

非酶纳米电化学传感器用于有机磷农药残留物检测综述

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.06.011

冯金霞¹ 田亚玲¹
邓培红² 巫祎咏¹
刘 军¹ 李广利¹
贺全国¹

1. 湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007
2. 衡阳师范学院
化学与材料科学学院
湖南 衡阳 421008

摘 要:近年来,非酶纳米电化学传感器检测有机磷农药的研究受到广泛关注。非酶纳米电化学传感器具有检测成本低、操作方便、灵敏度高、响应快速等优点。碳纳米材料、纳米金属颗粒、纳米金属氧化物和纳米导电聚合物及其复合材料的出现,大大提高了有机磷农药电化学传感器的性能。随着纳米技术的出现,在合成纳米材料用于分析物特异性检测方面取得了进展,这些材料可用于构建高特异性、强选择性和经济有效的电化学传感器,以取代其他分析技术。鉴于各类纳米材料新结构的重要性,对非酶纳米电化学传感器领域的最新研究进展进行综述,并重点介绍纳米复合材料在有机磷农药检测中的应用。

关键词:非酶;纳米材料;电化学传感器;有机磷农药

中图分类号:S481⁺.8; TQ450.2⁺63

文献标志码:A

文章编号:1674-7100(2021)06-0081-14

引文格式:冯金霞,田亚玲,邓培红,等.非酶纳米电化学传感器用于有机磷农药残留物检测综述[J].包装学报,2021,13(6):81-94.

0 引言

在现代农业中,农药常被用于防治虫害以提高粮食产量^[1-3]。有机磷农药(organophosphorus pesticide, OPs)作为广为使用的农药之一,其毒副作用不仅会引起人类疾病,还会毒害两栖动物和鱼类等^[4-9]。尽管环境中多数有机磷农药可以通过微生物降解^[10-11],但不完全降解的农药会通过食物链等途径传递而威胁动物及人类的生命健康。为了合理管理有机磷农药,很多国家已规定了农药在食品和农产品中的最大残留限量^[12-14],我国现行的食品安全标

准 GB 2763—2019《食品中农药最大残留限量》也列出多项有机磷农药的允许残留量。在通常的食品检测中,绝大多数农药残留量都在规定范围内,但生物富集作用仍会给健康带来风险。

气相色谱法(gas chromatographic, GC)^[15-18]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[19-23]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[24]、酶联免疫吸附试验^[25-27]等传统方法常被用于有机磷农药残留量的检测。但由于这些方法具有成本高、处理样品过程复杂等缺点,在应用方面受到了限制,因此急需开发一种

收稿日期:2021-09-21

基金项目:湖南省教育厅科学研究基金资助重点项目(18A273)

作者简介:冯金霞(1998-),女,山西吕梁人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为神经递质和环境毒素等电化学传感器的制备, E-mail: fengjinxia0828@163.com

通信作者:贺全国(1973-),男,湖南常德人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事纳米生物功能纳米材料的研究, E-mail: hequanguo@hut.edu.cn

有效、高灵敏的方法用于农残量的评估。

新型电化学传感器用于农药残留量检测不仅成本低而且操作便捷^[28-30]。目前,基于有机磷农药抑制乙酰胆碱酯酶的活性,设计和开发了许多酶电化学传感器^[31-32],但酶通常会受到诸多不可控因素(如温度、pH、湿度等)的影响,因此非酶传感器成为检测有机磷农药的最佳选择^[33-36]。

本文对基于石墨烯(graphene)、碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)、金属纳米粒子、金属氧化物、导电聚合物及其复合材料构建的电化学传感器用于有机磷农药检测的研究进展进行综述,重点介绍非酶传感纳米材料的设计方法、检测限、传感器的性能,最后讨论构建非酶纳米材料及修饰电极需考虑的问题和不足,并对这一领域的挑战和前景进行展望。非酶纳米电化学传感器检测有机磷农药的原理如图1所示。

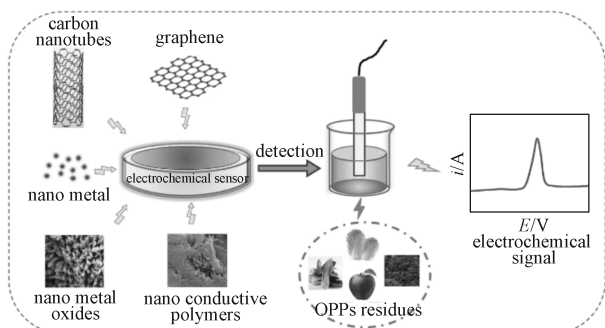


图1 非酶纳米电化学传感器检测有机磷农药原理

Fig. 1 Principle of non-enzymatic nanometer electrochemical sensor for organophosphorus detection

1 基于碳纳米材料及其复合材料的传感器

碳纳米材料因其优异的结构、可扩展的生产性能被认为是电化学中广为应用的材料之一^[37-38]。目前,碳纳米材料的各种同素异形体,如碳纳米管、石墨烯及其衍生物等,已被用作构建不同传感器的电极材料^[39-44]。此外,碳纳米材料及其复合材料在各个领域的潜在应用也不断被开发^[45-47],其中有些复合材料已被成功地用于有机磷农药残留量的检测。基于不同碳纳米材料电催化剂构建的检测有机磷农药电化学传感器的研究分述如下。

1.1 石墨烯

石墨烯是一种单层的 sp^2 杂化碳原子,可以折叠

成富勒烯,卷成一维碳纳米管,也可通过堆叠得到三维石墨烯。由于石墨烯具有较快的电子迁移率、大的表面积、高的机械强度、稳定的化学性能及优良的电导率,已被作为活性催化材料用于燃料电池^[48]、超级电容器^[49-50]、锂离子电池^[51-52]和太阳能电池^[53]等中。此外,基于其衍生物氧化石墨烯(graphene oxide, GO)、还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)和功能化石墨烯的电化学传感器被构建并用于各种分析物的检测^[54-60]。

Wang L. M. 等^[61]基于有机磷农药杀螟硫磷(fenitrothion)在修饰电极上的氧化还原行为,将氧化石墨烯分散液与玻碳电极(glass carbon electrode, GCE)相结合,建立了一种新型的信号放大电化学分析方法,其传感器构建原理如图2所示,杀螟硫磷的电化学反应机理如式(1)~(2)所示。首先由硝基苯捕获4个电子形成苯基羟胺而产生不可逆还原峰(见式(1)),然后通过苯基羟胺和亚硝基苯之间的双电子转移形成可逆峰(见式(2))。在最佳条件下,氧化峰电流与目标检测物在较宽浓度范围($3.60 \times 10^{-3} \sim 1.44 \mu\text{mol/L}$)内呈良好的线性关系,检出限为 $3.60 \times 10^{-4} \mu\text{mol/L}$ 。

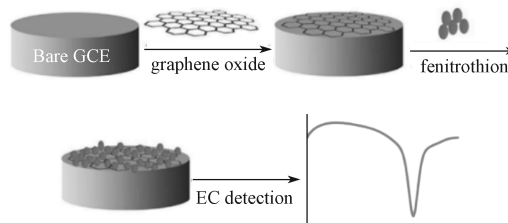
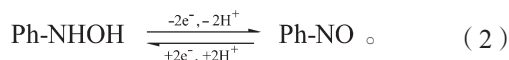


图2 杀螟硫磷检测传感器构建原理

Fig. 2 Principle of sensor construction for fenitrothion determination



Wu H. X. 等^[62]以三维石墨烯-金纳米粒/4-氨基苯乙酮肟(3D graphene-Au nanoparticles/4-aminoacetophenone oxime, 3DGH-AuNPs/APO)复合材料构建了氰酸二乙酯(diethyl cyanate)电化学传感器。首先将氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)水溶液与氧化石墨烯水溶液通过简单的一锅水热法合成了3DGH-AuNPs复合材料,然后以盐酸羟胺作为4-氨基苯乙酮肟的还原剂,通过肟化反应到4-氨基苯乙酮肟。由于三维石墨烯具有高比表面积和多孔且蓬松的三维结构,能

