 浓度-电流拟合曲线。

图 5 SEM 质量浓度与峰电流间的关系曲线

Fig.5 Relationship curve between mass concentration of SEM and peak current

表 1 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 与其他传感器的比较

Table 1 Performance comparison of Fe/Cs@IL-NH₂/GCE with other biosensors

传感器	线性范围/(mg/L)	检出限/(mg/L)	检测对象	来源
p-DMcT/CNTs/GCE	0.1~45	0.087	SEM	[25]
CMWCNTs/GCE	0.3754~81.8263	0.01411	SEM	[19]
Fe/Cs@IL-NH ₂ /GCE	0.1~115.0	0.0118	SEM	本研究

注: 2,5-二巯基-1,3,4 噻二唑/碳纳米管/玻碳电极 (2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole/coating carbon nanotubes/glassy carbon electrode, p-DMcT/CNTs/GCE); 多壁碳纳米管/玻碳电极(carboxylated multi-walled carbon nanotubes/glassy carbon electrode, CMWCNTs/GCE)。

2.8 实际样品检测

采用制备好的 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 对鸡肝和猪肉中的 SEM 进行实际样品检测, 未检出 SEM, 然后进行加标回收率试验, 结果如表 2 所示, 鸡肝和猪肝的加标回收率分别在 95.14%~97.02%和 96.41%~100.31%之间, 相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs) 分别在 0.925%~1.289%和 0.974%~1.723%之间, 回收效果较好, 精密性较高, 说明 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 实用性较强。

表 2 实际样品检测(n=3)

Table 2 Actual sample testing (n=3)

检测对象	加标浓度/(mg/L)	检测浓度/(mg/L)	回收率/%	RSDs/%
鸡肝	10	9.702	97.02	0.925
	30	28.542	95.14	1.289
	50	48.01	96.02	1.093
猪肉	10	9.694	96.94	1.723
	30	28.923	96.41	0.974
	50	50.154	100.31	1.523

2.9 抗干扰特性研究

由于在对 SEM 进行检测时, 常会有呋喃西林、氯霉素、葡萄糖、蔗糖以及 Na⁺、Mg²⁺、Cl⁻、Ca²⁺、K⁺等离子

的存在, 因此在 50 mg/L 的氨基脒溶液中加入 100 倍的上述物质, 对其进行抗干扰能力研究, 其结果如图 6 所示。

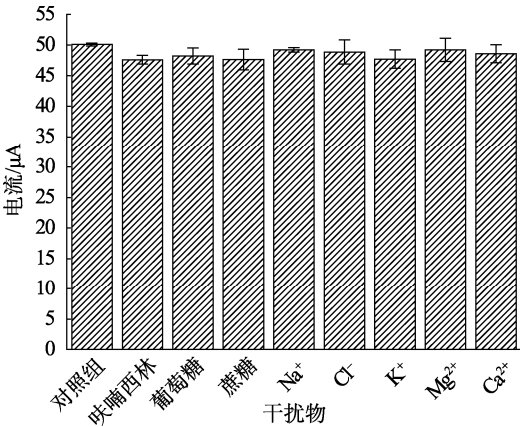


图 6 不同干扰物对传感器的影响(n=3)

Fig.6 Effects of different interferents on the sensor (n=3)

由图 6 可知, 加入 100 倍的常见干扰物后其氧化峰电流仍可达到未加入干扰物时(对照组)峰电流的 95.01%以上, 偏差均小于 5%, 这说明其对检测结果影响可接受, Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 抗干扰能力良好。

3 结 论

本研究制备了 Fe/Cs@IL-NH₂ 复合材料, 构建了

Fe/Cs@IL-NH₂/GCE对SEM进行定量分析。结果表明, IL-NH₂的引入能够很好地解决 Fe/Cs 的分散性问题, 充分发挥其良好的导电性、吸附性和催化作用, 同时 Fe/Cs 和 IL-NH₂ 良好的协同作用能够有效地提高 Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 的灵敏度, 且增强其抗干扰能力。Fe/Cs@IL-NH₂/GCE 方便、快捷, 在SEM的快速定量分析方面应用潜力巨大。

