

电导调控的双极电极电化学发光法检测尿素

杨碧芳¹, 郭晓戈¹, 戴小辉², 杨伟强¹, 倪建聪¹

(1. 闽南师范大学化学化工与环境学院, 漳州 363000;

2. 福建省漳州市产品质量检验所, 漳州 363000)

摘要 构建一种基于溶液电导调控的双极电极电化学发光(BPE-ECL)传感平台,用于尿素的定量检测.在图案化的双极电极(BPE)上构建了独立的传感检测池与信号收集池,采用钉联吡啶/三正丙胺作为电化学发光(ECL)试剂.当传感池中存在不同浓度的尿素时,脲酶可特异性催化分解尿素分子,产生导电离子促使溶液电导增大,基于BPE的电荷平衡机制,信号池中ECL响应强度随之增强.尿素浓度越高,ECL信号强度越大,据此建立了基于电导调控的BPE-ECL平台用于尿素的检测.在最优条件下,该传感平台对尿素在10 nmol/L~1 mmol/L浓度范围内呈现良好的线性关系,检出限为0.19 nmol/L(S/N=3).将该传感平台用于人尿液样品的加标回收实验,表现出良好的准确性和抗干扰能力.基于溶液电导调控的传感机制无需加入外源电活性指示剂,且传感-信号分离的模式可有效避免复杂生物样本与信号反应交叉的干扰.

关键词 双极电极; 电化学发光; 电导调控; 传感-信号分离; 尿素

中图分类号 O657

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250101

Detection of Urea by Conductivity-regulated Bipolar Electrochemiluminescence

YANG Bifang¹, GUO Xiaoge¹, DAI Xiaohui², YANG Weiqiang¹, NI Jiancong^{1*}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University,

Zhangzhou 363000, China;

2. Zhangzhou Product Quality Inspection Institute, Zhangzhou 363000, China)

Abstract In this study, a bipolar electrochemiluminescence (BPE-ECL) sensing platform based on the regulation of conductivity was constructed for the detection of urea. An independent sensing cell and a reporting cell were built on the patterned BPE, and ruthenium bipyridine/tri-*n*-propylamine was used as the source of ECL. When urea at different concentrations is present in the sensing cell, urease specifically catalyzes the decomposition of urea, generating ions that promote an increase in the conductivity. Based on the charge balance of BPE, the ECL intensity from the reporting cell increases. Meanwhile, the ECL intensities increase following the enhancement of urea concentrations. Therefore, a BPE-ECL platform based on the regulation of conductivity was established for the detection of urea. Under optimal conditions, this sensing platform exhibits a good linear relationship for urea in the range of 10 nmol/L to 1 mmol/L, and the limit of detection is 0.19 nmol/L (S/N=3). The sensing platform was further applied to spiked recovery detection in human urine samples, showing good accuracy and anti-interference ability. This sensing strategy not only eliminates the need for exogenous electroactive indicators, but also effectively avoids the interference of complex biological samples with the signal reaction through the sensing-signal separation of BPE.

收稿日期: 2025-04-03. 网络首发日期: 2025-06-24.

联系人简介: 倪建聪, 男, 博士, 副教授, 主要从事电化学发光传感分析技术方面的研究. E-mail: nijiancong@foxmail.com

基金项目: 福建省市场监督管理局科技项目(批准号: FJMS2023065)资助.

Supported by the Science and Technology Project of Fujian Provincial Administration of Market Supervision, China(No.FJMS2023065).

Keywords Bipolar electrode (BPE); Electrochemiluminescence (ECL); Conductivity regulation; Sensing-signal separation; Urea

尿素(Urea)作为生物体内含氮代谢的重要产物,其浓度水平是反映机体健康状况的关键指标之一^[1].体内尿素含量过高常与肾功能障碍、脱水等病症相关;含量过低则可能提示营养不良或肝功能异常^[2].因此,精准且灵敏地检测尿素含量,对疾病的早期诊断、病情监测以及治疗效果评估等方面均具有重要意义.目前,尿素的定量分析方法主要有比色法^[3]、荧光法^[4]、电化学法^[5]和电化学发光(Electrochemiluminescence, ECL)法^[6]等.其中, ECL法是通过在电极表面施加特定电压,促使发光体电激发至激发态,当其返回基态时以光的形式释放能量,进而获得ECL信号响应^[7].凭借高灵敏度、低背景以及操作简便可控等优势, ECL法在生物分析领域得到广泛应用^[8].然而,在对生物样本进行检测时,传统的ECL法局限于单一工作电极,在传感过程中发光反应极易受到样本中复杂生物基质的干扰^[6],进而产生非特异性检测信号.同时,常需要在电极表面进行探针修饰,过程繁琐耗时^[9-11].这些因素均制约了ECL的实际应用.