够为 AuNPs 提供强大的作用位点, 因此, AuNPs 可以均匀分布于三维石墨烯表面。而 AuNPs 不仅可以大大提高传感器的电导率, 而且还可以作为 4-氨基苯乙酮肟的结合位点, 通过 AuNPs 和 4-氨基苯乙酮肟的氨基之间的配合作用, 组成一种新的由肟和氨基组成的有机分子探针。此外, 4-氨基苯乙酮肟中的苯会通过 π - π 共轭效应增强 4-氨基苯乙酮肟与三维石墨烯之间的相互作用, 从而增强 4-氨基苯乙酮肟与三维石墨烯之间的吸引力。以差分脉冲伏安法对氰酸二乙酯的电化学氧化进行定量分析, 其线性检测范围为 0.01~70.00 nmol/L, 检出限为 3.45×10^{-3} nmol/L。由于氰酸二乙酯在 3DGH-AuNPs/APO/GCE 表面的三维微孔结构中扩散, 可接触到更多的 AuNPs 的反应位点, 从而使得检测限降低。3DGH-AuNPs/APO/GCE 传感器的制作方案及其对氰酸二乙酯的检测原理如图 3 所示。

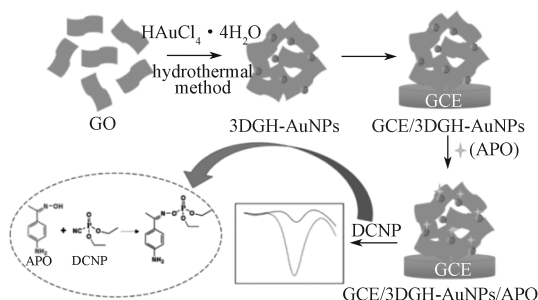


图 3 3DGH-AuNPs/APO/GCE 传感器的制作方案及其对氰酸二乙酯的检测原理

Fig. 3 Scheme of the fabrication of 3DGH-AuNPs/APO/GCE and its principle for diethyl cyanate detection

此外, U. Rajaji 等^[63]设计了一种基于 3D 多孔氧化石墨烯包覆黄铜矿 (3D porous phase graphene oxide sheets encapsulated chalcopyrite, GOS@CuFeS₂) 纳米复合材料的非酶电化学传感器, 用于检测有机磷农药甲基对氧磷 (methyl paraoxon), 其线性范围为 0.073~801.500 μ mol/L, 检出限为 4.5 nmol/L。

基于碳纳米复合材料可用于单种有机磷农药的检测, M. L. Yola^[64]进一步提出了基于单分散氮化硼量子点 (boron nitride quantum dots, BNQDs) 和氧化石墨烯的新型伏安传感器, 成功实现了水样中甲基对硫磷 (parathion-methyl)、二嗪农 (diazinon) 和毒死蜱 (chlorpyrifos) 3 种有机磷农药的同时检测。该传感器用于甲基对硫磷、二嗪农和毒死蜱的检出限分别为 3.1×10^{-4} , 6.7×10^{-5} , 3.3×10^{-5} nmol/L。

1.2 碳纳米管

自 1991 年发现碳纳米管以来^[65], 碳纳米管优异的物理和化学性质引起了人们的极大兴趣。碳纳米管的合成、结构和性能的研究成果不断涌现, 从而促进了碳纳米管技术的发展。碳纳米管分为两类: 单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotube, SWCNTs) 和多壁碳纳米管 (multiwalled carbon nanotube, MWCNTs)。碳纳米管具有表面积大、导电性好、机械电阻高, 表面化学性质多变, 以及在大多数电解质中相对化学惰性的特性。这些优点决定了碳纳米管可以广泛应用于电化学传感器领域^[66-68]。

H. Salehzade 等^[69]将碳纳米管功能化来获得具有多个羟基的碳纳米管, 将其修饰在玻碳电极上用于同时测定杀螟硫磷和治草醚 (bifentoxin)。二者的浓度线性检测范围为 0.2~60 μ mol/L, 检出限为 0.08 μ mol/L。

尽管碳纳米管可以表现出较为满意的性能, 但通过探索发现, 利用碳纳米管与其他导电材料结合可实现协同增敏效应, 以获得更优良的性能。例如, Huo D. Q. 等^[39]利用单壁碳纳米管和氧化铜纳米线 (CuO nanowires, CuO NWs) 组成的复合材料, 研制了一种检测马拉硫磷 (malathion) 的新型电化学传感器。由于网状结构的单壁碳纳米管对马拉硫磷有较强的吸附力, 以及 CuO NWs 与马拉硫磷的良好亲和力, 导致其电子传递能力增强, CuO NWs-SWCNTs 纳米复合材料的性能显著提高, 且稳定性好, 为马拉硫磷的电化学定量检测提供了基础。在最佳条件下, 其检测范围为 0~600 nmol/L, 检出限为 0.3 nmol/L。

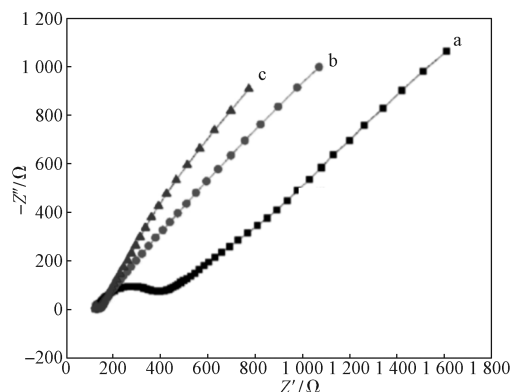
Dong J. 等^[70]采用沉淀法两步合成了多壁碳纳米管-二氧化铈-金纳米三元复合材料 (MWCNTs-CeO₂-Au), 用于对硝基芳族有机磷农药甲基对硫酸的检测。从 GCE (a)、MWCNTs/GCE (b) 和 MWCNTs-CeO₂-Au/GCE (c) 在 Fe(CN)₆^{3-/4-} 溶液中测试得到的阻抗图谱 (图 4) 可知, 其电荷传递电阻由大到小的顺序为: a、b、c。通常, 电子传递速率与电荷传递电阻呈反比关系, 故该结果表明, MWCNTs 固有的优异导电率加速了 Fe(CN)₆^{3-/4-} 的氧化还原反应, 而 MWCNTs-CeO₂-Au/GCE 更加使界面电子阻抗进一步降低。这显示了 MWCNTs-CeO₂-Au/GCE 可以作为优良电子传递介质, 并证实了电极的成功组装。因此, 将 MWCNTs-CeO₂-Au/GCE 复合电极用于甲基对硫酸的检测, 可得到较低的检出限 (0.0302 nmol/L)。

J. Ghodsi 等^[71]设计了一种碳纳米管/二氧化钛纳米颗粒(MWCNTs/TiO₂ NPs)纳米复合材料修饰电极的二嗪农伏安传感器。MWCNTs/TiO₂ NPs 纳米复合材料在还原二嗪农时表现出了优异的协同电催化性能,可应用于实际样品中二嗪农的测定。所研制的传感器有较宽的线性检测范围为 11~8360 nmol/L,检出限和定量限分别为 3 nmol/L 和 10 nmol/L。

基于碳材料构建的有机磷农药电化学传感器的相关参数比较如表 1 所示。由表 1 可知,碳纳米材料具有比表面积大、合成方法简单、催化性能强等优点。利用其大的比表面积对目标分析物的强吸附性,表面性质对目标分析物的亲和性,可以增强电子转移效果并提高电化学响应信号。此外,利用碳纳米复合材料的协同作用,可以增加目标检测物接触位点,从而获得更优的检测效果。

研究表明,石墨烯和碳纳米管复合材料对有机磷农药具有良好的检测效果。值得注意的是,GO 与

BNQDs 的复合材料形成了特异性灵敏的农药分子腔,导致检出限较低。因此,将来有望研发出更多的碳纳米材料来构建制备简单、性能优良的有机磷农药电化学传感器。



a—GCE; b—MWCNTs/GCE; c—MWCNTs-CeO₂-Au/GCE

图 4 不同电极的阻抗图

Fig. 4 Impedance graphs of different electrodes

表 1 用于有机磷农药测定的碳纳米材料及其复合修饰电极电化学性能比较

Table 1 Comparison of electrochemical properties of carbon nanomaterials and their composite modified electrodes for OPs determination

