

金属有机框架衍生材料修饰电极对叔丁基对苯二酚的电化学灵敏检测

——推荐一个科研成果转化的综合化学实验

郑胜彪*, 李亮, 张妮妮, 包睿敏, 胡瑞章, 唐婧*

安徽科技学院化学与材料工程学院, 安徽 蚌埠 233030

摘要: 介绍了一个由科研成果转化的大学综合化学实验, 本综合实验以ZIF-67金属有机框架材料为基础, 以制备高灵敏叔丁基对苯二酚电化学检测传感器为目标。常温条件下溶液合成ZIF-67金属有机框架材料, 还原气氛热解得到Co纳米颗粒和氮掺杂碳纳米管(Co/NCNTs)复合材料, 以此材料修饰玻碳电极, 考察其检测食用油中常用抗氧化剂成分叔丁基对苯二酚的能力。制备的材料由扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和能量色散X射线光谱仪(EDX)表征形貌、结构和元素组成。实验所用试剂易得, 操作简单, 成功率高; 从材料制备、结构表征到性能测试对学生进行完整的科研操作训练, 使其熟悉金属有机框架材料的概念, 了解材料构性关系, 不仅有利于提高学生的综合实验能力, 也可以培养学生的科研兴趣, 拓展学生的视野。

关键词: 金属有机框架材料; 叔丁基对苯二酚; 电化学检测

中图分类号: G64; O6

Metal-Organic Framework-Derived Materials Modified Electrode for Electrochemical Sensing of *Tert*-Butylhydroquinone: A Recommended Comprehensive Chemistry Experiment for Translating Research Results

Shengbiao Zheng*, Liang Li, Nini Zhang, Ruimin Bao, Ruizhang Hu, Jing Tang*

College of Chemistry and Materials Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233030, Anhui Province, China.

Abstract: This paper presents a comprehensive chemistry experiment that translates a research result into undergraduate laboratory teaching. The experiment focuses on the synthesis of a highly sensitive electrochemical sensor for *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) using ZIF-67 metal-organic framework (MOF) materials as a foundation. ZIF-67 MOF material was synthesized in solution at room temperature, followed by the preparation of Co nanoparticles and nitrogen-doped carbon nanotubes (Co/NCNTs) composite material through reduction atmosphere pyrolysis. The glass-carbon electrode was then modified with this material to investigate its detection capability for TBHQ, a common antioxidant component in edible oil. The morphology, structure, and elemental composition of the prepared materials were characterized using Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscope (TEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX). This experiment offers readily available reagents, simple operation, and a high success rate, providing students with comprehensive training in scientific research procedures, familiarity with the concept of metal-organic framework materials, and an understanding of

收稿: 2023-10-25; 录用: 2024-01-12; 网络发表: 2024-02-21

*通讯作者, Emails: zhengsb@ahstu.edu.cn (郑胜彪); zhengtang102@163.com (唐婧)

基金资助: 安徽科技学院质量工程项目(Xj2021079, Xj2021035, Xj2022048, Xj2022094, Xj2023076); 安徽省质量工程项目(2022xnfzkc009, 2022kcsz073, 2023sysx017, 2023syj040)

structure-property relationships. It not only enhances students' comprehensive laboratory skills but also cultivates their interest in scientific research and expands their perspectives.

Key Words: Metal-organic framework materials; *Tert*-butylhydroquinone; Electrochemical sensing

开展利用学科发展前沿成果解决日常生活实际问题的综合性实验, 不仅有助于提高学生对基础化学知识的应用和实验技能的融会贯通, 也有助于引导学生接触和了解科技前沿动态, 开拓学术视野, 更有助于培养学生对化学学科的兴趣和热爱。

食用油是人们日常生活的必需品, 近年来其安全问题也引起人们关注。特丁基对苯二酚(TBHQ)^[1]作为抗氧化剂, 是食用油中常用添加剂, 但超量使用TBHQ会导致视力障碍、惊厥和髓质功能障碍等问题。食品安全国家标准—食品添加剂使用标准(GB2760—2014)规定, 其添加量须小于等于0.2 g·kg⁻¹^[2]。然而个别不法商家为了延长食用油的储存期, 超量添加特丁基对苯二酚, 危害人们的身体健康。荧光法^[3]、气相色谱法(GC)^[4,5]、高效液相色谱法(HPLC)^[6]等检测方法仪器设备昂贵、样品处理时间长。电化学检测方法具有成本低、时间省、灵敏度和选择性等优点, 但是玻碳电极直接测定TBHQ电流信号较低, 也存在应用局限性。

