

# 基于氧化氮掺杂石墨烯修饰碳糊电极 高灵敏测定辣椒素

牙 禹, 蒋翠文, 李 焘, 唐 莉, 宁德娇, 闫飞燕, 谢丽萍\*

(广西壮族自治区农业科学院农产品质量安全与检测技术研究所,

农业部甘蔗品质监督检验测试中心(南宁), 广西 南宁 530007)

**摘 要:** 采用一步水热合成法制备氧化氮掺杂石墨烯(nitrogen-doped graphene oxide, NGO), 采用X射线光电子能谱, 透射电子显微镜对其进行表征。采用滴涂法制备了氧化氮掺杂石墨烯修饰碳糊电极(nitrogen-doped graphene oxide/carbon paste electrode, NGO/CPE), 研究辣椒素在NGO/CPE上的电化学反应, 发现与裸碳糊电极相比, NGO/CPE能显著增加辣椒素的响应信号。优化了NGO质量浓度、富集时间、介质pH值等实验参数, 利用差分脉冲伏安法对辣椒素进行测定, 辣椒素氧化峰电流与其质量浓度在5.0~1 200  $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好线性关系, 检出限为2.0  $\mu\text{g/L}$  ( $R_{\text{SN}}=3$ )。将本方法用于辣椒粉样品中辣椒素含量检测, 结果与比色法基本一致。

**关键词:** 氧化氮掺杂石墨烯; 辣椒素; 修饰电极; 电分析; 差分脉冲伏安法

Highly Sensitive Determination of Capsaicin Based on Nitrogen-Doped Graphene Oxide Modified Carbon Paste Electrode

YA Yu, JIANG Cuiwen, LI Tao, TANG Li, NING Dejiao, YAN Feiyan, XIE Liping\*

(Quality Inspection and Test Center for Sugarcane and Its Product (Nanning), Ministry of Agriculture, Agro-Products Quality Safety and Testing Technology Research Institute, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China)

**Abstract:** Nitrogen-doped graphene oxide (NGO) was synthesized by a one-step hydrothermal method and characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). A NGO modified carbon paste electrode (NGO/CPE) was prepared, and the electrochemical behaviors of capsaicin at NGO/CPE were studied. Experimental results showed that the voltammetric response of capsaicin at NGO/CPE was greatly improved when compared with bare carbon paste electrode (CPE). Some parameters such as NGO concentration, accumulation time and pH were optimized. Capsaicin was determined by using differential pulse voltammetry. Under optimal conditions, the peak current was linearly proportional to capsaicin concentration in the range of 5.0 to 1 200  $\mu\text{g/L}$ , with a limit of detection (LOD) of 2.0  $\mu\text{g/L}$  ( $R_{\text{SN}}=3$ ). The proposed method was applied for the determination of capsaicin in hot pepper samples, and the results well agreed with those obtained by colorimetry.

**Key words:** nitrogen-doped graphene oxide; capsaicin; modified electrode; electroanalysis; differential pulse voltammetry

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722032

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 22-0211-05

引文格式:

牙禹, 蒋翠文, 李焘, 等. 基于氧化氮掺杂石墨烯修饰碳糊电极高灵敏测定辣椒素[J]. 食品科学, 2017, 38(22): 211-215.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722032. <http://www.spkx.net.cn>

YA Yu, JIANG Cuiwen, LI Tao, et al. Highly sensitive determination of capsaicin based on nitrogen-doped graphene oxide modified carbon paste electrode[J]. Food Science, 2017, 38(22): 211-215. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201722032. <http://www.spkx.net.cn>

辣椒素(反-8-甲基-N-香草基-6-壬烯酰胺)是辣椒果实中辣味的主要成分, 它是衡量辣椒品质和确定品种

间差异的一个重要指标<sup>[1]</sup>, 同时它还具有抗菌消炎、镇痛止痒、促进脂肪代谢、防治风湿与肿瘤等药用功效<sup>[2-6]</sup>。

收稿日期: 2017-02-15

基金项目: 广西自然科学基金青年基金项目(2015GXNSFBA139037); 广西农科院优势学科团队项目(桂农科2015YT94)

