基于 Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE 传感器检测 果蔬中葡萄糖

崔 虹1*, 孙书荃1, 刘宝林2

(1. 黄河水利职业技术学院环境工程学院,开封 475004; 2. 河南大学化学化工学院,开封 475004)

摘要:目的 制备新型金@铂纳米复合材料-铜金属有机骨架/玻碳电极(gold platinum nanocomposites-copper metal organic framework/glassy carbon electrode, Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE)传感器,并对水果中的葡萄糖进行快速检测分析。方法 先制备二维 Cu-MOF 纳米材料,并在其表面负载核壳结构的 Au@PtNPs, 合成 Au@PtNPs-Cu-MOF 纳米复合材料,最终构建一种新型 Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE 传感器,通过对电解质 pH、 计时安培电位的优化确定 Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE 传感器的最佳工作条件,并应用于梨中葡萄糖的定量分析。结果 葡萄糖浓度与其峰电流分别在 0.1~10.0 和 10.0~2600.0 µmol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限为 0.0872 µmol/L,定量限为 0.9632 µmol/L,线性范围宽、检出限低,明显优于其他的葡萄糖无酶传感器。 Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE 传感器的重复性和抗干扰能力较好,8 次扫描的相对标准偏差为 1.32%。对梨汁中的检测结果为 1.7449 mmol/L,与高效液相色谱法一致且偏差仅为 5.46%。结论 Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE 操作 简便、快捷且成本低廉,可用于果蔬中葡萄糖的快速定量分析。

关键词: 葡萄糖; 纳米材料; 铜金属有机骨架; 传感器

Detection of glucose in fruits and vegetables based on Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE sensor

CUI Hong^{1*}, SUN Shu-Quan², LIU Bao-Lin²

College of Environmental Engineering, Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475004, China;
College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

ABSTRACT: Objective To prepare a new gold platinum nanocomposites-copper metal organic framework/glassy carbon electrode (Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE) sensor for the detection of glucose in fruits rapidly. **Methods** Two dimensional Cu-MOF nanomaterials were prepared and Au@PtNPs with core-shell structure was loaded on surface for synthesizing a new Au@PtNPs-Cu-MOF nanocomposites. Finally, a novel Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE sensor was constructed, the optimal working conditions of Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE were determined by optimizing the electrolyte pH and chronoamperometric potential, it was applied to quantitative analysis of glucose in pear. **Results** The linear relationships between glucose concentration and its peak current in the range of 0.1–10.0 and 10.0–2600.0 μ mol/L, respectively, the limit of detection (*S*/*N*=3) was 0.0872 μ mol/L and the limit of quantitation was 0.9632 μ mol/L, the

*通信作者:崔虹,硕士,讲师,主要研究方向为环境、食品科学、配合物的制备检测及应用。E-mail: chsfa364@163.com

基金项目:河南省高等学校重点科研计划项目(21A170015)

Fund: Supported by the Key Scientific Research Projects of Colleges and Universities in Henan Province (21A170015)

^{*}Corresponding author: CUI Hong, Master, Lecturer, Yellow River Conservancy Technical Institute, 102, Unit 2, Building 46, Lirenju, Kaifeng, Henan, 475004, China. E-mail: chsfa364@163.com

linear range was wide and the limit of detection was low, which was superior to other glucose enzyme-free sensors. Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE sensor had good repeatability and anti-interference ability, and the relative standard deviation of 8 scans was 1.32%. The detection result of pear juice was 1.7449 mmol/L, which was consistent with that of high performance liquid chromatography, and the deviation was only 5.46%. **Conclusion** Au@PtNPs-Cu-MOF/GCE is simple, fast, low-cost, and can be used for detecting glucose in fruits and vegetables rapidly.