电 极 材 料	有机磷农药	检测方法	线性范围/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
GO/GCE ^a	fenitrothion	SWV ⁱ	$3.60 \times 10^{-3} \sim 1.44$	3.60×10^{-4}	[61]
3DGH-AuNPs/APO/GCE ^b	diethyl cyanate	DPV ^j	$1.00 \times 10^{-5} \sim 0.07$	3.45×10^{-6}	[62]
GOS@CuFeS ₂ /GCE ^c	methyl paraoxon	DPV	0.073~801.500	4.50×10^{-3}	[63]
BNQDs-GO/GCE ^d	parathion-methyl	DPV	$1.00 \times 10^{-6} \sim 0.01$	3.10×10^{-7}	[64]
	diazinon			6.70×10^{-8}	
	chlorpyrifos			3.30×10^{-8}	
MWCNTs/GCE ^e	fenitrothion	SWV	0.20~60.00	0.08	[69]
	bifenox			0.08	
SWCNTs-CuO NWs/GCE ^f	malathion	DPV	0~0.60	3.00×10^{-4}	[39]
MWCNTs-CeO ₂ -Au/GCE ^g	parathion-methyl	DPV	$1.00 \times 10^{-4} \sim 0.10$	3.02×10^{-5}	[70]
MWCNTs/TiO ₂ NPs/GCE ^h	diazinon	SWV	0.011~8.360	3.00×10^{-3}	[71]

a—氧化石墨烯修饰玻碳电极(graphene oxide modified GCE); b—三维石墨烯-金纳米粒/4-氨基苯乙酮肟修饰玻碳电极(3D graphene-Au nanoparticles/4-aminoacetophenone oxime modified GCE); c—3D 多孔氧化石墨烯包覆黄铜矿修饰玻碳电极(3D porous phase graphene oxide sheets encapsulated chalcopyrite modified GCE); d—氮化硼量子点-氧化石墨烯修饰玻碳电极(boron nitride quantum dots-graphene oxide modified GCE); e—多壁碳纳米管修饰玻碳电极(multiwalled carbon nanotubes modified GCE); f—单壁碳纳米管-氧化铜纳米线修饰玻碳电极(single carbon nanotubes-CuO nanowires modified GCE); g—多壁碳纳米管-氧化铈-金纳米粒子修饰玻碳电极(multiwalled carbon nanotubes-CeO₂-Au modified GCE); h—多壁碳纳米管/二氧化钛修饰玻碳电极(multiwalled carbon nanotubes/TiO₂ nanoparticles modified GCE); i—方波脉冲伏安法(square wave pulse voltammetry); j—差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry)

2 基于纳米金属粒子及其复合材料的传感器

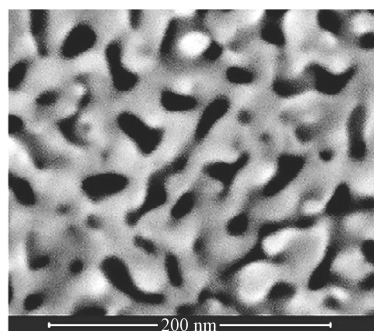
开发基于纳米金属粒子的电化学传感器一直是电化学传感器的研究热点。一般来说,基于纳米金属粒子的传感器具有比表面积大、电子传递速度快、

传质速度快等优点。因此,基于纳米金属粒子的电化学传感器用于目标物检测可以有效提高检测限、灵敏度、稳定性和检测能力。

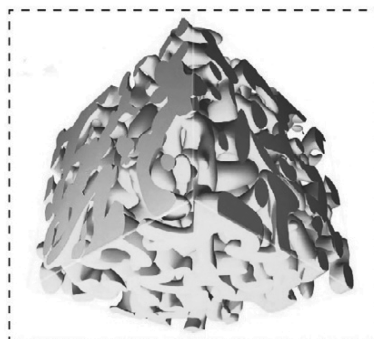
金纳米颗粒具有微调的光学性能、高表面积和表面改性能力,且具有优异的稳定性和可循环性,从而金纳米颗粒在许多电化学反应中可以作为有效的电

催化剂。

例如, Gao X. Y. 等^[72]通过 Au/Ag 二元合金在浓硝酸中的化学腐蚀制备出纳米孔金 (nano porous gold, NPG) 来修饰玻碳电极, 以构建同时检测甲基对硫磷和多菌灵 (carbendazim) 的 NPG/GCE 电极。纳米孔金的制备原理大致为: Ag/Au 合金中的活性 Ag 在浓硝酸中被去除, 而惰性 Au 自组装成开放的连续三维海绵状结构 (见图 5)。在纳米孔金与 GCE 有效结合作用下, 通过差分脉冲伏安法研究了 NPG/GCE 对甲基对硫磷和多菌灵的电化学性能, 发现 NPG/GCE 具有良好的选择性和抗干扰能力, 检测甲基对硫磷和多菌灵的检出限分别为 0.02 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.24 $\mu\text{mol/L}$ 。



a) SEM 图



b) 三维纳米孔结构图

图 5 纳米孔金结构图

Fig. 5 The structure image of NPG

P. Balasubramanian 等^[73]使用具有双功能的鞣酸作为绿色还原剂和稳定剂, 在遵循简单的经典成核和生长机理下, 得到了鞣酸包覆的金纳米颗粒 (tannic acid coated gold nanoparticles, TA@AuNPs), 并将其作为电催化剂构建了甲基对硫磷传感器。与裸电极相对比, 甲基对硫磷在 TA@AuNPs/GCE 上的循环伏安图中显示出一个清晰的强峰电流, 这表明了 TA@AuNPs 改性 GCE 表面对甲基对硫磷的高效吸附。该

电极的检测范围为 0.033~167.700 $\mu\text{mol/L}$, 检出限可达 10.5 nmol/L。

此外, Yan L. 等^[74]通过将金纳米颗粒 (AuNPs) 和还原氧化石墨烯 (rGO) 纳米片共价连接到聚 (胺) 酯基二茂铁树状聚合物 (FcDr) 上来对敌敌畏 (dichlorvos) 进行超灵敏检测。其中, 具有天然氧化还原信号中心 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) 的 FcDr 树状聚合物, 可以为 rGO 纳米片和 AuNPs 的共价连接提供了大量的活性末端羧基和紧密的基质, 而具有较大比表面积 of rGO 纳米片可以沉积更多的 AuNPs。基于此, AuNPs 和 rGO 可以协同加速电子从 FcDr 转移到玻碳电极上, 从而使得电化学信号放大进而有利于传感性能的提高。AuNPs/FcDr/rGO/GCE 复合电极用于敌敌畏检测的浓度范围为 0.43~218.40 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 0.21 $\mu\text{mol/L}$ 。

Gong J. M. 等^[75]为防止石墨烯形成不可逆的团聚体, 选择壳聚糖作为稳定剂形成壳聚糖-石墨烯溶液。用电沉积法将金纳米粒子沉积到壳聚糖-石墨烯修饰电极表面, 制备了金纳米颗粒-壳聚糖-石墨烯修饰电极 (AuNPs-chi-GNs/GCE)。以方波脉冲伏安法对甲基对硫磷的电化学氧化进行定量分析, 其线性检测范围分为两段, 分别为 3.80~379.92 nmol/L 和 0.76~3.80 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 2.28 nmol/L。

相对于金、铂等贵金属, 钯纳米粒子的电极材料对各种分析物也能表现出较高电催化活性, 且成本相对较低, 这意味着在各种电化学传感平台的设计中, 钯可以作为一种较廉价的替代品。钯基纳米复合材料具有改善分析物的物质扩散, 提供电子隧穿的特点, 这些优点使电子能够在活性位点和电极之间转移, 从而表现出更高的电化学传感性能。因此, 基于钯纳米粒子的电化学传感器被许多研究者重视。例如, V. Renganathan 等^[76]利用声化学法合成了钯纳米颗粒/氮化硼异质结 (PdNPs/BN heterojunctions, PdNPs/BN HJ), 制备出对氧磷 (paraoxon ethyl) 电化学传感器。在合成过程中, 氮化硼被氢醌 (hydroquinone, HQ) 官能化, 并充当 PdNPs 的还原剂。经电化学研究表明, PdNPs/BN HJ 复合材料对对氧磷具有显著的电催化性能, 这主要归因于氮化硼异质结的较大表面积和钯纳米颗粒的良好导电性以及二者的协同作用。在最佳条件下, 采用线性扫描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 检测对氧磷, 可得其线性检测范围为 0.09~210.00 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 0.005 $\mu\text{mol/L}$ 。