作者简介: 牙禹(1983—), 男, 助理研究员, 硕士, 研究方向为电分析化学。E-mail: yayu1026@163.com

\*通信作者: 谢丽萍(1980—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为农产品质量安全。E-mail: lpxie2016@163.com

为此,建立准确、快速、灵敏的辣椒素检测方法,对于辣椒品种的选育、辣椒制品品质和药品药效评价具有重要意义。当前辣椒素检测方法主要有:色谱法<sup>[7-10]</sup>、荧光光谱法<sup>[11-12]</sup>、紫外-可见光谱法<sup>[13]</sup>、酶联免疫法<sup>[14]</sup>、毛细管电泳法<sup>[15]</sup>和电化学分析法<sup>[16-21]</sup>。电化学分析法具有简单、快捷、成本低廉、灵敏度高优点,在辣椒素分析检测中得到了越来越多的关注。

石墨烯是一种新型的碳纳米材料,具有大的表面积、优异的导电性能和易于功能化等优点,是当下电化学分析研究的热点<sup>[22-23]</sup>。但是纯石墨烯存在活性位点不够、不具有选择性和容易团聚等问题<sup>[24]</sup>。对石墨烯进行掺杂是弥补石墨烯缺陷的一种有效方法,其中氮掺杂最常用,氮原子能诱导更多的正电荷至相邻碳原子上,有效提高石墨烯的离子交换性能和电催化活性,同时增加表面活性位点,并且具有更优异的稳定性<sup>[25]</sup>,因此氮掺杂石墨烯在电化学分析的各个领域具有很大的应用潜力<sup>[26-28]</sup>。

本研究基于氧化氮掺杂石墨烯修饰碳糊电极(nitrogen-doped graphene oxide/carbon paste electrode, NGO/CPE)建立了一种辣椒素检测方法,与其他同类方法相比,此方法具有灵敏度高,线性范围宽等优点。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

辣椒粉末 市购;辣椒素(纯度 $\geq 98\%$ ) 美国Sigma-Aldrich公司;石墨粉、石蜡油(光谱纯) 国药集团化学试剂有限公司;石墨烯(graphene, GR) 南京吉仓纳米科技有限公司;其余试剂均为分析纯;实验用水均为去离子水。

CHI 660E电化学工作站 上海辰华仪器有限公司;Multilab 2000型X射线光电电子能谱仪 英国Thermo VG Scientific公司;Tecnai G2 F20 S-Twin场发射透射电子显微镜 美国FEI公司;DU800紫外-可见分光光度计 美国Beckman Coulter公司;PH-3C型精密pH计 上海雷磁仪器厂。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 NGO的制备

NGO通过改进Du Meng等<sup>[29]</sup>报道的方法制备:将1.0 g石墨粉,0.50 g硝酸钠和50 mL硫酸在冰浴条件下搅拌均匀,再将9.0 g的高锰酸钾缓慢加入上述混合物中,搅拌2 h后,加入1.0 g的三聚氰胺,在30 ℃水浴中搅拌12 h后,再将46 mL蒸馏水逐滴滴入上述悬浊液中,在90 ℃条件下反应1 h,待反应完成后,缓慢的加入20 mL过氧化氢,将所得悬浊液超声30 min,悬浊液4 000 r/min离心20 min,收集底部沉积物,将所得泥状物分别用水和乙醇清洗3次,收集产物,在40 ℃条件下干燥2 d,即得到NGO。