KEY WORDS: glucose; nanometer material; copper metal organic skeleton; sensors

0 引 言

葡萄糖(glucose, Glu)是自然界中存在最广且最重要的 一种单糖, 广泛的存在于水果、蔬菜等植物中, 在糖果制造、 食品加工及医药领域广泛应用^[1]。在梨、哈密瓜、桃子、菠 萝等常见的水果中 Glu 含量约为 8%~10%, 在柿子、香蕉、 石榴等体内甚至高达 14%以上, 对于常见水果的品质具有 重要的影响^[2-3]。因此研究一种快速、便捷的检测方法对水 果蔬菜中的 Glu 进行定量分析, 对于水果品质、果蔬饮料制 品的加工制造及疾病诊断等具有重要的现实意义。

目前, Glu 的定量分析方法主要有色谱法、光度法及 生物传感器法等^[4-5],这些方法虽然具有检出限低、灵敏度 高等优点,但其仪器操作复杂、成本高且检测费时需要专 人负责,因此不能满足快速检测分析的需求。生物传感器 法由于具有设备体积小、成本低等特点能够很好的克服传 统方法的不足, 在 Glu 的快速检测方面应用潜力巨大^[6-7]。 生物传感器法主要包括酶传感器法和非酶传感器法两种, 但由于酶在使用过程中易受到温度、有毒物质、pH 等因素 的影响,导致实验结果不准确^[8]。因此,非酶葡萄糖传感器 成为目前研究的热点之一。构建非酶葡萄糖传感器的材料 主要有碳纳米管、稀有金属纳米材料及金属纳米氧化物等。 其中, 金属纳米粒子如金纳米粒子(gold nanoparticles, AuNPs)、铂纳米粒子(platinum nanoparticles, PtNPs)、银纳 米粒子(silver nanoparticles, AgNPs)因其良好的导电性和生 物相容性, 以及较大的比表面积, 常常作为信号探针或载 体来放大信号[9-11]。相比单一金属纳米粒子,双金属或多 金属复合纳米粒子被证实具有更好的电化学性质, 受到越 来越多的关注[12]。

铜金属有机骨架 (copper metal organic framework, Cu-MOF)是一种具有晶型结构的新型材料,其表面具有丰 富的活性位点且具有良好的生物相容性。研究发现, Cu-MOF 虽然对葡萄糖具有良好的电催化活性,但其导电 性差,因此在检测葡萄糖方面其应用受限^[13]。为了改善其 导电性,需要在 Cu-MOF 表面引入新的纳米材料,AuNPs 由于具有导电性好、无毒及具有良好的生物相容性等优良 特性成为改善 Cu-MOF 导电性的理想材料。AuNPs 复合 Cu-MOF 虽然能够有效地提高 Cu-MOF 导电性,但 AuNPs 与 Cu-MOF 相容性差^[14]。金@铂纳米复合材料(gold platinum nanocomposites, Au@PtNPs)是以 AuNPs 为核, 在其表面 通过负载 PtNPs 制备而成的一种新型核壳结构的纳米复 合材料,可以有效地缓解单一的 AuNPs 和 PtNPs 的团聚 现象,且 Au@PtNPs 可以有效地改善 AuNPs 与 Cu-MOF 相容性^[12]。因此,本研究拟在 Cu-MOF 的基础上负载具有 核壳结构的 Au@PtNPs,制备具有良好催化性、导电性以 及生物相容性的新型 Au@PtNPs/Cu-MOF 纳米复合材料, 构建无酶的葡萄糖电化学传感器,对果蔬中 Glu 进行定量 分析,为果蔬中 Glu 的快速现场评测提供新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

梨(购于本地超市)。

葡萄糖、蔗糖、麦芽糖(分析纯,南昌市蓝翔化工有限 公司);对苯二甲酸(分析纯,无锡市亚泰联合化工有限公 司);醋酸铜、亚铁氰化钾、铁氰化钾(分析纯,太原隆化实 验仪器有限公司);氢氧化钠(分析纯,江苏强盛化工有限 公司);氯金酸、氯铂酸(分析纯,上海瀚思化工有限公司); 乙腈、二甲基甲酰胺、无水乙醇(分析纯,天津市康科德有 限公司);抗坏血酸、柠檬酸钠[分析纯,福晨(天津)化学试 剂有限公司];维生素A、维生素C、维生素E(分析纯,杭 州京九化工有限公司)。