Huang B. 等^[77]以 PdCl_2 和 MWCNTs 为原料, 通过还原法在乙二醇 (ethylene glycol, EG) 溶液中制备了 Pd/MWCNTs 纳米复合材料, 将其修饰在玻碳电极上用于甲基对硫磷的电化学检测。在 Pd/MWCNTs/GCE 上, 有氢离子参与了甲基对硫磷的还原过程。由于 Pd/MWCNTs 的高表面积有利于甲基对硫磷的吸附和还原, 其线性检测范围可达到 $0.38\sim 53.19\ \mu\text{mol/L}$,

检出限为 $0.19\ \mu\text{mol/L}$ 。

基于贵金属及双金属纳米复合材料的非酶催化有机磷农药传感器的相关参数比较如表 2 所示。由表 2 可知, 纳米金属颗粒本身具有导电能力强, 催化活性高的优点, 作为电子转移介质与高比表面积的材料结合可以增多活性位点, 从而加速电极表面电子转移并提高了整体电导率。

表 2 用于有机磷农药测定的纳米金属粒子及其复合修饰电极电化学性能比较
Table 2 Comparison of electrochemical properties of nano-metal particles and their composite modified electrodes for OPs determination

电极材料	有机磷农药	检测方法	线性范围 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
NPG/GCE ^a	parathion-methyl	DPV	0.5~150.0	0.02	[72]
	carbendazim		3.0~120.0	0.24	
TA@AuNPs/GCE ^b	parathion-methyl	DPV	0.033~167.700	1.05×10^{-2}	[73]
AuNPs/FcDr/rGO/GCE ^c	dichlorvos	DPV	0.43~218.40	0.21	[74]
AuNPs-chi-GNs/GCE ^d	parathion-methyl	SWV	$3.80 \times 10^{-3}\sim 0.38$, $0.76\sim 3.80$	2.28×10^{-3}	[75]
PdNPs/BN HJ/GCE ^e	paraoxon ethyl	LSV	0.09~210.00	5.00×10^{-3}	[76]
Pd/MWCNTs/GCE ^f	parathion-methyl	DPV	0.38~53.19	0.19	[77]

a—纳米孔金修饰玻碳电极 (nanoporous Au modified GCE); b—鞣酸包覆的金纳米颗粒修饰玻碳电极 (tannic acid-coated AuNPs modified GCE); c—金纳米颗粒还原氧化石墨烯纳米片共价连接聚 (胺) 酯基二茂铁修饰玻碳电极 (AuNPs/dendrimer/reduced graphene oxide modified GCE); d—金纳米颗粒-壳聚糖-石墨烯修饰玻碳电极 (AuNPs-chitosan-graphene modified GCE); e—钯纳米颗粒/氮化硼异质结修饰玻碳电极 (PdNPs/BN heterojunctions modified GCE); f—钯纳米颗粒/多壁碳纳米管修饰玻碳电极 (Pd/multi-walled carbon nanotubes modified GCE)

3 基于纳米金属氧化物及其复合材料的传感器

贵金属是用于构建非酶有机磷传感器的理想材料, 但是由于成本较高, 其应用受到很大程度的限制, 而金属氧化物则是一种经济且有效的选择。它们通常与 3D 石墨烯、多壁碳纳米管、有机金属框架等导电支撑材料结合使用, 以改善其电子导电性并形成具有大表面积和过量活性位点的分层纳米结构。根据制备方法的不同, 金属氧化物可形成管、纤维、线、针、棒和球等不同形态, 从而表现出各种不同的性能, 基于此可制备出满足不同特定需求的电化学传感器。

氧化铜纳米粒子 (CuO) 因具有大的表面积和众多活性位点, 优异的氧化还原性能和化学稳定性, 且能结合有机磷酸盐中的磷酸基团, 而被用于有机磷农药检测。然而, 由于导电性能差, 氧化铜经常与其他导电材料复合。例如, Xie Y. 等^[78]采用水热法合成了氧化铜-3D 石墨烯 ($\text{CuO-NPs/3D graphene}$, CuO-NPs/3D GR) 纳米复合材料。通过研究马拉硫磷在修饰电极上的电化学行为发现, CuO-NPs 对马拉硫磷有特异性吸附, 从而阻挡了 CuO-NPs 表面的氧化还

原反应。 CuO-NPs/3DGR/GCE 对马拉硫磷的线性检测范围为 $0.03\sim 1.50\ \text{nmol/L}$, 检测限为 $0.01\ \text{nmol/L}$ 。 CuO-NPs/3D GR/GCE 的制备和马拉硫磷的电化学检测的原理如图 6^[78] 所示。

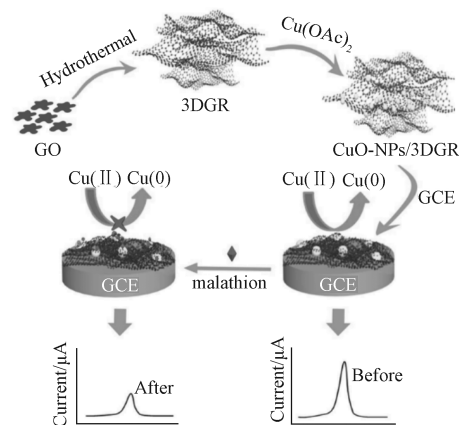


图 6 CuO-NPs/3D GR/GCE 的制备和马拉硫磷的电化学检测原理图

Fig. 6 Scheme of preparation of CuO-NPs/3D GR/GCE and electrochemical detection of malathion

Tian X. K. 等^[79]采用液体控制沉淀法简易制备了氧化铜-二氧化钛 (CuO-TiO_2) 纳米复合材料, 将其修饰在玻碳电极上制备了甲基对硫磷电化学传感器。

TiO₂ 纳米材料的高活性表面积和良好的生物相容性大大增强了 CuO 与电极之间的电子传递能力。其修饰电极检测甲基对硫磷的线性范围为 0~7.69 μmol/L, 检出限为 4.5 nmol/L。

J. Ghodsi 等^[71]利用二氧化钛-多壁碳纳米管(TiO₂ NPs/MWCNTs)修饰玻碳电极, 制备了二嗪农电化学传感器, 对二嗪农的线性检测范围为 0.01~8.36 μmol/L, 检出限为 3 nmol/L。

A. Kumaravel 等^[80]通过滴涂法将二氧化钛/全氟磺酸(TiO₂/nafion)复合材料覆盖于 GCE 的表面, 使电极表面上形成均匀的膜。用红外光谱和紫外可见光谱对 TiO₂/nafion 进行表征发现, TiO₂ 与 nafion 之间存在相互作用, 而过渡金属钛倾向于与 nafion 中的磺酸基团的硫原子形成配位化合物, 这表明 TiO₂/nafion 已成功制备。杀螟硫磷中的磷酸基团与具有羧基的 TiO₂ 纳米颗粒结合增强了电子转移的能力。将实际样品葫芦渣溶解于甲醇中, 用 TiO₂/nafion 修饰电极检测杀螟硫磷的含量, 其结果与高效液相色谱法测定的结果具有良好的可比性, 这表明 TiO₂/nafion 修饰电极具有良好的分析性能。该电极对杀螟硫磷的线性检测范围为 0.2~4.0 μmol/L, 检出限为 0.0866 μmol/L。

P. Reddyprasad 等^[81]用电化学沉积法在玻璃碳电极上修饰了一层碳点/二氧化钛(C-dots/ZrO₂)纳米复合材料, 制备出甲基对硫磷电化学传感器。与 C-dots/GCE 和 ZrO₂/GCE 相比, C-dots/ZrO₂/GCE 表现出更好的电化学响应, 因改性后的 C-dots/ZrO₂ 结合了 C-dots 的大表面积以及 ZrO₂ 对磷酸基团的强亲和力的优点, 而且 ZrO₂ 在 C-dots 上的嵌入增加了 ZrO₂ 和 C-dots 之间的接触面积, 提高了电子转移速率。通过吸附溶出伏安法(anodic stripping voltammetry, AdSV)对甲基对硫磷进行检测, 其检出限低至 0.21 nmol/L。

上述纳米金属氧化物及其复合材料的电化学传感器的相关参数比较如表 3 所示。从表中可以看出, 纳米金属氧化物及其纳米复合材料在有机磷农药检测中表现出了优异的电化学性能。由于部分氧化物对含有硫磷酸基团的有机磷农药具有很高的亲和力, 使得其易与有机磷农药结合, 从而阻碍了功能材料电极表面的氧化还原反应。鉴于此, 可以通过计算电化学信号的抑制率, 得到有机磷农药的电化学响应信号。结果表明, 纳米氧化复合材料可有效提高其电催化性能和电化学活性, 大大降低了检出限。