金属有机框架(Metal Organic Frameworks, MOF)材料是一类有机配体和过渡金属离子或团簇通过配位键自组装形成的有机-无机杂化材料, 其具有拓扑结构、组成可调、高的比表面积和结构多样等优势^[7], 广泛应用在储能、催化、富集和分离等领域, 是目前化学学科领域一个新的研究热点。ZIF-67是由钴离子和2-甲基咪唑形成的沸石咪唑型金属有机框架材料^[8-10], 还原气氛热解ZIF-67, 可以形成具有较大比表面积和较多活性位点的钴纳米粒子/氮掺杂碳纳米管的复合材料^[11], 将有助于提升电化学方法对特丁基对苯二酚的检测能力。

基于以上背景, 将新近报道的科研成果转化为利用学科前沿新材料用于解决日常生活实际问题的综合实验, 可以很好地拓展学生的学术视野, 激发科研兴趣。实验涉及ZIF-67制备, 还原气氛热解得到Co纳米颗粒和氮掺杂碳纳米管(Co/NCNTs)复合材料, 材料的表征, 修饰玻碳电极, 电化学检测叔丁基对苯二酚等步骤。综合训练学生试剂称量、溶液配制、离心洗涤、真空干燥等基本操作技能, 以及对磁力搅拌器、离心机、真空干燥箱、气氛管式电阻炉、电化学工作站等仪器的使用, 也让学生初步了解并学习常见的材料表征手段, 深刻理解材料的构性关系, 培养学生善于使用新材料、新方法解决问题的创新思维和创新意识。本综合实验既结合学术前沿最新成果, 又贴合生活实际问题, 适合作为一个18学时的化学类高年级教学综合实验项目。实验试剂成本低廉, 现象明显, 易于推广。

1 实验部分

1.1 实验目的

- (1) 了解MOFs的起源、研究进展及现状。
- (2) 掌握Co/NCNTs材料的制备方法、形貌及结构表征手段。
- (3) 掌握管式炉、真空干燥箱、电化学工作站等仪器的操作及相关软件的使用。
- (4) 将电化学检测技术引入高年级本科生实践教学, 在丰富教学内容的同时, 拓展学生的眼界, 推进研究型教学模式。

1.2 实验原理

1.2.1 Co/NCNTs的制备

MOFs是由金属离子或金属簇与桥连的有机配体通过自组装相互连接, 形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料。2-甲基咪唑与钴离子可以形成配位键, 作为桥联配体的氮原子通过四配位杂化形成具有拓扑结构的多孔材料, 宏观上为紫色十二面体。如图1所示。