1.2 仪器与设备

CHI-660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); PHS-25 台式数显 pH 酸度计(上海雷磁仪器厂); HT7700 透 射电子显微镜(日本日立公司); PS-30A 超声波清洗机(洁康 科技有限公司); 榨汁机(合肥荣电实业股份有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 Cu-MOF 的制备

称取 100 mg 的醋酸铜于 50 mL 烧杯中, 然后向其中 加入 15.0 mL 的二甲基甲酰胺和 10.0 mL 的乙腈, 240 W 超 声 5 min 使其分散均匀, 标记为溶液 A, 备用。称取 100 mg 的对苯二甲酸于 50 mL 烧杯中, 然后向其中加入 15.0 mL 的 二甲基甲酰胺和 10.0 mL 的乙腈, 240 W 超声 5 min 使其分 散均匀, 标记为溶液 B。将溶液 A 缓慢的倒入到溶液 B 中, 搅拌均匀, 将混合溶液室温下静置 1 d, 最后将混合液反复 离心、洗涤于 50℃下真空干燥, 即得 Cu-MOF, 备用^[15]。

1.3.2 Au@PtNPs/Cu-MOF 的制备

准确吸取 20 mL 质量浓度为 5 mg/mL 的 Cu-MOF 分 散液于 100 mL 的锥形瓶中, 然后向其中加入 15 mL 的 HAuCl₄溶液(质量浓度为 1 mg/mL), 磁力搅拌条件下加热 至沸腾, 然后迅速加入 250 mL 的柠檬酸钠溶液(2 mg/mL), 保持沸腾 20 min, 至溶液完全变为酒红色, 冷却备用。取 20 mL 冷却后的酒红色溶液于 100 mL 的锥形瓶中, 然后向 其中加入 20 mL 的超纯水, 加热至沸腾, 在不断磁力搅拌 且保持沸腾条件下迅速加入 25 mL 1%氯铂酸溶液(*m:V*), 搅拌均匀, 然后迅速加入 20 mL 的抗坏血酸溶液(质量浓 度为 2 mg/mL), 保持沸腾 30 min, 冷却至室温, 然后分别用 无水乙醇、超纯水反复洗涤、离心, 干燥, 即得 Au@PtNPs/ Cu-MOF, 备用^[16]。

Au@PtNPs的制备与Au@PtNPs/Cu-MOF的制备过程 相似,准确吸取20mL的超纯水于100mL的锥形瓶中,然 后按照Au@PtNPs/Cu-MOF的制备进行处理。

1.3.3 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 的制备

玻碳电极 (glassy carbon electrode, GCE)参照文献 [17-20]的方法处理。用移液枪准确吸取 6.0 μL 质量浓度为 1.0 mg/mL 的 Au@PtNPs/Cu-MOF 的分散液[使用前 240 W 超声分散 2 min]均匀涂布在 GCE 表面, 然后置于 4℃环境 下让其自然干燥, 即得 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE, 备用。

1.4 样品处理

以梨为实际样品,进行检测。取 200 g 的去皮果肉,用榨 汁机进行处理。取 100 g 榨好的汁液,用布氏漏斗进行过滤, 去除果肉杂质,然后将过滤后的果汁于 8000 r/min 的转速下 进行离心 6 min,随后用移液枪吸取离心后的上清液,最后用 NaOH 溶液调节 pH 至 13.0 即得实际样品待检液,备用。

1.5 数据分析

采用 Origin 8.5 进行数据分析与处理。

2 结果与分析

2.1 Au@PtNPs 和 Au@PtNPs/Cu-MOF 的形貌表征

采用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)对制备好的 Au@PtNPs 和 Au@PtNPs/Cu-MOF 分别进 行形貌表征,其结果如图 1 所示。



注: A: Au@PtNPs; B: Au@PtNPs/Cu-MOF。 图 1 Au@PtNPs 和 Au@PtNPs/Cu-MOF 的 TEM 图 Fig.1 TEM diagrams of Au@PtNPs and Au@PtNPs/Cu-MOF