表 3 用于有机磷农药测定的纳米金属氧化物及其复合修饰电极电化学性能比较
Table 3 Comparison of the electrochemical performance of nanometer metal oxides and their composite modified electrodes for OPs determination

电 极 材 料	有机磷农药	检测方法	线性范围 /(μmol·L ⁻¹)	检出限 /(μmol·L ⁻¹)	参考文献
CuO-NPs/3D GR/GCE ^a	malathion	DPV	$3.00 \times 10^{-5} \sim 1.50 \times 10^{-3}$	1.00×10^{-5}	[78]
CuO-TiO ₂ /GCE ^b	parathion-methyl	DPV	0~7.69	4.50×10^{-3}	[79]
TiO ₂ NPs/MWCNTs/GCE ^c	diazinon	SWV	0.01~8.36	3.00×10^{-3}	[71]
TiO ₂ /nafion/GCE ^d	fenitrothion	DPV	0.20~4.00	0.087	[80]
C-dots/ZrO ₂ /GCE ^e	parathion-methyl	AdSV	$7.60 \times 10^{-4} \sim 0.18$	2.10×10^{-4}	[81]

a—氧化铜-3D 石墨烯修饰玻碳电极 (CuO-NPs/3D graphene modified GCE); b—氧化铜-二氧化钛修饰玻碳电极 (CuO-TiO₂ modified GCE); c—二氧化钛-多壁碳纳米管修饰玻碳电极 (TiO₂ NPs/multit-walled carbon nanotubes modified GCE); d—二氧化钛/全氟磺酸修饰玻碳电极 (TiO₂/nafion modified GCE); e—碳点/二氧化钛修饰玻碳电极 (carbon dots/ ZrO₂ modified GCE)

4 基于纳米导电聚合物及其复合材料的传感器

通常, 聚合物在中性状态下不具有导电性, 导电聚合物的导电性是由于掺杂共轭主链后产生电荷载流子而引起的^[82-86]。导电聚合物具有柔韧性, 耐腐蚀性, 可调节的化学和电化学特性, 质量轻和成本相对较低等特点^[87], 这些独特的性质使其适用于替代金属和半导体。对于导电聚合物在其他领域中的使用, 已经进行了大量研究, 例如有机发光二极管^[88-89]、

能量存储^[90-91]和有机太阳能电池^[90, 92]等。最近, 这些材料在电化学传感方面受到越来越多的关注^[93-95]。

V. Velusamy 等^[96]以氧化石墨烯和纤维素微纤维为原材料, 通过电化学还原法, 得到了氧化还原石墨烯/纤维素微纤维/丝网印刷碳电极(redox graphene/cellulose microfiber modified screen-printed carbon electrode, RGO/CMF/SPCE)用于检测杀螟硫磷。通过扫描电子显微镜观察, 可发现当 GO-CMF 在电化学还原条件下转变为具有 3D 层状结构的 RGO-CMF, 其独特形态特征和多孔性质为吸附杀螟硫磷

提供了更多的活性位点。此外, CMF 可有效地阻止氧化石墨烯的团聚以形成稳定的纳米复合材料。通过循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 研究表明, 与 GO、GO/CMF 和 CMF 修饰的丝网印刷碳电极相比, RGO/CMF/SPCE 显示出更优异的电还原能力, 对杀螟硫磷的检测也表现出更低的还原电位。因此, 将 RGO/CMF/SPCE 用于杀螟硫磷检测可得到其线性范围为 0.03~1133.80 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 0.012 $\mu\text{mol/L}$ 。

Wu L. H. 等^[97]报道了以聚(3-甲基噻吩)/氮掺杂石墨烯(P3MT/NGE)纳米复合材料制备辛硫磷电化学传感器。P3MT 和 NGE 的协同作用促进了辛硫磷和修饰电极表面之间的电子转移和电荷交换。用循环伏安探究了电流响应与辛硫磷浓度的线性关系,

其线性范围为 0.02~0.20 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 6.4 nmol/L。

A. A. Ensafi 等^[98]开发了一种简单的方法使锌在玻碳电极上电聚合 (polyzincon/GCE) 直接得到聚合锌修饰电极, 用于检测杀螟硫磷。采用差分脉冲伏安法对杀螟硫磷进行线性检测, 其线性范围为 0.005~8.600 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 1.5 nmol/L。

上述基于纳米导电聚合物及其纳米复合材料的非酶电化学有机磷农药传感器的相关参数比较如表 4 所示。由表 4 可知, 纳米导电聚合物导电性强、氧化还原性和稳定性良好, 其与金属纳米粒子、金属化合物和导电碳纳米材料复合后提高了传感器的选择性、增大了电极的电活性表面积, 使修饰电极显示出快速的电子转移动力学性能。

表 4 用于有机磷农药测定的纳米导电聚合物及其复合修饰电极电化学性能比较
Table 4 Comparison of electrochemical performance of nano-conducting polymers and their composite modified electrodes for OPs determination

电极材料	有机磷农药	检测方法	线性范围 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献
RGO/CMF/SPCE ^a	fenitrothion	DPV	0.03~1 133.80	0.012	[96]
P3MT/NGE/GCE ^b	phoxim	CV	0.02~0.20	6.40×10^{-3}	[97]
polyzincon/GCE ^c	fenitrothion	DPV	5.00×10^{-3} ~8.60	1.50×10^{-3}	[98]

a—氧化还原石墨烯/纤维素微纤维/丝网印刷碳电极 (redox graphene/cellulose microfiber modified screen-printed carbon electrode);

b—聚(3-甲基噻吩)/氮掺杂石墨烯修饰玻碳电极 (poly(3-methylthiophene)/nitrogen-doped graphene modified GCE); c—聚合锌修饰玻碳电极 (polyzincon modified GCE)

5 结论与展望

5.1 结论

本文主要综述了非酶纳米电化学传感器用于有机磷农药残留检测的研究进展, 这些进展得益于纳米材料独特的物理化学和电化学特性。其中, 碳纳米管和石墨烯的高导电性有利于加速电子传递, 从而提高检测灵敏度; 金属及金属化合物因其优良的电催化活性而被不断探索着; 聚合物改性复合材料由于具有较高的选择性和良好的相容性被广泛用作电极修饰材料。近来纳米技术的研究主要集中在纳米材料的制备和合成方面, 各种纳米材料之间的协同增敏效应为当前的有机磷农药传感器带来了创新的发展。

本文也对酶电化学传感器的优缺点进行了阐述, 酶电化学传感器具有很高的灵敏度和特异性, 但它们容易受到 pH、温度和湿度条件的限制, 因而促进了非酶有机磷农药电化学传感器的研究与发展。

此外, 对有机磷农药的电化学反应机理做了论述, 部分有机磷农药在功能材料的作用下直接被氧化产生电化学响应, 而另一部分则是由于金属氧化物与

有机磷农药中的磷酸基团的特异性结合, 这一结合抑制了材料在电极表面的氧化还原反应。因此, 可以通过计算材料电化学信号的抑制率, 间接得出有机磷农药的电化学响应信号。

5.2 展望

对于新型纳米材料的设计, 需要突破传统非酶传感器选择性差和检测范围窄的缺点, 以构建高灵敏、良好选择性和更稳定的电化学传感器。因此, 在构建新型非酶纳米材料时需要考虑以下几个问题:

- 1) 通过控制纳米材料的尺寸和形貌以合成具有最佳电化学活性位点的材料;
- 2) 考虑纳米材料的组成、结构和与分析物之间的特异性反应, 以设计出具有优越选择性的材料;
- 3) 善于发现和运用具有高导电性、良好机械稳定性以及高表面积的材料作为基底材料, 以改善其电化学性能。

目前, 大多数传感器的研究都倾向于将不同纳米材料进行物理组合, 电极表面电化学信号的增加通常归因于各种修饰材料的协同作用, 但很少有研究报道相关机理。基于上述事实, 新型非酶有机磷电化学传

传感器的研究仍值得探索。期望未来能从材料组合机理上逐步解决这些问题, 让以非酶纳米材料为基础的有机磷电化学传感器为社会提供更多的便利, 更加方便快捷地检测有机磷农药残留物含量, 从而减少有机磷农药对环境和人体健康的危害。