双极电极(Bipolar electrode, BPE)是浸没于电解质溶液中,在外部电场驱动下两端发生极化现象的导体^[12].将BPE与ECL相结合,可利用BPE传感-信号分离的特性来构建BPE-ECL传感检测平台,从而有效避免复杂生物基质对发光反应的干扰^[13].近年来,这种传感模式受到关注,并已被应用于DNA^[14,15]、癌症标志物^[16]以及细菌^[17]等的检测.如, Li等^[13]提出了一种基于锌钴氮掺杂碳材料(ZnCoN-C)的零背景BPE-ECL生物传感器,修饰在BPE阴极的适配体I识别目标物,并将标记ZnCoN-C信号分子的适配体II通过双适配体夹心法结合到电极表面,从而影响BPE阳极的ECL信号强度,以此构建了用于检测赭曲霉毒素A的BPE-ECL传感平台此外, Ni等^[15]提出了一个基于调节溶液电导率的BPE-ECL生物传感平台.该研究利用杂交链式反应扩增产生较长的DNA链,相较于短的DNA链,溶液电导率降低,进而获得较低的ECL信号.该传感策略解决了外源电活性指示剂带来的干扰问题,同时避免了繁琐耗时的电极修饰探针步骤,为生物传感领域提供了新思路.此外,该平台为复杂生物样本中不同类型目标物的检测提供了新策略,具有发展成为可灵敏检测生物样本的传感平台的潜力.

Krishnan等^[18]报道,尿素水解反应能够引起溶液电导率增大.基于这一原理,本文构建了一种调控溶液电导的BPE-ECL生物传感平台,用于尿素的分析检测.在图案化的导电氧化铟锡(ITO)电极的驱动电极以及BPE的阴极电沉积纳米金(AuNPs);利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)在BPE的阳极端和阴极端构筑出分离的信号池和传感池,形成BPE-ECL检测体系.当尿素存在于传感溶液中时,脲酶能特异性催化尿素分子分解,产生 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} 致使溶液电导率增大.基于BPE的电荷平衡机制,信号池中以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ 为发光模型的ECL响应强度也随之增大.尿素浓度越高, ECL信号强度越大.基于上述原理,构建了一种免电极修饰且无需添加外源电活性指示剂的BPE-ECL生物传感平台.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

脲酶(Urease)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;尿素(Urea)、钌联吡啶($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)、三正丙胺(TPrA)、氯金酸(HAuCl_4)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)购自上海阿拉丁试剂有限公司;NaCl、 MgCl_2 、KCl、抗坏血酸(AA)、肌酐(Cr)、葡萄糖(Glu)和磷酸盐缓冲溶液(PBS)购自国药集团化学试剂有限公司.所用试剂均为分析纯,实验用水均为超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).人体尿液样本来源于签署知情同意书的健康志愿者.

CHI 660E型电化学工作站(上海辰华仪器公司);BPCL-1-T型微弱发光仪(北京亚泊斯仪器公司);FR224CN型电子天平(上海奥斯豪仪器有限公司);DZF-6050型真空干燥箱(上海驰唐实业有限公司);ITO氧化铟锡导电玻璃(华南湘城科技有限公司);Direct-Q型超纯水仪(美国Millipore公司);LC-DDB-1M型便携式电导率仪(上海力辰仪器科技有限公司);SU 8600型超高分辨冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司).

1.2 BPE制备与表征

将定制的图案化ITO双极电极依次置于10 g/L的丙酮、乙醇和超纯水中分别超声处理10 min, 自然风干备用. 以ITO为工作电极, 铂丝为对电极, Ag/AgCl为参比电极. 对ITO电极部分区域进行电沉积纳米金(AuNPs): 将三电极浸入100 μL 的 HAuCl_4 水溶液(0.5 mmol/L, 含0.1 mol/L KCl)中, 利用计时安培法(Amperometric $i-t$ Curve)施加-0.9 V的外电压400 s. 采用SEM和电化学阻抗谱(EIS)进行表征, EIS测试条件: 以开路电压作为Ag/AgCl电极的保持电位, 在含有1 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的0.1 mmol/L KCl溶液中进行.