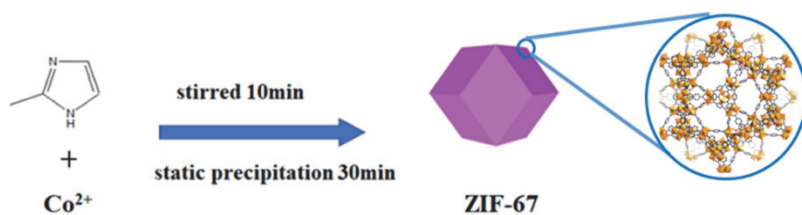


图1 制备ZIF-67示意图

在还原气氛下高温热解，钴元素的存在可以在保持十二面体形貌的条件下在表面催化产生氮掺杂碳纳米管。过程如图2所示。

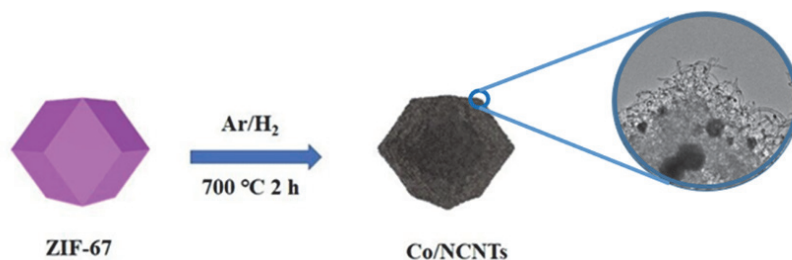


图2 还原气氛煅烧ZIF-67制备Co/NCNTs示意图

1.2.2 电化学检测

玻碳电极上修饰Co/NCNTs材料，增大电极面积，提高电极导电性，促进了电子传递，提高了检测灵敏度，如图3所示。

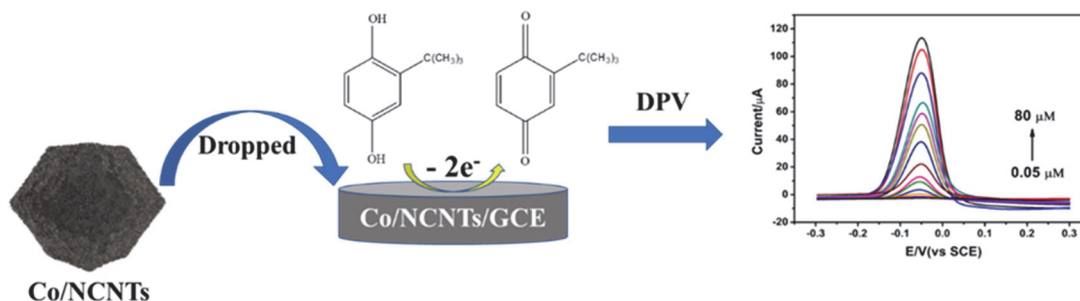


图3 Co/NCNTs修饰玻碳电极提高检测灵敏度示意图

1.3 试剂与仪器

1.3.1 试剂

2-甲基咪唑； $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；甲醇；乙醇；叔丁基对苯二酚(TBHQ)；硝酸钠；*N,N*-二甲基甲酰胺；磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH 5.5–8.0, 用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , NaOH , H_3PO_4 , NaOH 溶液配制校准)；铁氰化钾；实验用水均为Milli-Q超纯水系统制得(电导率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)，其余试剂均为分析纯。

1.3.2 仪器

CHI-660E型电化学工作站(上海辰华仪器公司)；SU8020场发射扫描电镜(SEM, 日本日立公司)；JEM-2010高分辨透射电子显微镜(日本JEOL公司)；D8-Advance型X射线能谱仪(德国布鲁克公司)；实验采用常规的三电极系统：玻碳电极(GCE, $\Phi = 3 \text{ mm}$)为工作电极，铂丝为对电极，饱和甘汞电极为参比电极；FE28型pH计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)；KQ2200B超声波仪(昆山市超声波

仪器有限公司); AR1140电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); 恒温真空干燥箱(DZG6020型, 上海森信实验仪器有限公司); XRD衍射仪(XRD6100型, 岛津公司)等仪器。

1.4 实验步骤

1.4.1 ZIF-67的制备

2-甲基咪唑(1.6420 g)溶解在甲醇(80 mL)中。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.4450 g)溶解在甲醇(80 mL)中。将2-甲基咪唑溶液快速倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 在室温下剧烈搅拌10 min, 静置陈化30 min。通过离心分离($10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min), 用甲醇洗涤三次, 放入 60°C 的真空干燥箱中干燥30 min制得紫色的ZIF-67固体粉末样品^[11]。

1.4.2 Co/NCNTs的制备

取ZIF-67材料于石英舟中, 放入气氛管式电阻炉, 在 Ar/H_2 气氛下加热, 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温至 700°C , 并保持2 h, 冷却至室温得到Co/NCNTs黑色固体粉末。

1.4.3 样品表征

采用XRD表征ZIF-67和Co/NCNTs复合材料的结构; SEM表征ZIF-67和Co/NCNTs复合材料的形貌和尺寸; TEM表征Co/NCNTs复合材料的形貌、尺寸和元素分布。

1.4.4 电极修饰

玻碳电极处理前先用二次水进行清洗, 用 Al_2O_3 悬浊液抛光打磨之后依次在稀 HNO_3 、乙醇和二次水中超声清洗, N_2 吹干。配制 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ Co/NCNTs DMF分散液, 滴涂在电极上, 干燥后即得Co/NCNTs/GCE电极。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

通过扫描电镜观察ZIF-67和Co/NCNTs复合材料的形貌。如图4a、b所示, Co/NCNTs保持了ZIF-67材料的十二面体形貌。与ZIF-67相比, Co/NCNTs复合材料的表面粗糙, 具有大量交错的碳纳米管缠绕在框架表面。如图4c所示通过透射电镜进一步观察Co/NCNTs复合材料的内部结构和微观结构。这些多面体不仅保留了ZIF-67的规则形貌, 而且在边缘形成了碳纳米管的结构。许多不同大小的钴纳米颗粒的暗点分散在基体中。特别是图4d展现了复合材料外壳的部分放大图, NCNTs分布在复合材料的边缘。