#### 1.2.2 NGO/CPE修饰电极的制备

将碳粉与石蜡油按质量比5:1研磨成均匀糊状,然后将糊状物压入连有铜线的碳糊电极管壳内,在洁净的称量纸上磨平抛光,即得到CPE。

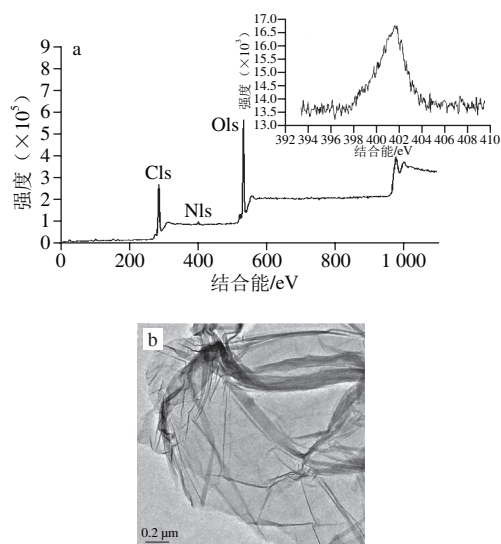
将15 mg NGO加入5 mL无水乙醇中,超声,直至得到稳定的悬浊液,再将5  $\mu$ L的上述悬浊液滴在CPE表面,干燥,得到NGO/CPE。

#### 1.2.3 电化学测试

电化学测试采用三电极系统:CPE或修饰CPE为工作电极( $\phi=3$  mm),铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极;在10 mL含有一定量辣椒素pH 2.0的磷酸缓冲液中,开路富集420 s,在0~0.8 V范围内,记录差分脉冲伏安(differential pulse voltammetry, DPV)曲线,测量在0.40 V处氧化峰电流。DPV测定设定参数:电位增幅4 mV、振幅50 mV、脉冲宽度0.2 s。

## 2 结果与分析

### 2.1 NGO的表征



插图(a)为高分辨N1s XPS图。

图1 NGO的XPS全谱图(a)和NGO的透射电子显微镜图(b)

Fig. 1 XPS survey scan (a) and TEM image of NGO (b)

为了明晰NGO的元素组成,对NGO进行X射线光电电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试。由图1a可知,NGO在286.7、401.4、532.4 eV处出现Cl s、N1 s、O1 s峰,其中N元素含量为2.0%(原子分数)。如图1a插图所示,N1 s的峰比较宽,从395.2 eV延伸到408.1 eV,最高峰位置为401.4 eV,这表明N元素已成功掺杂到所合成的材料中。用透射电子显微镜研究了NGO的表面形貌,如图1b所示,NGO呈透明、有小褶皱的薄片状,这是石墨烯材料的典型特征。这种片状结构

使得NGO具有独特的电化学性质和大的比表面, 这为修饰电极表面的电化学过程提供了大的比表面和更多的反应位点, 从而可增大分析物在修饰电极表面的富集量。

## 2.2 辣椒素在不同电极上的电化学行为

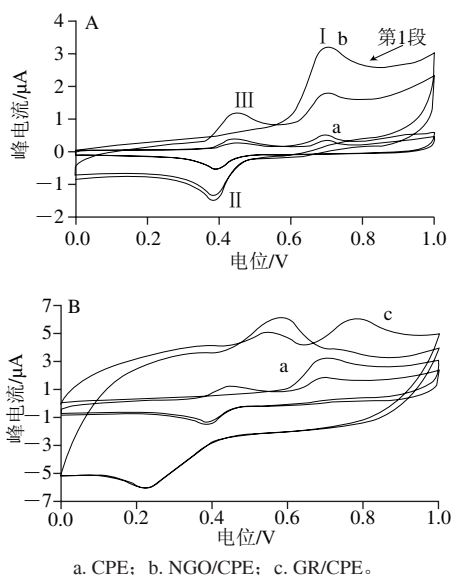


图2 500 µg/L辣椒素在不同电极上的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of 500 µg/L capsaicin

如图2所示, 辣椒素在3种不同电极上都有3个峰出现, 一个氧化峰(峰I, 0.705 V)和一对氧化还原峰(峰II, 0.386 V和峰III, 0.452 V), 这与文献[16-21]报道的研究结果相一致。此外, 由图2A可知, 较之CPE, 辣椒素在NGO/CPE上的峰电流有着显著增加(0.705 V处氧化峰电流增加了约6.8倍)。这是由于NGO大的比表面积和表面的含氧、含氮功能基团<sup>[30-31]</sup>, 将更多量的辣椒素富集到电极表面, 从而增强了辣椒素在修饰电极上的响应信号。由图2B可知, 辣椒素在GR/CPE上的伏安曲线峰形差, 氧化峰电位正移, 且背景电流大, 非常不利于辣椒素的低浓度检测。同时, 辣椒素在NGO/CPE上峰电流还略大于在GR/CPE上的峰电流, 虽然GR的导电性要优于NGO<sup>[30]</sup>, 但是NGO表面功能基团存在使得它对辣椒素的吸附能力强于GR, 实验结果表明NGO比GR更适用合于辣椒素的灵敏检测。辣椒素的电化学反应机理如图3所示<sup>[16-18]</sup>。