参考文献:

- [1] BAPAT G, LABADE C, CHAUDHARIA, et al. Silica Nanoparticle Based Techniques for Extraction, Detection, and Degradation of Pesticides[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 237: 1–14.
- [2] AKTAR M W, SENGUPTA D, CHOWDHURY A. Impact of Pesticides Use in Agriculture: Their Benefits and Hazards[J]. *Interdiscip Toxicol*, 2009, 2(1): 1–12.
- [3] MADIANOS L, SKOTADIS E, TSEKENIS G, et al. Impedimetric Nanoparticle Aptasensor for Selective and Label Free Pesticide Detection[J]. *Microelectronic Engineering*, 2018, 189: 39–45.
- [4] 李状状. 常见有机磷农药对鱼类养殖危害的研究进展[J]. *河北渔业*, 2017(5): 53–56.
LI Zhuangzhuang. Research Progress on the Harm of Common Organophosphorus Pesticides to Fish Farming[J]. *Hebei Fisheries*, 2017(5): 53–56.
- [5] 周维娜. 有机磷农药对人类和环境的危害[J]. *中国农业信息*, 2013(15): 164.
ZHOU Weina. The Harm of Organophosphorus Pesticides to Humans and the Environment[J]. *China Agriculture Information*, 2013(15): 164.
- [6] SOUTHAM A D, LANGE A, HINES A, et al. Metabolomics Reveals Target and Off-Target Toxicities of a Model Organophosphate Pesticide to Roach (*Rutilus Rutilus*): Implications for Biomonitoring[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(8): 3759–3767.
- [7] SINGH R N, PANDEY R K, SINGH N N, et al. Acute Toxicity and Behavioral Responses of Common Carpeyprinus Carpio (Linn.) to an Organophosphate (Dimethoate)[J]. *World Journal of Zoology*, 2009, 4: 70–75.
- [8] SUBBURAJ A, JAWAHAR P, JAYAKUMAR N, et al. Acute Toxicity Bioassay of Malathion (EC 50%) on the Fish, *Oreochromis Mossambicus* (Tilapia) and Associated Histological Alterations in Gills[J]. *Journal of Experimental Zoology Studies*, 2018, 6(1): 103–107.
- [9] BANAE M, SUREDA A, MIRVAGEFEI A R, et al. Histopathological Alterations Induced by Diazinon in Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*)[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2013, 7: 735–744.
- [10] AISLABIE J, LLOYD-JONES G. A Review of Bacterial-Degradation of Pesticides[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1995, 33(6): 925–942.
- [11] RAGNARSDOTTIR K V. Environmental Fate and Toxicology of Organophosphate Pesticides[J]. *Journal of the Geological Society*, 2000, 157(4): 859–876.
- [12] KHAN M S, RAHMAN M S. Pesticide Residue in Foods: Alternatives of Pesticides[EB/OL]. [2021-07-13]. http://www.onacademic.com/detail/journal_1000039884521610_cb40.html.
- [13] GAMBLE D S, BRUCCOLERI A G. Pesticide Regulations for Agriculture: Chemically Flawed Regulatory Practice[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2016, 51(8): 571–577.
- [14] WIRTH D A, OXMAN B H. European Communities-Measures Concerning Meat and Meat Products[J]. *American Journal of International Law*, 1998, 92(4): 775.
- [15] MOTOJYUKU M, SAITO T, AKIEDA K, et al. Determination of Glyphosate, Glyphosate Metabolites, and Glufosinate in Human Serum by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2008, 875(2): 509–514.
- [16] HORI Y, FUJISAWA M, SHIMADA K, et al. Determination of the Herbicide Glyphosate and Its Metabolite in Biological Specimens by Gas Chromatography-Mass Spectrometry: A Case of Poisoning by Roundup® Herbicide[J]. *Journal of Analytical Toxicology*, 2003, 27(3): 162–166.
- [17] HORI Y, FUJISAWA M, SHIMADA K, et al. Determination of Glufosinate Ammonium and Its Metabolite, 3-Methylphosphinicopropionic Acid, in Human Serum by Gas Chromatography-Mass Spectrometry Following Mixed-Mode Solid-Phase Extraction and T-BDMS Derivatization[J]. *Journal of Analytical Toxicology*, 2001, 25(8): 680–684.
- [18] 陈光强, 陆冠诚. 气相色谱法测定大米中 7 种有机磷农药分析[J]. *种子科技*, 2021, 39(16): 31–32, 35.
CHEN Guangqiang, LU Guancheng. Analysis of Seven Organophosphorus Pesticides in Rice by Gas Chromatography[J]. *Seed Science & Technology*, 2021, 39(16): 31–32, 35.
- [19] 马先发. 固相萃取-液相色谱法测定水中毒死蜱等三种有机磷农药残留[J]. *安徽化工*, 2019, 45(3): 117–119.

- MA Xianfa. Solid Phase Extraction-Determination by High Performance Liquid Chromatography Residues of Chlorpyrifos and Other Organophosphorus Pesticides in Water[J]. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(3): 117-119.
- [20] PÉREZ-RUIZ T, MARTÍNEZ-LOZANO C, TOMÁS V, et al. High-Performance Liquid Chromatographic Assay of Phosphate and Organophosphorus Pesticides Using a Post-Column Photochemical Reaction and Fluorimetric Detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 540(2): 383-391.
- [21] 陈军华. 高效液相色谱法在中草药黄酮类化合物和水中有机磷农药分析中的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
- CHEN Junhua. Study on the Application of High Performance Liquid Chromatography in Flavonoids Compounds of Chinese Herbal Medicine and Organophosphorus Pesticides in Water[D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [22] 魏天龙. 高效液相色谱法同时测定生活饮用水中七种有机磷农药残留研究[D]. 兰州: 西北师范大学; 2013.
- WEI Tianlong. The Research of Simultaneous Determination of Seven Kinds of Organicphosphorus Pesticide Residues in Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2013.
- [23] STALIKAS C D, KONIDARI C N. Analytical Methods to Determine Phosphonic and Amino Acid Group-Containing Pesticides[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 907(1/2): 1-19.
- [24] BORRÁS E, SÁNCHEZ P, MUÑOZ A, et al. Development of a Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for the Determination of Pesticides in Gaseous and Particulate Phases in the Atmosphere[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 699(1): 57-65.
- [25] BAGHERI H, AFKHAM I, KHOSHSAFAR H, et al. Protein Capped Cu Nanoclusters-SWCNT Nanocomposite as a Novel Candidate of High Performance Platform for Organophosphates Enzymeless Biosensor[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 89: 829-836.
- [26] 邢玮玮, 陈燕敏. 酶联免疫吸附分析法测定食品中有机磷农药残留[J]. 科技通报, 2018, 34(8): 50-53, 62.
- XING Weiwei, CHEN Yanmin. Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Food by Enzyme Linked Immunosorbent Assay[J]. Bulletin of Science and Technology, 2018, 34(8): 50-53, 62.
- [27] SONG A E, OKONKWO J O. Recent Approaches to Improving Selectivity and Sensitivity of Enzyme-Based Biosensors for Organophosphorus Pesticides: A Review[J]. Talanta, 2016, 155: 289-304.
- [28] WANG Y Z, QIU H X, HU S Q, et al. A Novel Methyl Parathion Electrochemical Sensor Based on Acetylene Black-Chitosan Composite Film Modified Electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 147(2): 587-592.
- [29] 李璽婧, 王雪, 赵宇, 等. 电化学生物传感器在有机磷农药检测中的应用进展[J]. 长春师范大学学报, 2021, 40(2): 99-104.
- LI Junjing, WANG Xue, ZHAO Yu, et al. A Review for the Development of Electrochemical Biosensor in Organophosphates Pesticides Detection[J]. Journal of Changchun Normal University, 2021, 40(2): 99-104.
- [30] KHAIRY M, AYOUB H A, BANKS C E. Non-Enzymatic Electrochemical Platform for Parathion Pesticide Sensing Based on Nanometer-Sized Nickel Oxide Modified Screen-Printed Electrodes[J]. Food Chemistry, 2018, 255: 104-111.
- [31] WANG K, LIU Q, DAI L N, et al. A Highly Sensitive and Rapid Organophosphate Biosensor Based on Enhancement of CDS-Decorated Graphene Nanocomposite[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 695(1/2): 84-88.
- [32] 余林海. 有机磷农药酶传感器的研究进展[J]. 检验检疫科学, 2007, 17(增1): 90-92.
- YU Linhai. Research Progress of Organophosphorus Pesticide Enzyme Sensor[J]. Inspection and Quarantine Science, 2007, 17(S1): 90-92.
- [33] TUNESI M M, KALWAR N, ABBAS M W, et al. Functionalised CuO Nanostructures for the Detection of Organophosphorus Pesticides: A Non-Enzymatic Inhibition Approach Coupled with Nano-Scale Electrode Engineering to Improve Electrode Sensitivity[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 260: 480-489.
- [34] 李琼. 基于铜纳米材料的非酶有机磷农药电化学传感检测研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- LI Qiong. A Non-Enzymatic Organophosphorus Pesticides Sensor Based on Copper Nanomaterials[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [35] VISWANATHAN S, MANISANKAR P. Nanomaterials for Electrochemical Sensing and Decontamination of Pesticides[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(9): 6914-6923.
- [36] WANG K, LI H N, WU J, et al. TiO₂-Decorated Graphene Nanohybrids for Fabricating an Amperometric Acetylcholinesterase Biosensor[J]. The Analyst, 2011,