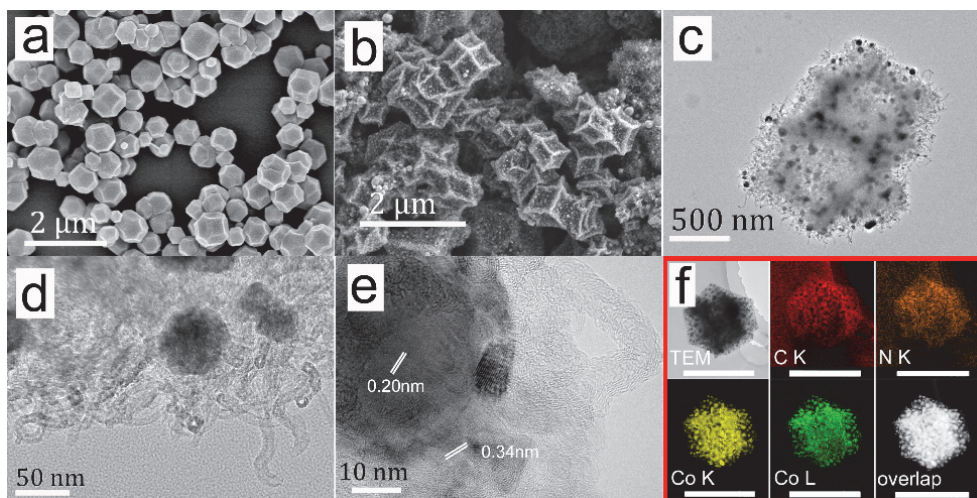


图4 ZIF-67 (a)和Co/NCNTs复合物(b)的扫描电镜图; Co/NCNTs透射电镜图和局部高分辨透射电镜图(c、d、e); Co/NCNTs的元素分布图(f)

此外, 高分辨率的TEM (HRTEM)图像显示, 平面间距离为0.34 nm的晶格条纹对应于C(002)平面, 而0.20 nm的平面间距离可以归因于Co纳米颗粒(图4e)。采用能量色散谱(EDS)元素映射对Co/NCNTs复合材料的组分进行了分析, 如图4f所示, 表明Co、N和C在Co/NCNTs复合材料表面分布均匀。

XRD结果证实了Co/NCNTs的成功制备。如图5所示, 对于ZIF-67, 所有的衍射峰都与模拟的ZIF-67一致, 表明ZIF-67晶体的合成成功。对于Co/NCNTs, (111)、(200)和(220)平面对应的特征衍射峰分别为44.2°、51.5°和75.8°, 与Co标准图案的立方体中心结构匹配良好。在26°处有一个弱宽衍射峰源于碳纳米管。以上结果表明, ZIF-67转化为Co/NCNTs。

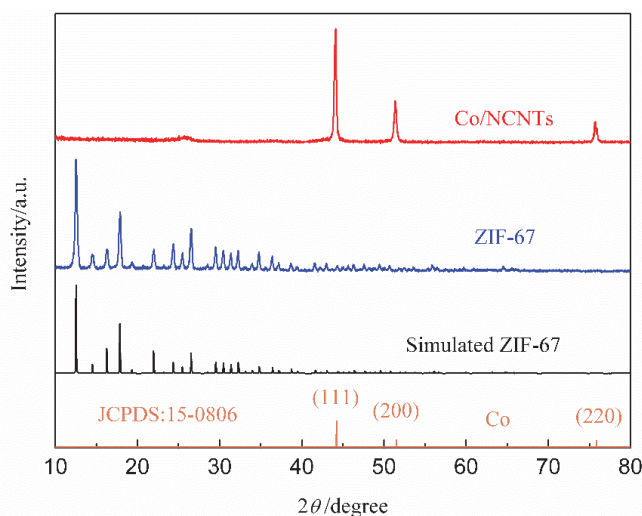


图5 ZIF-67和Co/NCNTs材料的XRD图

2.2 电化学检测

2.2.1 溶液的配制

(1) Co/NCNTs复合材料分散液的配制。

电子分析天平准确称取2.0 mg Co/NCNTs复合材料, 169.0 mg硝酸钠, 分散于2 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中, 超声分散均匀。得到1 mg·mL⁻¹ Co/NCNTs复合材料分散液, 冰箱保存待用。

(2) 配制铁氰化钾溶液。

配制5 mmol·L⁻¹ (0.0823 g) K₃[Fe(CN)₆]和0.1 mol·L⁻¹ (0.3728g) KCl混合溶液, 溶于50 mL容量瓶中, 定容后放入冰箱保存待用。