用线性扫描伏安法研究了辣椒素氧化峰电流与扫速的关系。如图4所示, 在0.012 5~0.350 V/s扫描速率范围内, 随着扫描速率的增大, 辣椒素氧化峰电流不断增加, 扫描速率与辣椒素的氧化峰电流呈良好的线性关系, 线性方程为 $i_p = 6.940v + 0.1707$  ( $r = 0.998$ ), 这表明, 辣椒素在NGO/CPE上的电化学氧化过程为吸附控制过程。

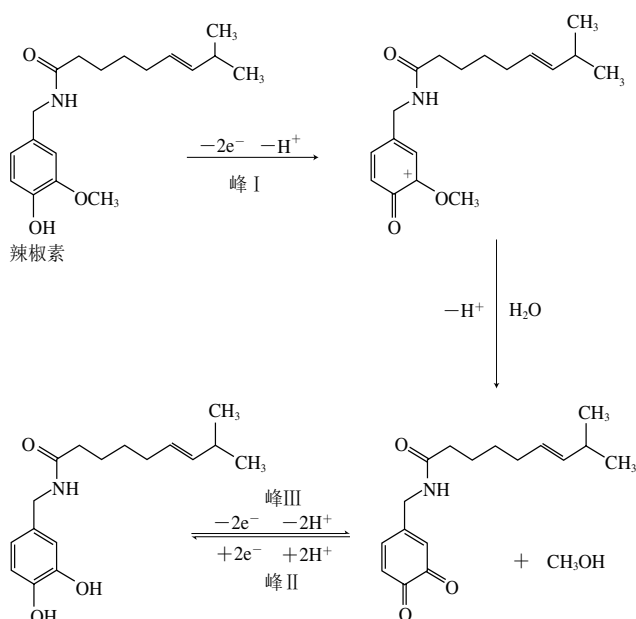
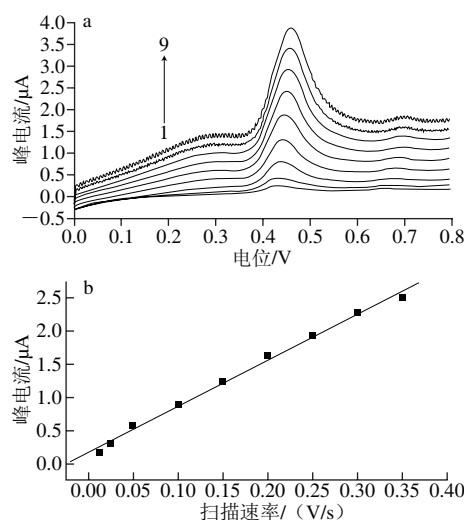


图3 辣椒素的电化学反应机理

Fig. 3 Electrochemical reaction mechanism of capsaicin

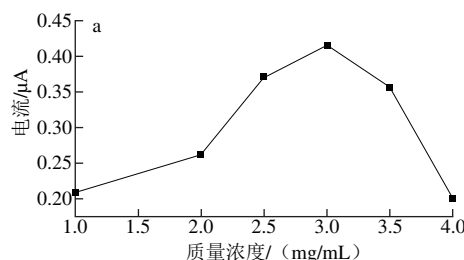


1~9分别为0.012 5、0.025 0、0.050 0、0.100、0.150、0.200、0.250、0.300、0.350 V/s。

图4 300 µg/L辣椒素在不同扫描速率的线扫伏安曲线(a)和扫描速率与辣椒素氧化峰电流校准曲线(b)