- 136(16): 3349–3354.
- [37] YU D S, NAGELLI E, DU F, et al. Metal-Free Carbon Nanomaterials Become More Active than Metal Catalysts and Last Longer[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(14): 2165–2173.
- [38] 李明华. 新型低维碳纳米材料的研究进展 [J]. 广东化工, 2021, 48(8): 154, 160.
LI Minghua. Research Progress of New Low-Dimensional Carbon Nanomaterials[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(8): 154, 160.
- [39] HUO D Q, LI Q, ZHANG Y C, et al. A Highly Efficient Organophosphorus Pesticides Sensor Based on CuO Nanowires-SWCNTs Hybrid Nanocomposite[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 199: 410–417.
- [40] WU B W, XIAO L X, ZHANG M J, et al. Facile Synthesis of Dendritic-Like CeO_2/rGO Composite and Application for Detection of Uric Acid and Tryptophan Simultaneously[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 296: 122023.
- [41] LIU J, SUN L L, LI G L, et al. Ultrasensitive Detection of Dopamine via Electrochemical Route on Spindle-Like $\text{A-Fe}_2\text{O}_3$ Mesocrystals/rGO Modified GCE[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 133: 111050.
- [42] DENG P H, NIE X, WU Y Y, et al. A Cost-Saving Preparation of Nickel Nanoparticles/Nitrogen-Carbon Nanohybrid as Effective Advanced Electrode Materials for Highly Sensitive Tryptophan Sensor[J]. Microchemical Journal, 2021, 160: 105744.
- [43] HE Q G, TIAN Y L, WU Y Y, et al. Facile and Ultrasensitive Determination of 4-Nitrophenol Based on Acetylene Black Paste and Graphene Hybrid Electrode[J]. Nanomaterials, 2019, 9(3): 429.
- [44] TIAN Y L, DENG P H, WU Y Y, et al. High Sensitive Voltammetric Sensor for Nanomolarity Vanillin Detection in Food Samples via Manganese Dioxide Nanowires Hybridized Electrode[J]. Microchemical Journal, 2020, 157: 104885.
- [45] LIU S, GUO X F. Carbon Nanomaterials Field-Effect-Transistor-Based Biosensors[J]. NPG Asia Materials, 2012, 4(8): e23.
- [46] DERYABIN D G, ALESHINA E S, EFREMOVA L V. Application of the Inhibition of Bacterial Bioluminescence Test for Assessment of Toxicity of Carbon-Based Nanomaterials[J]. Microbiology, 2012, 81(4): 492–497.
- [47] DAS S, LAHIRI I, KANG C, et al. Engineering Carbon Nanomaterials for Future Applications: Energy and Bio-Sensor[C]//Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering. Orlando : [s. n.] , 2011, 8031: 462–472.
- [48] YANG L, WANG S Q, PENG S Q, et al. Facile Fabrication of Graphene-Containing Foam as a High-Performance Anode for Microbial Fuel Cells[J]. Chemistry: A European Journal, 2015, 21(30): 10634–10638.
- [49] GUO C X, LI C M. A Self-Assembled Hierarchical Nanostructure Comprising Carbon Spheres and Graphene Nanosheets for Enhanced Supercapacitor Performance[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(11): 4504.
- [50] LE L T, ERVIN M H, QIU H W, et al. Graphene Supercapacitor Electrodes Fabricated by Inkjet Printing and Thermal Reduction of Graphene Oxide[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(4): 355–358.
- [51] MEDVEDEV A G, MIKHAYLOV A A, GRISHANOV D A, et al. GeO_2 Thin Film Deposition on Graphene Oxide by the Hydrogen Peroxide Route: Evaluation for Lithium-Ion Battery Anode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10): 9152–9160.
- [52] GONG C, ZHANG Y Q, YAO M G, et al. Green Synthesis of 3D SnO_2 /Graphene Aerogels and Their Application in Lithium-Ion Batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(50): 39746–39751.
- [53] TANG B, HU G X, GAO H Y, et al. Three-Dimensional Graphene Network Assisted High Performance Dye Sensitized Solar Cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 234: 60–68.
- [54] TIAN Y L, DENG P H, WU Y Y, et al. MnO_2 Nanowires-Decorated Reduced Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode for Sensitive Determination of Bisphenol A[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(4): 046514.
- [55] DENG P H, XIAO J Y, FENG J X, et al. Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Tyrosine Detection Using a Sub-Millimeter Electrode[J]. Microchemical Journal, 2021, 165: 106106.
- [56] MAGESA F, WU Y Y, DONG S, et al. Electrochemical Sensing Fabricated with Ta_2O_5 Nanoparticle-Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for the Detection of Oxytetracycline[J]. Biomolecules, 2020, 10(1): 110.
- [57] HE Q G, LIU J, FENG J X, et al. Sensitive Voltammetric Sensor for Tryptophan Detection by Using Polyvinylpyrrolidone Functionalized Graphene/GCE[J].

- Nanomaterials, 2020, 10(1): 125.
- [58] LI G L, WU J T, JIN H G, et al. Titania/Electro-Reduced Graphene Oxide Nanohybrid as an Efficient Electrochemical Sensor for the Determination of Allura Red[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 307.
- [59] FENG J X, DENG P H, XIAO J Y, et al. New Voltammetric Method for Determination of Tyrosine in Foodstuffs Using an Oxygen-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Acetylene Black Paste Electrode[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 96: 103708.
- [60] HE Q G, LIU J, XIA Y H, et al. Rapid and Sensitive Voltammetric Detection of Rhodamine B in Chili-Containing Foodstuffs Using MnO_2 Nanorods/Electro-Reduced Graphene Oxide Composite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(10): B805–B813.
- [61] WANG L M, DONG J B, WANG Y L, et al. Novel Signal-Amplified Fenitrothion Electrochemical Assay, Based on Glassy Carbon Electrode Modified with Dispersed Graphene Oxide[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 23409.
- [62] WU H X, HUO D Q, ZHAO Y N, et al. A Non-Enzymatic Electro-Chemical Sensor for Organophosphorus Nerve Agents Mimics and Pesticides Detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 1118–1124.
- [63] RAJAJI U, MURUGAN K, CHEN S M, et al. Graphene Oxide Encapsulated 3D Porous Chalcopyrite (CuFeS_2) Nanocomposite as an Emerging Electrocatalyst for Agro-Hazardous (Methyl Paraoxon) Detection in Vegetables[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 160: 268–276.
- [64] YOLA M L. Electrochemical Activity Enhancement of Monodisperse Boron Nitride Quantum Dots on Graphene Oxide: Its Application for Simultaneous Detection of Organophosphate Pesticides in Real Samples[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 277: 50–57.
- [65] IJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- [66] WU Y Y, DENG P H, TIAN Y L, et al. Rapid Recognition and Determination of Tryptophan by Carbon Nanotubes and Molecularly Imprinted Polymer-Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Bioelectrochemistry*, 2020, 131: 107393.
- [67] BAGHAYERI M, AMIRI A, FARHADI S. Development of Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Efficient Loading Ag Nanoparticles on Functionalized Carbon Nanotubes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 225: 354–362.
- [68] ZHU S Y, LI H J, NIU W X, et al. Simultaneous Electrochemical Determination of Uric Acid, Dopamine, and Ascorbic Acid at Single-Walled Carbon Nanohorn Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 25(4): 940–943.
- [69] SALEHZADE H, EBRAHIMI M, NEMATOLLAHI D, et al. Electrochemical Study of Fenitrothion and Bifenox and Their Simultaneous Determination Using Multiwalled Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 767: 188–194.
- [70] DONG J, WANG X D, QIAO F M, et al. Highly Sensitive Electrochemical Stripping Analysis of Methyl Parathion at MWCNTS- CeO_2 -Au Nanocomposite Modified Electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 186: 774–780.
- [71] GHODSI J, RAFATI A A. A Voltammetric Sensor for Diazinon Pesticide Based on Electrode Modified with TiO_2 Nanoparticles Covered Multi Walled Carbon Nanotube Nanocomposite[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 807: 1–9.
- [72] GAO X Y, GAO Y, BIAN C C, et al. Electroactive Nanoporous Gold Driven Electrochemical Sensor for the Simultaneous Detection of Carbendazim and Methyl Parathion[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 310: 78–85.
- [73] BALASUBRAMANIAN P, BALAMURUGAN T S T, CHEN S M, et al. One-Step Green Synthesis of Colloidal Gold Nano Particles: A Potential Electrocatalyst Towards High Sensitive Electrochemical Detection of Methyl Parathion in Food Samples[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 87: 83–90.
- [74] YAN L, YAN X R, LI H L, et al. Reduced Graphene Oxide Nanosheets and Gold Nanoparticles Covalently Linked to Ferrocene-Terminated Dendrimer to Construct Electrochemical Sensor with Dual Signal Amplification Strategy for Ultra-Sensitive Detection of Pesticide in Vegetable[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 157: 105016.
- [75] GONG J M, MIAO X J, ZHOU T, et al. An Enzymeless Organophosphate Pesticide Sensor Using Au Nanoparticle-Decorated Graphene Hybrid Nanosheet as Solid-Phase Extraction[J]. *Talanta*, 2011, 85(3): 1344–1349.
- [76] RENGANATHAN V, BALAJI R, CHEN S M, et al. Coherent Design of Palladium Nanostructures Adorned on the Boron Nitride Heterojunctions for the