参考文献

- [1] CHRISTOF VP, CHRIST D, MATHIEU W, *et al.* Investigation into the possible natural occurrence of semicarbazide in *Macrobrachium rosenbergii* Prawns [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(5): 2107–2112.
- [2] KWON, JIN W. Semicarbazide (SEM): Natural occurrence and uncertain evidence for its formation from food processing [J]. *Food Control*, 2017, 72: 268–275.
- [3] YU WL, LIU MX, LIU RB, *et al.* Development of biomimetic enzyme-linked immunosorbent assay based on molecular imprinting technique for semicarbazide detection [J]. *Food Agric Immunol*, 2019, 31(1): 17–32.
- [4] WEI TF, LI GK, ZHANG ZM. Rapid determination of trace semicarbazide in flour products by high-performance liquid chromatography based on a nucleophilic substitution reaction [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(9): 1993–2001.
- [5] INNOCENZO G, CASELLA, MICHALA C. Electrocatalytic oxidation and flow detection analysis of semicarbazide at based IrOx chemically modified electrodes [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 209(209): 25–31.
- [6] ZHU YD, HANG YP, HUANG XS, *et al.* Sensitive determination of semicarbazide in flour by differential pulse voltammetry [J]. *J Anal Chem*, 2019, 74(9): 913–919.
- [7] YU WL, TANG YW, SANG YX, *et al.* Preparation of a carboxylated single-walled carbon-nanotube-chitosan functional layer and its application to a molecularly imprinted electrochemical sensor to quantify semicarbazide [J]. *Food Chem*, 2020, 333: 1–7.
- [8] TONG JH, LI WY, BO LL, *et al.* Simple synthesis of nitrogen-doped carbon spheres as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *Chin J Catal*, 2018, 39: 1138–1145.
- [9] NAGINA B, MEHWISH A, HAFIZA ZRN, *et al.* A high performance electrochemical sensor for Pb²⁺ ions based on carbon nanotubes functionalized CoMn₂O₄ nanocomposite [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5: 7909–7918.
- [10] DESHMUKH S, KANDASAMY G, UPADHYAY RK, *et al.* Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water [J]. *J Electroanal Chem*, 2017, 788: 91–98.
- [11] XIAO LL, WANG BW, JI L, *et al.* An efficient electrochemical sensor based on three-dimensionally interconnected mesoporous graphene framework for simultaneous determination of Cd (II) and Pb (II) [J]. *Electrochim Acta*, 2016, 222: 1371–1377.
- [12] MEHDI B, AMIRHASSAM A, BEHROOZ M, *et al.* A simple approach for simultaneous detection of cadmium (II) and lead (II) based on glutathione coated magnetic nanoparticles as a highly selective electrochemical probe [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2018, 273: 1142–1150.
- [13] MEHDI SN, HASSAN KM, FAHIMEH TJ. Fabrication of an electroanalytical sensor for determination of deoxyepinephrine in the presence of uric acid using CuFe₂O₄ nanoparticle/ionic liquid amplified sensor [J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(6): 218–223.
- [14] MASOUD F. CuO-CNT nanocomposite/ionic liquid modified sensor as new breast anticancer approach for determination of doxorubicin and 5-fluorouracil drugs [J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(13): 559–564.
- [15] HASSAN KM, COLANI TF, NONHLAGABEZO M, *et al.* The determination of 2-phenylphenol in the presence of 4-chlorophenol using nano-Fe₃O₄/ionic liquid paste electrode as an electrochemical sensor [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 554: 603–610.
- [16] SUJIT D, GANESHLENIN K, RAVI KU, *et al.* Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water [J]. *J Electroanal Chem*, 2017, 788: 91–98.
- [17] LIU FM, ZHANG Y, YIN W, *et al.* A high-selectivity electrochemical sensor for ultra-trace lead (II) detection based on a nanocomposite consisting of nitrogen-doped graphene/gold nanoparticles functionalized with ETBD and Fe₃O₄TiO₂ core-shell nanoparticles [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 242: 889–896.
- [18] YANG M, JIANG TJ, GUO Z, *et al.* Sensitivity and selectivity sensing cadmium (II) using amination functionalized porous SnO₂ nanowire bundles-room temperature ionic liquid nanocomposite: Combined efficient cation capture with control experimental conditions [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 240: 887–894.
- [19] ZHOU Q, YANG L, WWANG GC, *et al.* Acetylcholinesterase biosensor based on SnO₂ nanoparticles-carboxylic graphene-nafion modified electrode for detection of pesticides [J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, 49: 25–31.
- [20] FU XC, ZHANG J, TAO YY, *et al.* Three-dimensional mono-6-thio- β -cyclodextrin covalently functionalized gold nanoparticle/ single-wall carbon nanotube hybrids for highly sensitive and selective electrochemical determination of methyl parathion [J]. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 12–18.
- [21] HE BS, DU GA. Rapid detection of semicarbazide based on glassy carbon electrode modified with carboxylated multi-walled carbon nanotubes [J]. *Chin J Anal Chem*, 2017, 10(45): 1511–1516.
- [22] ALI A, ZAFAR H, ZIA M, *et al.* Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles [J]. *Nanotechnol Sci Appl*, 2016, 9: 49–67.
- [23] YANG ZY, ZHENG XH, ZHENG JB, *et al.* A facile one-step synthesis of Fe₂O₃/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite for enhanced electrochemical determination of dopamine [J]. *J Alloy Compd*, 2017, 709(30): 581–587.
- [24] ALI AH, MOHAMMED AHA, MAAN H, *et al.* Ionic liquid-carbon nanomaterial hybrids for electrochemical sensor applications: A review [J]. *Electrochim Acta*, 2016, 7: 1–65.
- [25] 张莉. 氨基脒及其代谢原药的电化学分析法的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- ZHANG L. Study on electrochemical analysis of semicarbazide and its premetabolic drugs [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



尚 平, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品与制药工程。

E-mail: jyabjjmzy@163.com