Fig. 4 Linear sweep voltammograms of 300 µg/L capsaicin at different scan rates (a) and relationship between scan rate and current response (b)

## 2.3 实验条件的优化



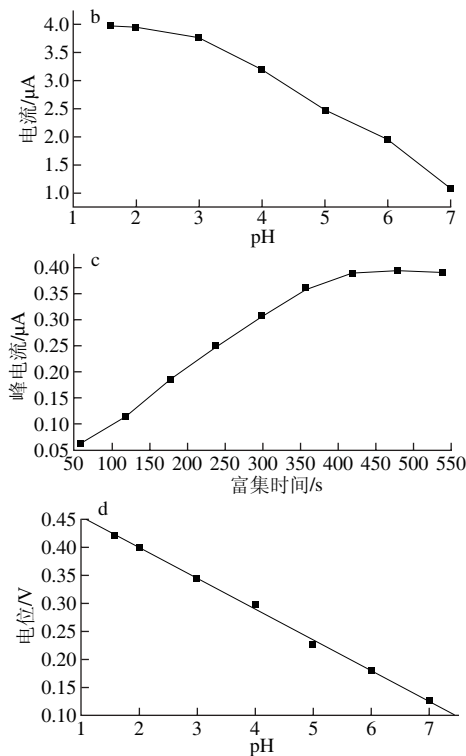


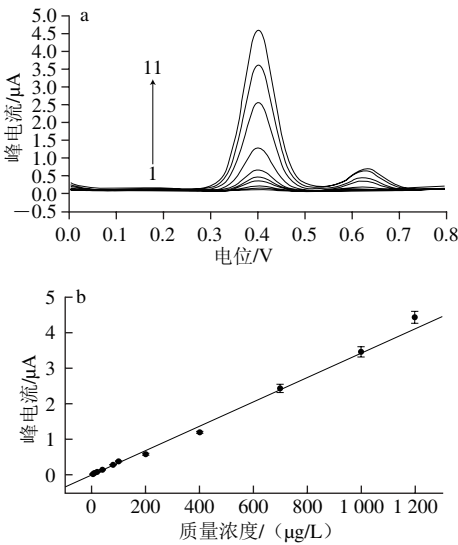
图5 NGO质量浓度(a)、pH值(b)和富集时间(c)对100 µg/L辣椒素氧化峰电流和pH值(d)对100 µg/L辣椒素氧化峰电位的影响  
Fig. 5 Effect of NGO concentration (a), pH (b) and accumulation time (c) on peak current of 100 µg/L capsaicin and effect of pH (d) on peak potential of 100 µg/L capsaicin

考察NGO质量浓度在1.0~4.0 mg/mL范围内对NGO/CPE测定辣椒素的影响,如图5a所示。当NGO质量浓度小于3.0 mg/mL时,辣椒素的氧化峰电流随着NGO质量浓度增大而增大,但是当NGO质量浓度大于3.0 mg/mL时,辣椒素氧化峰电流反而降低,为此选择3.0 mg/mL为NGO的最佳质量浓度。在磷酸缓冲介质中,考察辣椒素氧化峰电流与pH值的关系,由图5b可知。辣椒素III号氧化峰电流随着pH值降低而急剧增加,当pH值小于2.0后,峰电流无明显增加,故本实验选择pH 2.0磷酸盐缓冲为支持介质。

如图5c所示,考察开路情况下富集时间对辣椒素氧化峰电流的影响,发现在60~420 s范围内,辣椒素氧化峰电流随着富集时间的延长,几乎呈线性增长,这与NGO/CPE对辣椒素的吸附作用有关,富集时间越长,NGO/CPE表面富集的辣椒素数量越多,因此氧化峰电流不断增大。当富集时间超过420 s后,氧化峰电流几乎不再增加,这是NGO/CPE对辣椒素的吸附已达到了饱和,因此本实验选择的富集时间为420 s。由图5d可知,辣椒素氧化峰电位( $E_p$ )随着pH值的减小出现明显正移,说明辣椒素的电化学氧化反应有质子参与。 $E_p$ 与pH值呈线性关系,线性方程为 $E_p = -0.055\ 04\ \text{pH} + 0.509\ 3$  ( $r=0.999$ ),方程的斜率为 $-0.055\ 0\ \text{V/pH}$ 接近于电子数