将PDMS预聚物和固化剂按照质量比10:1混合均匀, 置于4 $^\circ\text{C}$ 冰箱中冷藏20 min后倒入模具内, 于60 $^\circ\text{C}$ 固化35 min. 将混合好的PDMS浇铸至模具中, 固化后与ITO双极电极两端键合, 最终制得信号池与传感池分离的双极电极.

1.3 BPE-ECL检测

配制不同浓度的尿素水溶液, 加入脲酶后在一定温度下孵育一段时间后进行ECL测试. 在相同条件下, 以其它干扰物代替尿素进行选择实验. 检测过程中, 向传感池中加入200 μL 经充分分解的不同浓度反应液, 信号池中加入200 μL 0.5 mmol/L $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和5 mmol/L TPrA的PBS缓冲溶液(100 mmol/L, pH=7). 采用循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)对BPE进行扫描, 扫描电压范围为1.0~3.0 V, 扫描速率为0.1 V/s. 使用BPCL微弱发光测量仪进行测量, 其工作电压设置为850 V. 每个样品均进行3次重复测试.

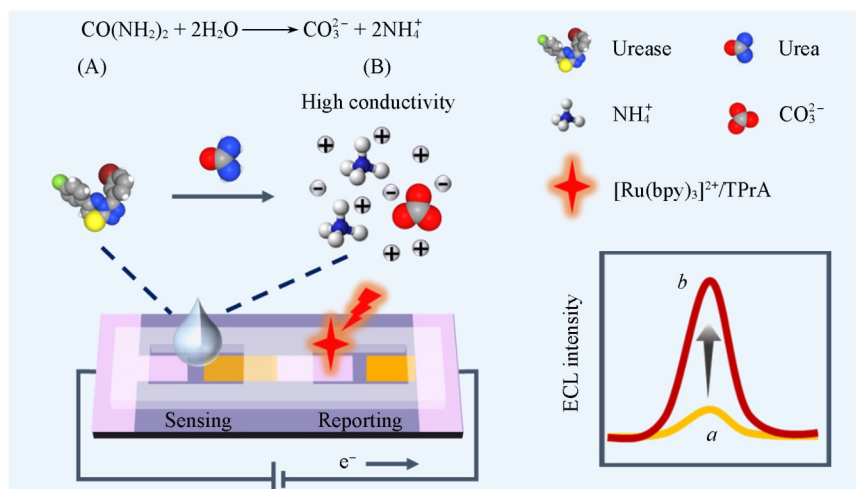
1.4 人体尿液检测

对已知尿素浓度(0.447 mmol/L)的人体尿液样本进行预处理: 采用离心分离样品后, 取上层清液稀释100倍. 加标回收测试: 分别加入0.01, 0.1和1 mmol/L的尿素标样, 加入脲酶并孵育至尿素完全分解后, 采用上述BPE-ECL传感系统检测各样品的ECL信号值, 最后根据线性方程计算得出回收率及对应的RSD值.

2 结果与讨论

2.1 传感原理

所设计的基于脲酶(Urease)催化调控溶液电导的BPE-ECL传感平台. 如Scheme 1所示. 分别在驱动电极和BPE的阴极端电沉积AuNPs, 由PDMS构建的BPE传感池和信号池相互独立, 以此实现了传感-信号的有效分离. 在外加电压的驱动下BPE两端发生极化, 在BPE阳极端的信号池中加入 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ 作为电化学发光信号源, 阴极端的传感池中加入待测液. 基于BPE的电荷平衡机制, 传感池中BPE阴极端上发生还原反应, 能够诱导信号池中的BPE阳极表面发生 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与TPrA的电



Scheme 1 BPE-ECL biosensing principle for detection of urea

化学反应,从而产生ECL响应^[19].脲酶能够特异性地催化尿素分解,产生导电离子 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} ,导致溶液电导率发生变化^[18].由于传感池溶液电导率的变化可调节BPE两端的电压降,影响BPE阳极端 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ 的电子转移反应,从而改变信号池中的ECL信号^[20].因此,传感池溶液电导率的改变能够定量改变信号池输出的ECL强度^[15].与无目标物的对照组[Scheme 1(A)]相比,当传感体系中存在尿素时,脲酶催化分解尿素生成带电离子 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} ,致使溶液电导率升高,信号池中ECL信号显著增强[Scheme 1(B)].随着检测池中尿素溶液浓度的增大,脲酶催化尿素产生更高浓度的导电离子产物,溶液的电导率越高,产生的ECL响应越强.据此,构建了基于电导调控的BPE-ECL平台用于尿素检测.该检测过程无需在传感池中添加任何外源电活性指示剂,而且传感信号分离模式能有效避免外界干扰.