2.2.2 检测参数优化

(1) 检测体系最佳pH探究。

采用CV (循环伏安法)研究了不同pH (5.0–9.0) 0.1 mol·L⁻¹磷酸盐缓冲液对TBHQ (0.1 mmol L⁻¹) 在修饰电极上的电化学反应的影响。pH从5.0提高到7.0, TBHQ的阳极峰电流明显增加(图6), 然后峰电流开始减小。在中性溶液中, 由于TBHQ的质子基团的存在, TBHQ的羟基键能降低, 从而提高了电子通过O–H···N的转移, 表明pH为7.0是进一步实验的最佳条件。此外, 当溶液的pH从5.0增加到9.0时, 氧化还原峰电位呈负值变化, 说明质子参与了TBHQ的电化学氧化还原反应。得到了TBHQ的阳极峰电位与pH之间的线性关系, 线性回归方程为 $E_{pa} = 0.3652 - 0.0604\text{pH}$ ($R^2 = 0.971$)。

(2) TBHQ在不同电极的电化学响应。

通过循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)对比了TBHQ在不同修饰电极(GCE、ZIF-67/GCE和Co/NCNTs/GCE)上的电化学行为。图7a为TBHQ (0.10 mmol·L⁻¹)在pH 7.0条件下不同电极的CVs对

比。实验结果表明,在GCE电极具有一对氧化还原峰,分别位于0.259 V (E_{Ox})和-0.222 V (E_{Red}),潜在分离峰(ΔE_p)为481 mV。TBHQ的氧化峰电流和还原峰电流分别仅为1.13和-1.61 μA 。在ZIF-67/GCE电极, TBHQ的氧化峰电位和还原峰电位分别为0和-0.065 V。该电极上TBHQ的 ΔE_p 值降低到65 mV,氧化和还原峰值电流分别约为5.03和-6.72 μA ,高于GCE电极。相比之下Co/NCNTs/GCE电极显示出一对显著的氧化还原峰,阳极峰值电流与阴极峰值电流的比值几乎相等($I_{\text{pa}} : I_{\text{pc}} \approx 1 : 1$),表明TBHQ在Co/NCNTs/GCE电极上的反应发生了准可逆的氧化还原反应。Co/NCNTs/GCE电极($I_{\text{pa}} = 42.24 \mu\text{A}$)的阳极峰电流比GCE和ZIF-67/GCE高近37倍和6倍,表明Co/NCNTs/GCE电极对TBHQ具有更好的电催化活性。图7b显示了在磷酸盐缓冲液($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$)中,不同电极下的 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBHQ的DPVs。TBHQ在GCE、ZIF-67/GCE和Co/NCNTs/GCE电极上的氧化电流分别为~4.64、11.7和129.1 μA ,表明Co/NCNTs复合材料在促进分析物与电极之间的电子转移中发挥了关键作用。Co/NCNTs复合材料修饰GCE检测TBHQ的性能显著提升,可能归因于其独特的结构和组成特征。金属纳米粒子与碳纳米管之间的协同作用,被碳壳包裹的Co纳米粒子有利于加速电子转移。此外,具有高比表面积和良好电导率的NCNTs有利于增强电化学反应的电子输运,提高对TBHQ的电化学检测性能。

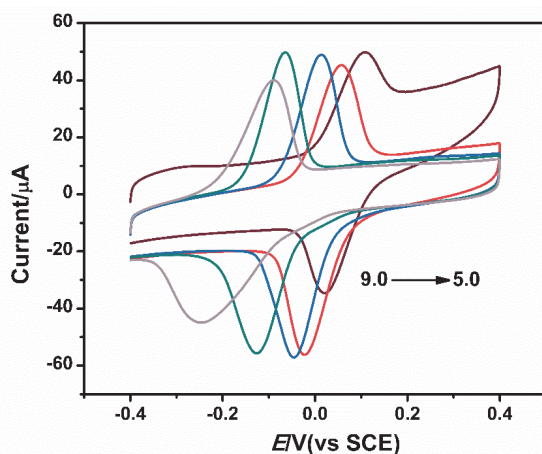


图6 Co/NCNTs/GCE在不同pH条件下的TBHQ ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的循环伏安图