从图 1 可知,制备的 Cu-MOF 为 2 维的片状结构,表面光滑,Au@PtNPs 均匀的附着于 Cu-MOF 的表面,且Au@PtNPs为典型的核壳结构,PtNPs均匀的分布在 AuNPs上,Au 核的直径约 30 nm,Pt 壳的厚度约为 10 nm,与文献中结构尺寸相近^[15-16],说明 Au@PtNPs 的成功制备。

2.2 电极的电化学表征

以 5 mmol/L 铁氰化钾溶液为电解质溶液分别对 GCE、Cu-MOF/GCE 和 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 进行电化 学表征,结果见图 2。由图 2 可知,GCE 在 5 mmol/L 铁氰 化钾溶液测得的氧化峰电流为 38.99 μA,Cu-MOF/GCE 在 5 mmol/L 铁氰化钾溶液测得的氧化峰电流为 50.23 μA,与 GCE 相比,峰电流提高了 28.83%;

Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 在 5 mmol/L 铁氰化钾溶液 测得的氧化峰电流为 87.83 μA, 与 Cu-MOF/GCE 和 GCE 相比,峰电流分别提高了 74.86%和 1.25 倍。一方面, Cu-MOF 能够为电化学反应提供较多的电化学反应活性位 点且具有较高的比表面积^[13],另一方面,Au@PtNPs 具有 优良的导电性,同时 Cu-MOF 和 Au@PtNPs 之间具有良好 的生物相容性^[16],因此,能够有效加快电极表面电子的转 移,提高氧化峰电流,这说明制备的 Au@PtNPs/Cu-MOF 能够有效的降低传感器的阻抗,提高传感器的灵敏度。





Fig.2 Electrochemical characterization of different electrodes

2.3 Glu 在不同传感器上的行为

以 pH 13.0 NaOH 为电解质溶液,分别采用 GCE、 Cu-MOF/GCE 和 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 对 1.0 μmol/L 的 Glu 进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)扫描,其结果 见图 3。

从图 3 分析可知, GCE 在 1.0 μmol/L 的 Glu 中无明显 的氧化峰电流产生, Cu-MOF/GCE 在 1.0 μmol/L 的 Glu 中 出现了一对明显的峰电流且氧化峰电流为 0.2051 μA, 这 说明制备的 Cu-MOF 能够代替葡萄糖氧化酶催化 Glu 水解, 产生葡萄糖酸和过氧化氢进而产生氧化峰电流。同样可得 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 在 1.0 μmol/L 的 Glu 中也出现了 一对明显的峰电流且氧化峰电流为 0.5562 μA,与 Cu-MOF/GCE 相比峰电流提高了 1.7118 倍,这说明 Au@PtNPs 的引入能够有效提高 Cu-MOF 对 Glu 的催化效 果,同时提高电极表面电子的转移速率提高氧化峰电流和 传感器的灵敏度。





Fig.3 Cyclic voltammetry curves of glucose on different sensors

2.4 NaOH 溶液 pH 对 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 的影响

分别以 pH 为 12.0、12.5、13.0、13.5 和 14.0 的 NaOH 溶液为电解质溶液,采用制备好的 Au@PtNPs/Cu-MOF/ GCE 对 1.0 μmol/L 的 Glu 进行 CV 扫描,考察 NaOH 溶液 pH 对 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 的影响,其结果如图 4 所 示。由图 4 可知,随着 pH 增加,Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 对 1.0 μmol/L 的葡萄糖的电流响应也在逐渐增加,并且从 pH 12.0 到 pH 13.0 峰电流增加的非常明显,从 pH 13.0 到 pH 14.0 电流逐渐降低。这可能是因为在强碱性条件下可能 发生竞争性氧析出反应,进而导致氧化峰减弱^[21-23]。综上 所述,本研究选择 pH 13.0 NaOH 为电解质溶液。





2.5 电位对 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 计时安培响 应的影响

由于不同的工作电位对计时安培响应的背景电流和 信号电流存在影响,因此分别将工作电位设置为 0.52、 0.54、0.56 和 0.58 V,将 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 置于 pH 13.0 的 NaOH 电解质溶液中对其进行计时安培扫描,待基 线稳定 300 s 后向其中加入 Glu溶液使其浓度为 1.0 μmol/L, 其不同电位下的计时安培曲线如图 5 所示。