与质子数相等的电化学反应理论值 $-0.059\ 2\ \text{V/pH}$ ,由此可知,辣椒素此步骤的电化学氧化涉及的电子数与质子数相等<sup>[16-18]</sup>。

2.4 线性范围、检出限、稳定性和重复性结果



1~11分别为5.0、10、20、40、80、100、200、400、700、1 000、1 200 µg/L;误差线为3次平行测定的标准偏差。  
图6 不同质量浓度的辣椒素在NG/CPE上的DPV曲线(a)和辣椒素质量浓度与其氧化峰电流的校准曲线(b)  
Fig. 6 DPV curves of different concentrations of capsaicin at NG/CPE (a) and linear relationship between peak current and capsaicin concentration (b)

如图6所示,在最优条件下,随着辣椒素质量浓度的增加,辣椒素氧化峰电流明显增大。辣椒素响应电流值与其质量浓度在5.0~1 200 µg/L范围内呈良好线性关系,线性方程为 $i_p = 0.003\ 58C - 0.022\ 01$ , $r$ 为0.998,检出限为2.0 µg/L ( $R_{SN}=3$ )。如表1所示,方法具有更高的检测灵敏度和更宽的线性范围。

表1 不同修饰电极对辣椒素电化学检测性能比对			
Table 1 Response characteristics for determination of capsaicin at various modified electrodes			
修饰电极类型	线性范围/(µg/L)	检出限/(µg/L)	参考文献
多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极	152.7~4 581、4 581~18 324	94.7	[16]
硼掺杂金刚石电极(十二烷基硫酸钠存在条件下)	15.3~1 832.4	10.4	[17]
氨基功能化介孔SiO <sub>2</sub> 修饰碳糊电极	12.2~122.2、122.2~1 221.6	6.1	[18]
介孔SiO <sub>2</sub> 泡沫修饰碳糊电极	232.1~3 557.9	24.4	[19]
Ag/Ag <sub>2</sub> O纳米粒子/还原氧化石墨烯修饰丝网印刷电极	305.4~18 324	122.1	[20]
铅笔石墨电极	30.5~3 054	30.5	[21]
氧化氮掺杂石墨烯修饰碳糊电极	5.0~1 200	2.0	

使用同一支NGO/CPE平行测定7次100 µg/L辣椒素,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为2.9%。用5支新制NGO/CPE对100 µg/L辣椒素进行测定,RSD为4.6%。实验结果表明,本实验所使用的NGO/CPE具有良好的稳定性和重复性。



## 2.5 干扰实验结果

考察多种无机离子和有机分子对辣椒素测定的影响,结果表明,测量误差在 $\pm 5.0\%$ 内,1 000倍(以浓度计)的 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ ,500倍葡萄糖、果糖,200倍的 $VB_1$ 、 $VB_2$ ,100倍的VC对100  $\mu g/L$ 辣椒素的测定无明显干扰。

## 2.6 实际样品的测定

取1.000 0 g辣椒粉末样品,加入25 mL无水乙醇超声提取60 min,4 000 r/min离心3 min,取上层清液,重复上述步骤3次,收集4次提取液,用无水乙醇定容至100 mL。取50  $\mu L$ 上述待测样品加入10 mL pH 2.0磷酸缓冲液中待测定,并与比色法<sup>[32]</sup>进行方法比对,如表2所示,本法与比色法测定结果基本一致。

表2 辣椒粉中辣椒素测定结果

Table 2 Results for determination of capsaicin in hot pepper samples

样品编号	本法测定值/ ( $\mu g/g$ )	比色法测定 值/( $\mu g/g$ )	相对误差/%	RSD/% ( $n=3$ )
1	2 169	2 232	-2.90	3.24
2	2 472	2 342	5.26	2.76