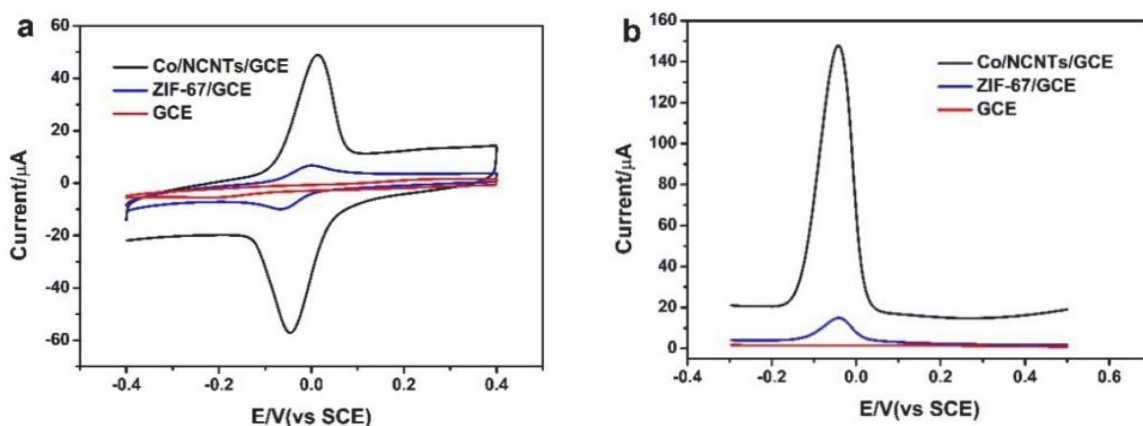


图7 (a) 不同电极条件下TBHQ ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的循环伏安图; (b) 不同电极条件下TBHQ的DPV

电子版为彩图

(3) Co/NCNTs/GCE电极上TBHQ的电化学行为分析。

为了研究TBHQ在Co/NCNTs/GCE条件下的电化学氧化还原机制,如图8a,我们考察了 0.1

mmol·L⁻¹ TBHQ在不同扫描速率下的CVs。氧化还原峰值电流与扫描速率平方根的线性关系如图8b所示。TBHQ的阳极和阴极峰值电流随20–300 mV·s⁻¹的扫描速率的平方根线性增加，方程为： $I_{pa} = 324.4 v^{1/2} - 32.29$ ($R^2 = 0.999$)和 $I_{pc} = -364.1v^{1/2} + 31.49$ ($R^2 = 0.999$)，表明TBHQ在此电极上的氧化还原反应是典型的扩散控制过程，且TBHQ在Co/NCNTs/GCE电极上存在准可逆过程。

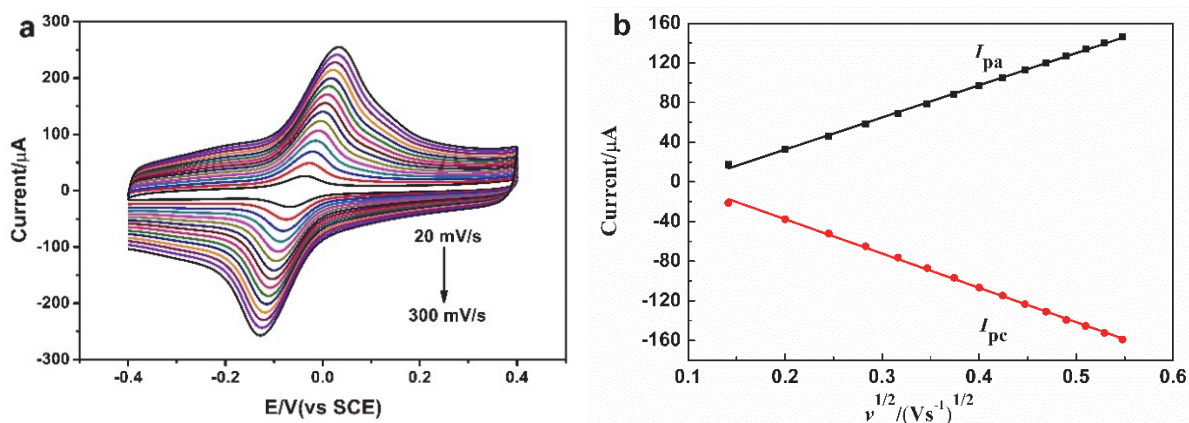


图8 (a) Co/NCNTs/GCE在不同扫速下的TBHQ的循环伏安图；
(b) Co/NCNTs/GCE上TBHQ的峰值电流(I_p)与扫描速率的关系图

(4) 不同电极的阻抗测定。

电化学阻抗谱(EIS)可用于分析不同电极(GCE、ZIF-67/GCE和Co/NCNTs/GCE)的氧化还原性能。电极界面电荷转移电阻(R_{ct})等于高频区半圆的直径。