2.2 BPE 电极及表征

利用PDMS模具构筑的信号池和传感池分离的BPE实物照片如图1(A)所示.为了保护ITO电极并提高传感灵敏度,在BPE和驱动电极的阴极表面电沉积AuNPs^[21,22].图1(B)为电沉积AuNPs过程的*i-t*曲线图,在ITO施加-0.9 V恒电压后,电流在约-0.0014 A趋于稳定,表明电沉积完全.采用SEM对电沉积AuNPs前后电极的形貌进行了表征.如图1(C)所示,与裸ITO电极相比,AuNPs/ITO电极表面分布着较均匀的AuNPs.结合EIS法考察了AuNPs修饰电极的导电性能.如图1(D)所示,裸ITO电极的Nyquist曲线*a*呈现较大直径的半圆,表明电极的阻抗较大, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在界面的电子传递速率较小;电沉积AuNPs后,曲线*b*半圆直径减小,表明沉积了AuNPs的ITO电极电子传递速率增大,说明其导电性变强.

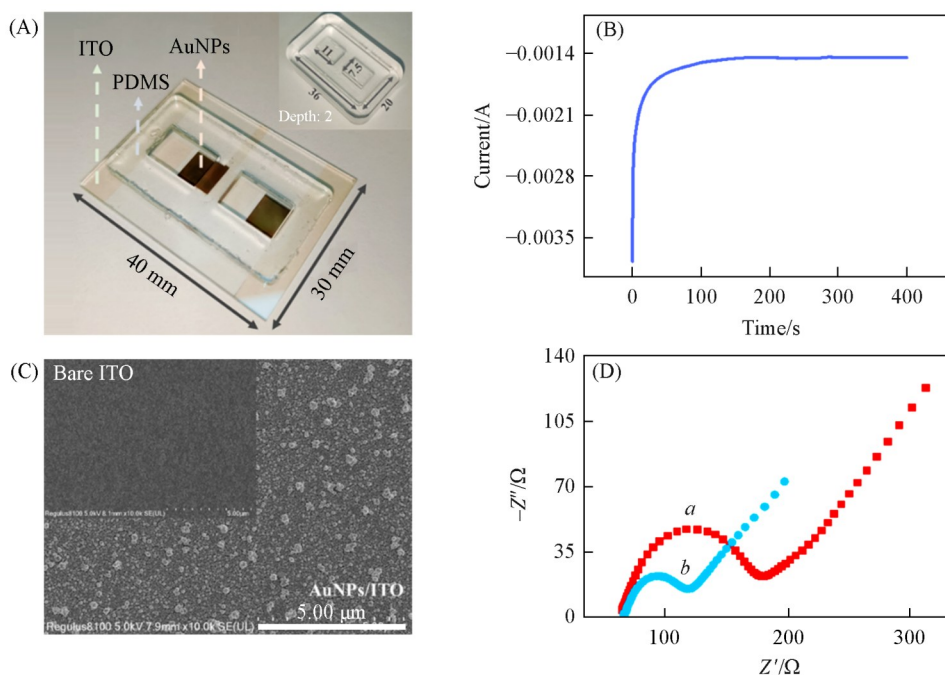


Fig. 1 Physical images and dimensions of the BPE and PDMS mold (unit of all data is mm)(A), the *i-t* curve of electrodeposited AuNPs(B), SEM(C) and EIS(D) comparison between the bare ITO(*a*) and AuNPs/ITO(*b*) of BPE

2.3 可行性分析

首先,采用电导率仪验证了脲酶催化分解尿素所引发的溶液电导变化情况.如图2(A)所示,空白溶液为10 mg/mL的脲酶水溶液,此时溶液电导率为62.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$.当体系中掺入1 mmol/L的尿素,且尿素被完全分解后,溶液电导率升高至79.25 $\mu\text{S}/\text{cm}$.由此可见,脲酶催化尿素分解产生带电离子^[23],致使溶液电导率升高.进一步采用BPE-ECL验证了传感方案的可行性.由于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{TPrA}$ 的ECL反应电势约为1.1 V^[24],要使得其在BPE产生明显ECL信号,两端的电压需3.0V^[12],因此选择扫描电压范

围为 1.0~3.0 V. 如图 2(B)所示, 在空白溶液中 ECL 强度仅有较小的 ECL 响应(曲线 *a*); 当加入 1 mmol/L 尿素并孵育后, 在同样的电位区间得到明显增强的 ECL 信号(曲线 *b*). 这是因为尿素分解产生的带电离子使得传感溶液的电导率变大, BPE 的极化作用增强, 有利于在电极上发生电子转移反应, 从而放大信号池中的 ECL 信号. 以上实验结果表明了该传感方案的可行性.