图 5 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 在不同电位下的计时安培曲线 Fig.5 Chronoamperometric curves of Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE at different potentials

从图 5 可知, 电位对 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 的计时 安培响应存在较大的影响, 呈现为先增大后减小的趋势, 且 当计时安培电位为 0.54 V 时, 电流密度响应最强, 计时安培 响应最大。因此, 综上所述, 计时安培电位选择 0.54 V。

2.6 标准曲线的绘制

在最佳试验条件下,采用计时安培法对0.1~3200.0 μmol/L 的 Glu 溶液进行扫描测定,绘制标准曲线,其结果如图 6 所示。

从图 6 可知, 葡萄糖浓度与其峰电流分别在 0.1~10.0 和 10.0~2600.0 μmol/L 范围内呈良好的线性关系, 线性方程分 别为 Y=0.1044X+0.4615, r²=0.9903 和 Y=0.0142X+0.8357, r²=0.9949, 检出限(S/N=3)为 0.0872 μmol/L, 定量限为 0.9632 μmol/L 线 性范围宽,检出限低, 明显优于其他的葡萄糖无酶传感 器(见表 1)。

2.7 抗干扰特性研究

由于在水果、蔬菜中葡糖糖往往伴随着果糖、蔗糖、 麦芽糖以及维生素 A、维生素 C 和维生素 E 的存在^[28-30], 因此分别在 1.0 μmol/L 的葡萄糖溶液中加入相同浓度的上 述物质, 然后采用 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 对其进行分析 测定, 对其抗干扰能力进行研究, 其结果见图 7。



图 6 葡萄糖浓度与峰电流间的关系曲线





传感器	线性范围 /(µmol/L)	检出限 /(µmol/L)	来源
Ni@Cu-MOF	5~2500	1.67	[24]
Ni-Mo ₂ C-CNF/GCE	10~700	4.3	[25]
Fe ₃ O ₄ -PGA@Au/GCE	0.1~250.0	0.74	[26]
CNT-Ni-GCE	5~2000	2.0	[27]
Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE	0.1~2600.0	0.0872	本研究





从图 8 分析可知, 在没有干扰离子存在时, Au@ PtNPs/Cu-MOF/GCE 对 1.0 μmol/L 的葡萄糖溶液测得的氧 化峰电流为 0.5577 μA, 当加入干扰离子后, 其峰电流保持 在 0.5393~0.5749 μA 之间, 偏差在 3.08%以内, 可以忽略, 说明 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 对常见的干扰物具有良好 的抗干扰能力, 满足试验的需求。

2.8 重复性研究

采用制备好的 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 对 1.0 μmol/L 的 Gul 溶液连续扫描 8 次,对其重复性进行研究,其结果见图 8。



图 8 连续 8 次扫描的 CV 曲线 Fig.8 CV curves of 8 consecutive scans

从图 7 可知, 8 次循环伏安扫描曲线无明显的差异, 8 次扫描所获得的氧化峰电流的平均值为 0.5682 μA, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.32%, 说明 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 的重复性较好, 满足试验要求。

2.9 实际样品检测

在最佳试验条件下采用 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 对 梨汁中的 Gul 进行检测分析并与 GB/T 20880—2018《食用 葡萄糖》中的高效液相色谱法进行比较。结果显示,高效 液相色谱法对梨汁中 Gul 含量检测结果为 1.8457 mmol/L, RSD 为 2.69%, Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 对梨汁中 Gul 含 量检测结果为 1.7449 mmol/L, RSD 为 3.15%,与高效液相 色谱法一致且偏差仅为 5.46%,符合检测要求(12%以 下)^[28],可用于果蔬中 Gul 的快速定量分析。

3 结 论

本研究制备了一种新型的 Au@PtNPs/Cu-MOF 纳米 复合材料,并将其应用于果蔬中 Gul 的快速定量分析。制 备的 Au@PtNPs/Cu-MOF 可以很好的模拟葡萄糖氧化酶, 催化 Gul 的水解。利用 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 对 Gul 的检测分析发现, Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 的检测结果与 国家标准方法一致,且重复性较好,对常见干扰粒子有很 好的抗干扰能力,其线性范围和检出限明显优于其他同类 型的无酶传感器。综上,本研究制备的 Au@PtNPs/Cu-MOF/GCE 操作简便、成本低廉,为果蔬中 Gul 的快速定量 分析提供了一种新的方案。