如图9所示，GCE的 R_{ct} 值约为400 Ω 。当在GCE上修饰ZIF-67时，其 R_{ct} 值明显超过裸GCE，说明ZIF-67材料的导电性较差。与之形成鲜明对比的是，由于电导率的增强和快速的电子转移Co/NCNTs/GCE的阻抗图几乎是一条直线，表明Co/NCNTs复合材料是一种很有前途的电化学传感应用材料。

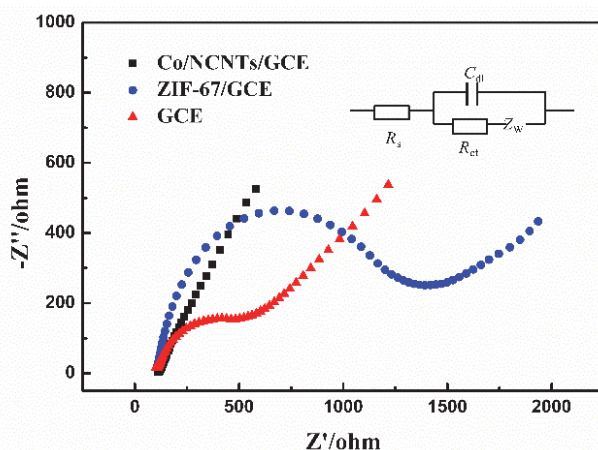


图9 含0.1 mol·L⁻¹氯化钾溶液的不同电极阻抗图

(5) TBHQ浓度定量检测。

采用DPV技术对TBHQ的高灵敏度进行定量检测。图10为TBHQ在Co/NCNTs/GCE上对不同浓度的0.05–80.00 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的DPV响应。TBHQ ($S/N = 3$ 的信号/噪声)的检测限(LOD)低至10 nmol·L⁻¹。

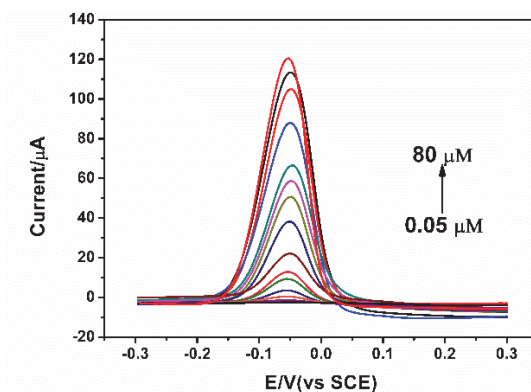


图10 pH = 7条件下Co/NCNTs/GCE电极检测TBHQ的DPV曲线

3 实验安排和教学建议

本综合实验定位于应用化学专业高年级本科生，教学形式安排为大三本科生“新材料制备、表征与应用”课程的实践周。实验分为研究背景与整体安排介绍、Co/NCNTs材料的设计与合成、Co/NCNTs形貌与结构表征、材料的电化学检测、数据处理与结果分析及实验报告撰写几方面开展，共18个学时，为期一周。

3.1 课前预习任务的发布

教师应在实验课一周前将预习任务发布给学生，预习任务包括电化学的基础知识、Co-MOFs材料的制备与衍生应用、管式炉的使用等。除此之外，要求学生独立完成预习报告，并在课前上交给教师，教师应评估学生的预习报告尤其是设计方案部分，讨论其在本实验室实验条件下的可行性，最后得到合理的实验方案。

3.2 课程中的实验安排

实验课时说明：第一步ZIF-67的制备，反应需要5学时，离心需要1学时；第二步Co/NCNTs的制备，煅烧需要5学时；第三步电化学检测，配制溶液和检测需要7学时，前两步反应时间也可预准备溶液；材料表征可与电化学检测同步进行。建议教学过程如表1所示。

表1 课程进程安排表

课程安排	完成内容	时间安排
1.前期准备	检索文献、设计方案	开课前一周
2.方案确定	完善修订实验方案	实验操作前
3.实验过程	3.1 合成ZIF-67	第一次实验课，6课时
	3.2 制备Co/NCNTs	第二次实验课，5课时
	3.3 材料表征	第三次实验课，3.5课时
	3.4 电化学测试	第三次实验课，3.5课时
4.提交报告	整理数据、分析结果，提交报告	课程结束后一周内