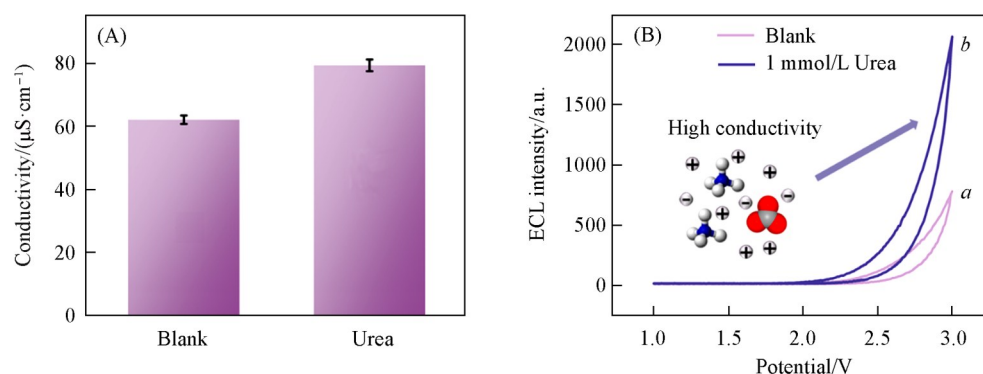


Fig. 2 Conductivity change(A) and ECL intensity(B) of the solution without(*a*) and with(*b*) urea

Blank: 10 mg/mL urease; urea: 1 mmol/L urea and 10 mg/mL urease.

2.4 实验条件的优化

为了优化传感平台的性能, 对脲酶浓度、催化反应时间和反应温度进行了探究. 首先, 研究了脲酶浓度对传感平台性能的影响. 如图 3(A)所示, 随着脲酶浓度的增加, ECL 信号逐渐增大. 这是由于脲酶浓度越高, 催化尿素产生的带电离子越多, 溶液电导率随之升高, 从而使得可测得的 ECL 信号强度增大. 当脲酶浓度达到 10 mg/mL 时, ECL 信号基本达到最大值. 因此, 确定脲酶溶液的最优浓度为 10 mg/mL. 其次, 考察了催化反应时间的影响. 如图 3(B)所示, 在 5~80 min 的时间范围内, 随着酶催化反应时间的延长, ECL 信号不断增强. 当达到 40 min 后, ECL 信号基本达到稳定. 因此, 确定脲酶的最佳催化反应时间为 40 min. 最后, 探究了催化反应温度的作用. 如图 3(C)所示, ECL 强度随温度变化呈现先上升后下降的趋势, 并在 37 °C 时达到峰值, 故选择 37 °C 为脲酶催化反应的最适温度. 当温度低于 37 °C 时, 体系内分子运动速率较慢, 脲酶分子与底物分子之间的随机碰撞频率降低, 反应速率减缓, 酶的催化效果欠佳, 进而导致 ECL 强度较低. 而温度过高时, 可能会破坏脲酶蛋白的二级、三级结构, 显著削弱了其对尿素的催化能力, 最终也使得 ECL 强度下降.