参考文献

- LI Y, XIE MW, ZHANG XP, et al. Co-MOF nano-sheet array: A high-performance electrochemical sensor for non-enzymatic glucose detection [J]. Sens Actuators B-Chem, 2019, 278: 126–132.
- [2] CHAMOLI SK, SINGH SC, GUO CL, et al. Design of extremely sensitive refractive index sensors in infrared for blood glucose detection [J]. IEEE Sens J, 2020, 20(9): 4628–4634.
- [3] GUO SX, ZHANG CH, YANG M, et al. A facile and sensitive electrochemical sensor for non-enzymatic glucose detection based on three-dimensional flexible polyurethane sponge decorated with nickel hydroxide [J]. Anal Chim Acta, 2020, 1109: 130–139.
- [4] LEILA S, RAHIM M, GHANBARI B, et al. Ni(II) 1D-coordination polymer/C₆₀-modified glassy carbon electrode as ahighly sensitive non-enzymatic glucose electrochemical sensor [J]. Appl Surf Sci, 2019, 478: 361–372.
- [5] ZHANG LJ, WANG N, CAO PF, et al. Electrochemical non-enzymatic glucose sensor using ionic liquidincorporated cobalt-based metal-organic framework [J]. Microchem J, 2020, 159: 1–6.
- [6] XU ZH, WANG QZ, SUN HZ, et al. Carbon cloth-supported nanorod-like conductive Ni/Co bimetal MOF: Astable and high-performance enzyme-free electrochemical sensor for determination of glucose in serum and beverage [J]. Food Chem, 2021, 349: 192–202.
- [7] BAEKA SH, ROHA J, PARK CY, et al. Cu-nanoflower decorated gold nanoparticles-graphene oxide nanofiber aselectrochemical biosensor for glucose detection [J]. Mater Sci Eng C, 2020, 107: 1–8.
- [8] LIU QS, ZHONG HG, CHEN M, et al. Functional nanostructure-loaded threedimensional graphene foam as a non-enzymatic electrochemical sensor for reagentless glucosedetection [J]. Rsc Adv, 2020, 10: 33739–33746.
- [9] YIN JL, GUO WJ, QIN XL, et al. A regular "signal attenuation" electrochemical aptasensor for highly sensitive detection of streptomycin [J]. New J Chem, 2016, 40(11): 9711–9718.
- [10] WU YM, ZOU LN, LEI S, et al. Highly sensitive electrochemical thrombin aptasensor based on peptide-enhanced electrocatalysis of hemin/G-quadruplex and nanocomposite as nanocarrier [J]. Biosens Bioelectron, 2017, 97: 317–324.
- [11] SONG YY, XU GH, WEI FD, et al. Aptamer-based fluorescent platform for ultrasensitive adenosine detection utilizing Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and silver nanoparticles [J]. Microchim Acta, 2018, 185(2): 139.
- [12] SHIRAVAND T, AZADEH A. Impedimetric biosensor based on bimetallic AgPt nanoparticle-decorated carbon nanotubes as highly conductive film surface [J]. J Solid State Electron, 2017, 21(6): 1699–1711.
- [13] NIVETHA R, SAJEEV A, PAUL AM, et al. Cu based metal organic framework (Cu-MOF) for electrocatalytichydrogen evolution reaction [J]. Mater Res Express, 2020, 7: 305–343.
- [14] WANG H, GUO XY, FU SY, et al. Optimized core-shell Au@Ag nanoparticles for label-free Raman determination of trace Rhodamine B with cancer risk in food product [J]. Food Chem, 2015, 188: 137–142.
- [15] ZAN XL, FANG Z, WU J, et al. Freestanding graphene paper decorated

with 2D-assembly of Au@Pt nanoparticles as flexible biosensors to monitor live cell secretion of nitric oxide [J]. Biosens Bioelectron, 2013, 49: 71–78.