## 3 结 论

制备了NGO材料,该材料具有大比表面和更多的反应活性位点,对辣椒素的电化学检测具有良好的增敏效果。NGO/CPE制备简单,对辣椒素检测具有灵敏度高、线性范围宽等优点,在辣椒素快速检测中具有一定的应用价值。

## 参考文献:

- [1] 王燕,夏延斌,罗凤莲,等.辣椒素的分析方法及辣度分级[J].食品工业科技,2006,27(2):208-210. DOI:10.3969/j.issn.1002-0306.2006.02.071.
- [2] 郑龙辉,陆红佳,刘雄.辣椒素生理功能研究进展[J].食品科学,2011,32(3):262-265.
- [3] KIM Y, LEE J. Anti-inflammatory activity of capsaicin and dihydrocapsaicin through heme oxygenase-1 induction in raw 264.7 macrophages[J]. Journal of Food Biochemistry, 2014, 38(4): 381-387. DOI:10.1111/jfbc.12064.
- [4] PAPOIU A D P, YOSIPOVITCH G. Topical capsaicin, the fire of a hot medicine is reignited[J]. Expert Opinion on Pharmacotherapy, 2010, 11(8): 1359-1371. DOI:10.1517/14656566.2010.481670.
- [5] BASKARAN P, KRISHNAN V, REN J, et al. Capsaicin induces browning of white adipose tissue and counters obesity by activating TRPV1 channel-dependent mechanisms[J]. British Journal of Pharmacology, 2016, 173(15): 2369-2389. DOI:10.1111/bjp.13514.
- [6] CHAPA-OLIVER A M, MEJIA-TENIENTE L. Capsaicin: from plants to a cancer-suppressing agent[J]. Molecules, 2016, 21(8): 931. DOI:10.3390/molecules21080931.
- [7] HA J, SEO H Y, SHIM Y S, et al. Determination of capsaicinoids in foods using ultra high performance liquid chromatography[J]. Food Science and Biotechnology, 2010, 19(4): 1005-1009. DOI:10.1007/s10068-010-0141-8.
- [8] MA F, YANG Q Q, MATTHÄUS B, et al. Simultaneous determination of capsaicin and dihydrocapsaicin for vegetable oil adulteration by immunoaffinity chromatography coupled with LC-MS/MS[J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1021: 137-144. DOI:10.1016/j.jchromb.2015.12.017.
- [9] 韩玉珠,石磊岭,金沙,等.反相高效液相色谱法测定辣椒中4种辣椒碱类成分的含量[J].食品科学,2012,33(16):257-260.