- Unparalleled Electrochemical Determination of Fatal Organophosphorus Pesticides[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 307: 127586.
- [77] HUANG B, ZHANG W D, CHEN C H, et al. Electrochemical Determination of Methyl Parathion at a Pd/MWCNTs-Modified Electrode[J]. *Microchimica Acta*, 2010, 171(1/2): 57–62.
- [78] XIE Y, YU Y H, LU L M, et al. CuO Nanoparticles Decorated 3D Graphene Nanocomposite as Non-Enzymatic Electrochemical Sensing Platform for Malathion Detection[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 812: 82–89.
- [79] TIAN X K, LIU L, LI Y, et al. Nonenzymatic Electrochemical Sensor Based on CuO-TiO₂ for Sensitive and Selective Detection of Methyl Parathion Pesticide in Ground Water[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 256: 135–142.
- [80] KUMARAVEL A, CHANDRASEKARAN M. A Biocompatible Nano TiO₂/Nafion Composite Modified Glassy Carbon Electrode for the Detection of Fenitrothion[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 650(2): 163–170.
- [81] REDDYPRASAD P, NAIDOO E B, SREEDHAR N Y. Electrochemical Preparation of a Novel Type of C-Dots/ZrO₂ Nanocomposite Onto Glassy Carbon Electrode for Detection of Organophosphorus Pesticide[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 2300–2309.
- [82] PECHERZ J, KRYSZEWSKI M. Role of Polymer Matrix on the Conductivity of Polymers Doped with Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Salts of Polycations[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1989, 190: 865–887.
- [83] MARTENS H C F, HULEA I N, ROMIJN I, et al. Understanding the Doping Dependence of the Conductivity of Conjugated Polymers: Dominant Role of the Increasing Density of States and Growing Delocalization[J]. *Physical Review B*, 2003, 67(12): 121203.
- [84] ARSHAK K, CUNNIFFE C, MOORE E, et al. Anomalous Behavior of Carbon Filled Polymer Composites Based Chemical and Biological Sensors[EB/OL]. [2021-07-17]. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-8903-9_24.
- [85] LANGE U, ROZNYATOVSKAYA N V, MIRSKY V M. Conducting Polymers in Chemical Sensors and Arrays[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 614(1): 1–26.
- [86] NAVEEN M H, GURUDATT N G, SHIM Y B. Applications of Conducting Polymer Composites to Electrochemical Sensors: A Review[J]. *Applied Materials Today*, 2017, 9: 419–433.
- [87] FAREA M A, MOHAMMED H Y, SHIRSAT S M, et al. Hazardous Gases Sensors Based on Conducting Polymer Composites: Review[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 776: 138703.
- [88] GUSTAFSSON G, CAO Y, TREACY G M, et al. ChemInform Abstract: Flexible Light-Emitting Diodes Made from Soluble Conducting Polymers[J]. *ChemInform*, 1993, 24(2): 477–479.
- [89] KIM W H, MÄKINEN A J, NIKOLOV N, et al. Molecular Organic Light-Emitting Diodes Using Highly Conducting Polymers as Anodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(20): 3844–3846.
- [90] GURUNATHAN K, MURUGAN A V, MARIMUTHU R, et al. Electrochemically Synthesised Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology in Electronics, Optoelectronics and Energy Storage Devices[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 61(3): 173–191.
- [91] PAN L J, QIU H, DOU C M, et al. Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2010, 11(7): 2636–2657.
- [92] MURAKAMI T N, GRÄTZEL M. Counter Electrodes for DSC: Application of Functional Materials as Catalysts[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, 361(3): 572–580.
- [93] GERARD M, CHAUBEY A, MALHOTRA B D. Application of Conducting Polymers to Biosensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2002, 17(5): 345–359.
- [94] MALHOTRA B D, CHAUBEY A, SINGH S P. Prospects of Conducting Polymers in Biosensors[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 578(1): 59–74.
- [95] KOKIL A, SHIYANOVSKAYA I, SINGER K D, et al. High Charge Carrier Mobility in Conjugated Organometallic Polymer Networks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(34): 9978–9979.
- [96] VELUSAMY V, PALANISAMY S, CHEN S W, et al. Novel Electrochemical Synthesis of Cellulose Microfiber Entrapped Reduced Graphene Oxide: A Sensitive Electrochemical Assay for Detection of Fenitrothion Organophosphorus Pesticide[J]. *Talanta*, 2019, 192: 471–477.
- [97] WU L H, LEI W, HAN Z, et al. A Novel Non-Enzyme Amperometric Platform Based on Poly(3-Methylthiophene)/Nitrogen Doped Graphene Modified

Electrode for Determination of Trace Amounts of Pesticide Phoxim[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 206: 495–501.

Electrode[J]. Electroanalysis, 2017, 29(12): 2839–2846.

- [98] ENSAFI A A, REZALOO F, REZAEI B. Electrochemical Determination of Fenitrothion Organophosphorus Pesticide Using Polyzincon Modified-Glassy Carbon

(责任编辑: 邓光辉)

Review of Non-Enzymatic Nano Electrochemical Sensor for Detection of Organophosphorus Pesticide Residues

FENG Jinxia¹, TIAN Yaling¹, DENG Peihong², WU Yiyong¹, LIU Jun¹, LI Guangli¹, HE Quanguo¹

(1. College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang Hunan 421008, China)

Abstract: In recent years, the detection of organophosphorus pesticides based on non-enzymatic nano electrochemical sensor has attracted much attention. It has the advantages of low detection cost, convenient operation, high sensitivity and fast response. The appearance of carbon nano-materials, nano-metal particles, nano-metal oxides and nano-conducting polymers and their composites greatly improved the performance of organophosphorus pesticide electrochemical sensors. With the emergence of nanotechnology, some progress in synthesizing analyte-specific nanomaterials has been made, which can be used to construct highly specific, strongly selective, and cost-effective electrochemical sensors to replace other analytical technologies. In view of the importance of the new structure of nanomaterials, the latest research progress in the field of non-enzymatic nano electrochemical sensor is reviewed, with the synthesis of nano-composites and methods for detecting organophosphorus pesticides highlighted.

Keywords: non-enzymatic; nanomaterial; electrochemical sensor; organophosphorus pesticide