- [16] HE BS, YAN SS. Voltammetric kanamycin aptasensor based on the use of thionine incorporated into Au@Pt core-shell nanoparticles [J]. Microchim Acta, 2019, 186(2): 1–8.
- [17] DAI ZK, YANG AL, BAO XC, et al. Facile non-enzymatic electrochemical sensingfor glucose based on Cu₂O-BSA nanoparticles modified GCE [J]. Sensors-Basel, 2019, 19(12), 2824–2837.
- [18] MOHSEN A, MAHDI A. Electrodeposition of nickel on electrospun carbon nanofiber mat electrode for electrochemical sensing of glucose [J]. J Disper Sci, 2021, 4(2): 262–269.
- [19] LUO SL, SU F, LIU CB, et al. A new method for fabricating a CuO/TiO₂ nanotube arrays electrode and its application as a sensitive non-enzymatic glucose sensor [J]. Talanta, 2011, 86: 157–163.
- [20] RONG LQ, YANG C, QIAN QY, et al. Study of the nonenzymatic glucose sensor based on highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes [J]. Talanta, 2007, 72: 819–824.
- [21] ZHU WX, WAMH J, ZHANG WT. Monolithic copper selenide submicron particulate film/copper foam anode catalyst for ultrasensitive electrochemical glucose sensing in human blood serum [J]. J Mater Chem B, 2018, 6: 718–724.
- [22] GHANBARI K, BABAEI Z. Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite [J]. Anal Biochem, 2016, 498: 37–46.
- [23] ZHENG BZ, LIU GY, YAO AW, et al. A sensitive AgNPs/CuO nanofibers non-enzymatic glucose sensorbased on electrospinning technology [J]. Sens Actuators B-Chem, 2014, 195: 431–438.
- [24] XUE Z, JIA L, ZHU RR, et al. High-performance non-enzymatic glucose electrochemical sensorconstructed by transition nickel modified Ni@Cu-MOF [J]. J Electroanal Chem, 2020, 858: 1–6.
- [25] 陈汉,孙健航,杨国程. 镍基碳纳米纤维无酶葡萄糖电化学传感器的研究[J]. 分析化学, 2021, 49(6): 1008–1014. CHEN H, SUN JH, YANG GC. Fabrication of non-enzymatic glucose electrochemical sensor based on nickel-base carbon nanofibers [J]. Chin J Anal Chem, 2021, 49(6): 1008–1014.
- [26] 关桦楠, 龚德状, 宋岩, 等. 基于 Fe₃O₄-PGA@Au 构建无酶电化学生物传感器检测葡萄糖[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 267–272. GUAN HN, GONG DF, SONG Y, *et al.* Fabrication of non-enzymatic amperometric glucose biosensor based on Fe₃O₄-poly-(*y*-glutamic acid) @Au [J]. Food Sci, 2020, 41(12): 267–272.
- [27] TAEJINC, SOOHYEONK, LEI CW, et al. Synthesis of carbonnanotubenickel nanocomposites using atomic layer deposition for high-performance non-enzymatic glucosesensing [J]. Biosens Bioelectron, 2015, 63: 325– 330.
- [28] ZHANG YN, LIU Y, CHU ZY, et al. Amperometric glucose biosensor based on direct assembly of Prussian bluefilm with ionic liquid-chitosan matrix assisted enzyme immobilization [J]. Sens Actuators B-Chem, 2013, 176: 978–984.
- [29] DING Y, LIU YX, PARISI J, et al. A novel NiO-Au hybrid nanobelts based sensor for sensitive and selective glucosedetection [J]. Biosens Bioelectronics, 2011, 28: 393–398.
- [30] LUO J, JIANG SS, ZHANG HY, et al. A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode [J]. Anal Chim Acta, 2012, 709: 47–53.

(责任编辑: 郑 丽 韩晓红)

作者简介



崔 虹,硕士,讲师,主要研究方向为 环境、食品科学、配合物的制备检测及应用。 E-mail: chsfa364@163.com