- [10] 赵琴,胡艺凡,许静,等.固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱快速检测食用油和地沟油中辣椒素和二氢辣椒素[J].分析科学学报,2014,30(6):777-782. DOI:10.13526/j.issn.1006-6144.2014.06.001.
- [11] 董新荣,王锦,刘仲华,等.辣椒素的荧光分析方法研究[J].天然产物与开发,2007,19(1):135-137. DOI:10.16333/j.1001-6880.2007.01.035.
- [12] 俞蔚,雍克岚.辣椒素的荧光特征研究[J].食品科学,2003,24(11):105-108. DOI:10.3321/j.issn.1002-6630.2003.11.025.
- [13] DAVIS C B, MARKEY C E, BUSCH M A, et al. Determination of capsaicinoids in habanero peppers by chemometric analysis of UV spectral data[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2007, 55(15): 5925-5933. DOI:10.1021/jf070413k.
- [14] YANG Q Q, ZHU J G, MA F, et al. Quantitative determination of major capsaicinoids in serum by ELISA and time-resolved fluorescent immunoassay based on monoclonal antibodies[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 81(15): 229-235. DOI:10.1016/j.bios.2016.02.074.
- [15] LIU L H, CHEN X G, LIU J L, et al. Determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in capsicum annum and related products by capillary electrophoresis with a mixed surfactant system[J]. Food Chemistry, 2010, 119(3): 1228-1232. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.08.045.
- [16] KACHOOSANGI R T, WILDGOOSE G G, COMPTON R G. Carbon nanotube-based electrochemical sensors for quantifying the 'heat' of chilli peppers: the adsorptive stripping voltammetric determination of capsaicin[J]. Analyst, 2008, 133(7): 888-895. DOI:10.1039/b803588a.
- [17] YARDIM Y. Sensitive detection of capsaicin by adsorptive stripping voltammetry at a boron-doped diamond electrode in the presence of sodium dodecylsulfate[J]. Electroanalysis, 2011, 23(10): 2491-2497. DOI:10.1002/elan.201100275.
- [18] YA Y, MO L X, WANG T S, et al. Highly sensitive determination of capsaicin using a carbon paste electrode modified with amino-functionalized mesoporous silica[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 95: 90-95. DOI:10.1016/j.colsurfb.2012.02.025.
- [19] XUE Z H, HU C X, RAO H H, et al. A novel electrochemical sensor for capsaicin based on mesoporous cellular foams[J]. Analytical Methods, 2015, 7(3): 1167-1174. DOI:10.1039/C4AY02537G.
- [20] WANG Y, HUANG B B, DAI W L, et al. Sensitive determination of capsaicin on Ag/Ag<sub>2</sub>O nanoparticles/reduced graphene oxide modified screen-printed electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 776: 93-100. DOI:10.1016/j.jelechem.2016.06.031.
- [21] WU S X, ZENG J M, XIE H, et al. Capsaicin determination and chili sauce discrimination using low-cost and portable electrochemical sensors based on all graphite pencil electrodes[J]. Analytical Methods, 2016, 39(8): 7025-7029. DOI:10.1039/C6AY01754A.
- [22] CHEN X M, WU G H, JIANG Y Q, et al. Graphene and graphene-based nanomaterials: the promising materials for bright future of electroanalytical chemistry[J]. Analyst, 2011, 136(22): 4631-4640. DOI:10.1039/C1AN15661F.
- [23] SHAO Y Y, WANG J, WU H, et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review[J]. Electroanalysis, 2010, 22(10): 1027-1036. DOI:10.1002/elan.200900571.
- [24] 于小雯,盛凯旋,陈骥,等.基于石墨烯修饰电极的电化学传感[J].化学学报,2014,72(3):319-332. DOI:10.6023/A13080848.
- [25] WANG Y, SHAO Y Y, MATSON D W, et al. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing[J]. ACS Nano, 2010, 4(4): 1790-1798. DOI:10.1021/nn100315s.
- [26] 李宁波,何风云,李丽,等.高浓度抗坏血酸存在下氮掺杂石墨烯/壳聚糖修饰电极对尿酸的选择性测定[J].分析化学,2015,43(12):1859-1863. DOI:10.1189/j.issn.0253-3820.150340.
- [27] GUO H L, PENG S, XU J H, et al. Highly stable pyridinic nitrogen doped graphene modified electrode in simultaneous determination of hydroquinone and catechol[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 193: 623-629. DOI:10.1016/j.snb.2013.12.018.
- [28] XUE X D, WEI Q, WU D, et al. Determination of methyl parathion by a molecularly imprinted sensor based on nitrogen doped graphene sheets[J]. Electrochimica Acta, 2014, 116: 366-371. DOI:10.1016/j.electacta.2013.11.075.
- [29] DU M, SUN J, CHANG J, et al. Synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide directly from nitrogen-doped graphene oxide as a high-performance lithium ion battery anode[J]. RCS Advances, 2014, 80: 42412-42417. DOI:10.1039/C4RA05544F.
- [30] CHEN D, FENG H B, LI J H. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(11): 6027-6053. DOI:10.1021/cr300115g.
- [31] TAJABADI M T, BASIRUN W J, LORESTANI F, et al. Nitrogen-doped graphene-silver nanodendrites for the non-enzymatic detection of hydrogen peroxide[J]. Electrochimica Acta, 2015, 151: 126-133. DOI:10.1016/j.electacta.2014.11.031.
- [32] 杨玉珍,香兰素-亚硝酸钠比色法对辣椒素的测定[J].分析实验室,1994,13(3):46-48. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.1994.0082.