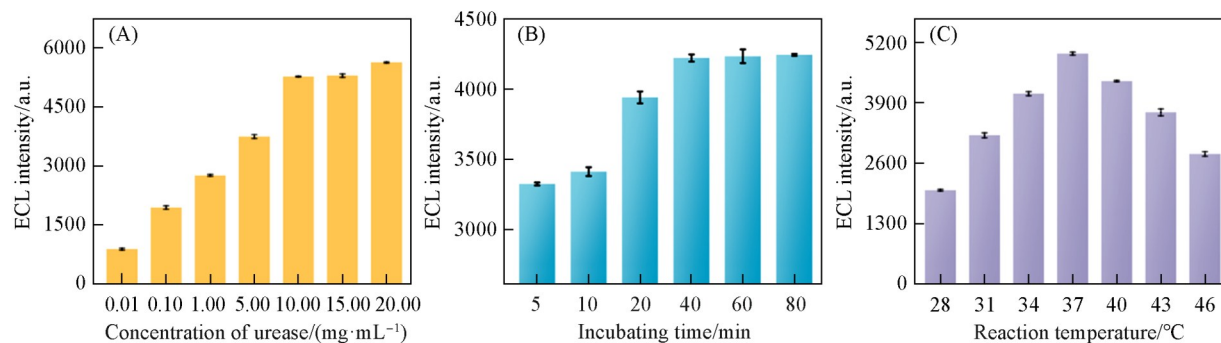


Fig. 3 Effects of concentration of urease(A), incubating time(B) and reaction temperature(C) on ECL intensity

Sensing cell: 5 mmol/L urea.

2.5 传感分析性能

在优化后的实验条件下, 对不同浓度的尿素溶液进行检测. 如图 4(A)和(B)所示, 随着传感池中尿素溶液浓度的增加, BPE 信号池的 ECL 信号逐渐增强. 以 ECL 发光强度为纵坐标, 尿素浓度为横坐标绘制工作曲线[图 4(B)], 尿素浓度与 ECL 强度在 10 nmol/L~1mmol/L 范围内呈现良好的线性关系, 线性方程为 $I=146.12 \lg c_{\text{urea}}+1868.70 (R^2=0.99)$, 检出限为 0.19 nmol/L ($S/N=3$).

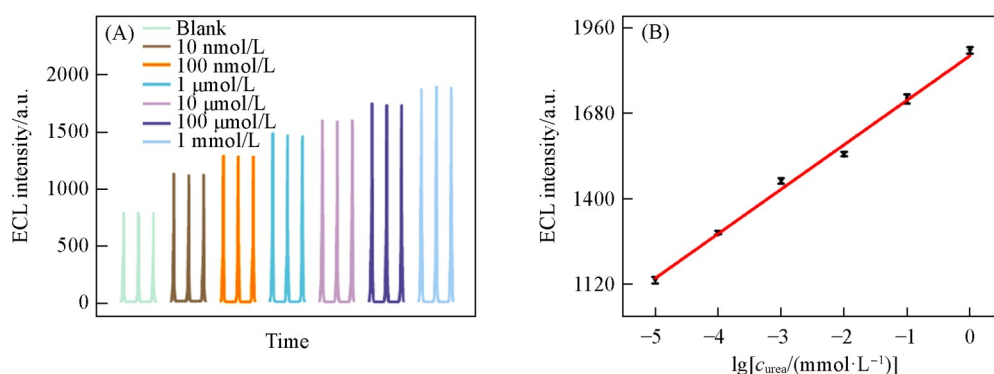


Fig. 4 ECL responses of different concentrations of urea(A) and linear relationship between ECL intensity and logarithmic concentrations of urea(B)

将该BPE-ECL传感方法与其它检测尿素的方法进行了对比, 结果如表1所示, 与比色法、荧光法相比, 本文方法具有更宽的线性范围及更低的检出限. 相较于电化学法, 本文方法无需电极修饰, 提高了重现性与反应效率; 而且无需外源电活性指示剂, 避免了传感反应与信号试剂干扰问题.

Table 1 Comparison of analytical performances of different urea assays

Method	Sensing strategy	Linear range	LOD	Ref.
Colorimetry	Sensing platform for detecting urea based on the change of pH caused by the catalytic decomposition of urea by urease	0.02—0.4 mmol/L	0.005 mmol/L	[25]
Fluorescence	Fluorescent sensing platform based on the interactions among the fluorophore APMP, urease, and urea	2—80 mmol/L	73 μmol/L	[4]
Electrochemistry	Electrochemical sensor based on the influence of urea-decomposition products on the surface charge of nano-channels	25 pmol/L—2.8 μmol/L	12 pmol/L	[5]
Electrochemiluminescence	ECL sensor based on electrode surface modification, leveraging the synergistic effect of ECL and molecularly imprinted polymer	45 μmol/L—19.5 mmol/L	15.0 μmol/L	[26]
BPE-ECL	Sensing platform based on changes in solution conductivity	10 nmol/L—1 mmol/L	0.19 nmol/L	This work

2.6 选择性、稳定性与重现性测试

为了考察该传感平台的抗干扰能力, 比较了同浓度 Glu 等潜在干扰物、尿素及混合样本在该传感平台的 ECL 信号响应情况. 由图 5(A) 可见, 该传感平台仅对含有尿素的样品产生 ECL 响应, 而对上述干扰物无明显 ECL 响应, 表明该传感平台在检测尿素时具有良好的选择性. 进一步考察了传感的稳定