3.3 教学评价与教学效果反馈

教师针对学生预习实验报告的共性问题进行解答，引导学生下载、阅读更多与Co-MOFs材料有关的前沿文献，使学生对MOFs新材料相关知识的学习更加深入且能保持科研兴趣。对于学有余力的同学，可以推荐并指导其进行综述论文的撰写，进一步训练科研能力。教学评价分为以实验方案设计为主的预习报告的可行性、实验过程中基本操作仪器使用的规范性、表征结果和电化学测试结果分析的合理性、提交的实验报告的完整性几个方面，从态度、能力、素质三个维度进行评价。

通过观察学生实验操作与批阅实验报告,发现学生在理论知识、实验技能及思想境界方面得到了显著提升,为本科毕业设计及读研奠定了基础,主要体现在如下几方面:

- (1) 熟悉MOFs材料的相关概念、结构、性能及其形貌,掌握其制备方法,拓展知识储备。
- (2) 掌握Co/NCNTs制备中实验仪器的使用,包括离心机、真空干燥箱、管式炉等仪器的操作流程,在系统的科研训练中,锻炼了化学实验的基本技能,提高动手能力。
- (3) 熟悉XRD、SEM、TEM、电化学工作站等仪器的用途、原理及使用流程。
- (4) 学会文献检索及Origin软件数据处理与作图,了解科研报告撰写规范与要求。
- (5) 激发学生对科研的热情和对未知探索的好奇心,增强了学生科教兴国和学习强国的意识,在传授知识的同时,实现了课程思政。

4 结语

本综合性实验将前沿科学成果^[12]融入大学综合实验教学,以ZIF-67作为前驱体,还原气氛高温热解生成Co/NCNTs复合材料,并将其运用在检测叔丁基对苯二酚的电化学检测中。实验中对材料的形貌、组成和元素分布进行了表征,并考察了其修饰玻碳电极的检测性能,可作为一种高灵敏度的新型电化学检测传感器,用于检测食物油中叔丁基对苯二酚的含量。本实验中包含材料制备、结构表征、性能测试等流程,综合了学生所学习的无机化学、分析化学、物理化学等理论知识和操作技能,使学生得到综合性锻炼。同时,本实验将化学前沿新材料引入综合性实验教学,解决日常生活中的实际问题,既拓展了MOF材料的相关实验教学内容,又提升了学生的科研兴趣,有利于推进研究型教学模式的发展。

5 创新性与特色声明

(1) 将化学前沿新材料——MOF材料与电化学检测技术相结合,解决日常生活实际问题。培养学生善于使用新材料、新方法解决问题的创新思维和创新意识。

(2) 可拓展性良好,多种表征手段应用。采用SEM、TEM、XRD等技术进一步分析材料的结构和组成,加深学生对材料“构性”关系的理解。

参 考 文 献

- [1] Williams, G. M. *Eur. J. Cancer Prev.* **1994**, *3* (2), 89.
- [2] Zhao, P.; Hao, J. *Food Chem.* **2013**, *139* (1-4), 1001.
- [3] Han, F.; Wang, W. R.; Li, D. Y.; Xu, S. Y.; Su, Y.; Lin, L.; Lu, M. L.; Li, J. H.; Li, L. F. *Nucl. Sci. Tech.* **2023**, *34* (9), 25.
- [4] Hao, P. P.; Ni, J. R.; Sun, W. L.; Huang, W. *Food Chem.* **2007**, *105* (4), 1732.
- [5] Trinklein, T. J.; Warren, C. G.; Synovec, R. E. *Anal. Chem.* **2021**, *93* (24), 8526.
- [6] Rodila, R.; Quintana, J. B.; Basaglia, G.; Pietrogrande, M. C.; Cela, R. J. *Chromatogr. A* **2010**, *1217* (41), 6428.
- [7] 张珂, 屈小虎, 朱元军. *化工进展*, **2022**, *41* (10), 5465.
- [8] Lin, Q. P.; Bu, X. H.; Kong, A. G.; Mao, C. Y.; Zhao, X.; Bu, F.; Feng, P. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (6), 2235.
- [9] Zhu, R. M.; Ding, J. W.; Xu, Y. X.; Yang, J. P.; Xu, Q.; Pang, H. *Small* **2018**, *14* (50), 1803576.
- [10] Wang, Y.; Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Liu, C. S.; Pang, H. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6* (9), 2514.
- [11] 刘晨霞, 蔡跃进, 王钰, 范豪, 陈强. *无机化学学报*, **2017**, *33* (10), 1805.
- [12] 唐婧, 程馨, 崔雪, 朱艳丽, 范佳龙, 刘田娜, 郑胜彪. *分析实验室*, **2023**, *42* (1), 1.