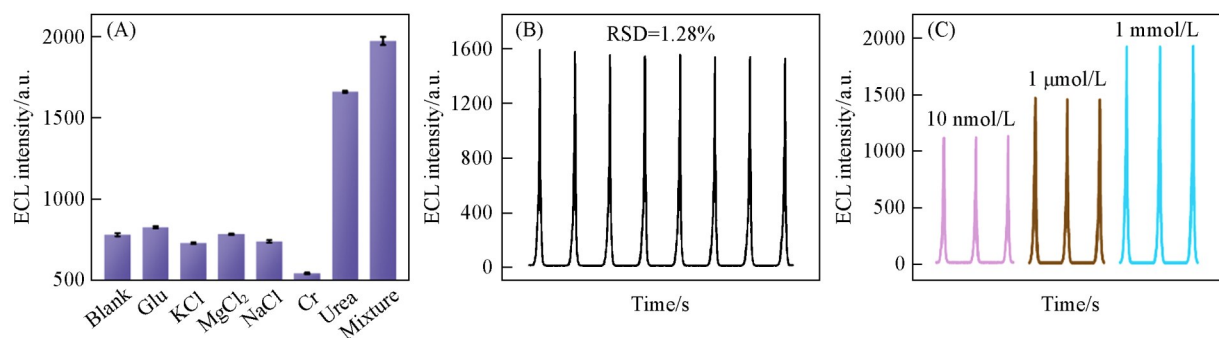


Fig. 5 Selectivity (1 mmol/L urea and 1 mmol/L each interferent) (A), stability (10 μmol/L urea) (B), and reproducibility (C) tests of BPE-ECL sensing platform

性,如图5(B)所示,在检测池中加入10 $\mu\text{mol/L}$ 尿素溶液,经过8次连续扫描后,所得ECL信号的相对标准偏差(RSD)为1.28%,表明该传感平台具有良好的稳定性.实验还考察了传感的重现性,在检测池中分别加入浓度为10 nmol/L, 1 $\mu\text{mol/L}$ 和1 mmol/L的尿素溶液,并进行3次重复检测.结果如图5(C)所示,各浓度下ECL响应信号的RSD分别为6.80%, 6.38%和2.83%,表明该传感平台具有良好的重现性.这归因于BPE的传感-信号分离模式能有效地规避了发光试剂与传感溶液之间的相互干扰,进而获得稳定且重现性好的检测信号.

2.7 实际样品分析

将构建的BPE-ECL平台用于人体尿液的检测,以评估其对实际样品分析的可靠性.为了降低尿液中复杂生物基质对传感溶液的背景干扰,通过离心分离样品可避免脲酶以外的生物分子的影响,将上层清液稀释100倍,可进一步避免样品中其它杂质离子的干扰.对经过处理的样品进行加标回收测试,结果如表2所示,该传感方法的回收率为98.90%~102.50%,RSD均小于1.54%,表明构建的BPE-ECL传感平台能较为准确地测定人体尿液样品中尿素的浓度.

Table 2 Recovery test of human urine sample using this method*

Number	Background concentration/(mmol·L ⁻¹)	Spiked/(mmol·L ⁻¹)	Measured/(mmol·L ⁻¹)	Recovery(%)	RSD(%)
1	0.447	0.01	0.4573	102.50	0.61
2	0.447	0.1	0.5470	100.00	0.11
3	0.447	1	1.4362	98.90	1.54

* The results are the average values of 3 parallel tests.

3 结 论

构建了一种基于溶液电导调控的BPE-ECL传感平台,用于尿素的检测.在该体系中,脲酶能特异性识别并催化水解尿素,导致BPE传感池中溶液离子浓度升高而增大溶液电导率,进而增强BPE信号池中的ECL响应.基于此,建立了尿素浓度(10 nmol/L~1 mmol/L)与ECL信号的线性关系,检出限达0.19 nmol/L.将该传感平台用于人体尿液中尿素的加标回收检测,表现出良好的准确性和抗干扰能力.这得益于BPE-ECL传感机制的优势:一是无需加入外源电活性指示剂,二是传感-信号分离模式可规避复杂生物样本与发光反应的干扰.通过替换催化底物与识别元件,该策略可进一步拓展至其他生物酶的分析检测,在生物传感领域具有广阔应用前景.

参 考 文 献

- [1] Hu B., Kang X. H., Xu S. H., Zhu J. W., Yang L., Jiang C. L., *Anal. Chem.*, **2023**, 95(7), 3587—3595
- [2] Pundir C. S., Jakhar S., Narwal V. *Biosens. Bioelectron.*, **2019**, 123, 36—50
- [3] Phonchai A., Rattana S., Thongprajukaew K., *Food Chem.*, **2020**, 319, 126545
- [4] Servarayan K. L., Sundaram E., Velayutham K., Aravind M. K., Sundarapandi M., Ashokkumar B., Sivasamy V. V., *Spectrochim. Acta Part A*, **2024**, 315, 124271
- [5] Guo L., Zhang H. F. *Microchem. J.*, **2025**, 209, 112897
- [6] Feng D. F., Xiao M. X., Yang P. H., *Anal. Chem.*, **2023**, 95(2), 766—773
- [7] Xu J. J., Yang W. Q., Ni J. C., Wang Q. X., Lin Z. Y., *Sens. Actuators B*, **2023**, 397, 134694
- [8] Barhoum A., Altintas Z., Devi K. S. S., Forster R. J., *Nano Today*, **2023**, 50, 101874
- [9] Liu X., Wang N. Y., Zhao W., Jiang H., *Luminescence*, **2015**, 30(1), 98—101
- [10] Ismail N. S., Hoa L. Q., Huong V. T., Inoue Y., Yoshikawa H., Saito M., Tamiya E., *Electroanalysis*, **2017**, 29(4), 938—943
- [11] Wang B. D., Pan M. C., Zhuo Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(11), 3519—3525(王博东, 潘美辰, 卓颖. 高等学校化学学报, **2021**, 42(11), 3519—3525)
- [12] Rahn K. L., Anand R. K., *Anal. Chem.*, **2021**, 93(1), 103—123
- [13] Li H. K., Cai Q. Q., Li P. P., Jie G. F., *Anal. Chem.*, **2024**, 96(34), 13987—13995
- [14] Zhu L., Lv X., Yu H. H., Tan X. R., Rong Y. M., Feng W. H., Zhang L. N., Yu J. H., Zhang Y., *Anal. Chem.*, **2022**, 94(23), 8327—8334

- [15] Ni J. C., Yang B. F., Liu L. Y., Dai X. H., Yang W. Q., Wang Q. X., Chen X. P., Song Z. P., Lin Z. Y., *Anal. Chem.*, **2024**, 96(30), 12577—12583
- [16] Li H. K., Cai Q. Q., Wang J. R., Jie G. F., *Biosens. Bioelectron.*, **2023**, 232, 115315
- [17] Li M. J., Qi Y., Xu M. Y., Wang F. Y., Xiong X. H., Liu Y. J., *Microchem. J.*, **2024**, 207, 111788
- [18] Krishnan V., Tirkolaei H. K., Jr. E. K., *ACS Omega*, **2023**, 8(15), 13791—13798
- [19] Li H. K., Cai Q. Q., Li Z. K., Jie G. F., Zhou H., *Biosens. Bioelectron.*, **2024**, 255, 116258
- [20] Zhang X. W., Zhai Q. F., Xu L., Li J., Wang E. K., *J. Electroanal. Chem.*, **2016**, 781, 15—19
- [21] Althagafi I. I., Ahmed S. A., El-Said W. A., *PLoS One*, **2019**, 14(1), e0210652
- [22] Chiang H. C., Wang Y. Y., Zhang Q., *Levon K.*, **2019**, 9(2), 50
- [23] Velychko T. P., Soldatkin O. O., Melnyk V. G., Marchenko S. V., Kirdeciler S. K., Akata B., Soldatkin A. P., El'skaya A. V., Dzyadevych S. V., *Nanoscale Research Letters*, **2016**, 11(1), 106
- [24] Miao W. J., Choi J. P., Bard A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(48), 14478—14485
- [25] Deng H. H., Hong G. L., Lin F. L., Liu A. L., Xia X. H., Chen W., *Anal. Chim. Acta*, **2016**, 915, 74—80
- [26] Chen M. M., Cheng S. B., Ji K. L., Gao J. W., Liu Y. L., Wen W., Zhang X. H., Wang S. F., Huang W. H., *Chemical Science*, **2019**, 10(25), 6295—6303

(Ed.: F, K)