

基于 Au@Co-MOF/GCE 传感器检测 阿魏酸的研究

刘兵

(商丘职业技术学院 食品工程学院, 商丘 476100)

摘要: 合成了钴金属有机骨架 (Cobalt metal organic skeleton, Co-MOF) 纳米材料并在此基础上负载金纳米粒子 (Gold nanomaterials, Au) 制备了一种新型的金@钴金属有机骨架 (Gold@Cobalt metal organic skeleton Nanocomposites, Au@Co-MOF) 纳米复合材料。以 Au@Co-MOF 为修饰材料, 采用玻碳电极 (Glassy carbon electrode, GCE) 为工作电极, 构建 Au@Co-MOF/GCE。通过对磷酸盐缓冲溶液 (Phosphate buffer solution, PBS) 和 Au@Co-MOF 的优化, 确定了 Au@Co-MOF/GCE 的最佳工作条件。研究发现, 阿魏酸浓度与其氧化峰电流分别在 $0.05 \sim 4 \mu\text{mol/L}$ 和 $4 \sim 450 \mu\text{mol/L}$ 范围内呈现线性关系, 检出限 ($S/N=3$) 为 $0.0089 \mu\text{mol/L}$, 明显优于其它传感器且 Au@Co-MOF/GCE 抗干扰能力、重复性和稳定性良好, 30 d 后其对阿魏酸的检测结果仍可达到最初的 95.04%, 连续 8 次检测结果的 RSD 为 3.05%。Au@Co-MOF/GCE 操作简单、检出限低、灵敏度高可用于阿魏酸的快速定量分析。

关键词: 阿魏酸; 金属有机骨架; 纳米材料; 传感器; 分析

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-2513 (2023) 03-0280-08

doi: 10.19804/j.issn1006-2513.2023.03.034

Determination of ferulic acid based on Au@Co-MOF/GCE sensor

LIU Bing

(College of Food Engineering, Shangqiu Polytechnic, Shangqiu 476100)

Abstract: Cobalt metal organic skeleton (Co-MOF) nanomaterials were synthesized and Gold nanomaterials (Au) were loaded on Co-MOF for preparing a new Au@Co-MOF nanocomposites. The Au@Co-MOF/GCE sensor was prepared using glassy carbon electrode (GCE) as working electrode and Au@Co-MOF as the modified material. The best working conditions of Au@Co-MOF/GCE was determined by optimizing phosphate buffer solution (PBS) and Au@Co-MOF. The results showed that there was a good linear relationship between ferulic acid concentration and oxidation peak current in the range of $0.05 \sim 4 \mu\text{mol/L}$ and $4 \sim 450 \mu\text{mol/L}$, respectively. The detection limit ($S/N=3$) was $0.0089 \mu\text{mol/L}$ and much better than other electrochemical sensors. Au@Co-MOF/GCE had good anti-interference ability, repeatability and stability. After 30 days, the detection result of ferulic acid could still reach the initial 95.04%, and RSD of 8 consecutive detection results was 3.05%. Au@Co-MOF/GCE had advantages of simple operation, low detection limit and high sensitivity, and could be used for rapid detecting of ferulic acid.

Key words: ferulic acid; metal organic framework; nanometer material; sensor; analysis

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 河南省科技攻关计划项目 (202102110058)。

作者简介: 刘兵 (1986-), 女, 讲师, 硕士, 研究方向: 化学检测。

阿魏酸是一种天然的酚类抗氧化剂, 常见于水稻、燕麦等植物组织^[1]。研究表明, 阿魏酸具有抗癌、抗菌、抗血栓等作用, 对人们的身体健康具有重要影响^[2-4]。因此研究一种方便、快捷的检测方法对阿魏酸进行快速分析对于食品质量安全与人们的健康具有重要意义。

目前关于阿魏酸的检测方法主要有高效液相色谱法 (High-performance liquid chromatography, HPLC)、紫外可见分光光度法、荧光法以及气相色谱法等^[5-7]。这些方法虽然具有检出限低、灵敏度高优点, 但设备体积庞大、操作复杂且成本高^[8], 因此不适合快速定量分析。电化学分析法由于具有设备体积小、方便携带且灵敏度高优点^[9-10], 在阿魏酸的快速定量分析方面具有较大的应用潜力。

金属有机骨架 (Metal-organic frameworks, MOFs), 作为一种新型的多孔隙固体纳米材料由于其具有高比表面积、孔隙大小可调节^[11]、热稳定性和化学稳定性好、孔道内外表面可修饰以及良好的催化活性等优良特性, 被广泛关注^[12], 常见的有 Cu-MOF、Zn-MOF、Co-MOF 等。与其它纳米材料相比 MOFs 虽然具有微观结构上的优势以及稳定性、光电催化性好等优点, 但其本身也存在着导电性相对较弱的弊端^[13], 因此往往需要在其孔道内外表面附着其它纳米粒子来提高其导电性。作为 MOFs 的一种 Co-MOF 不仅具有 MOFs 本身的优势而且还具有磁性纳米材料吸附性好、电催化活性强等优点^[14-17]。金纳米粒子 (gold nanoparticles, Au) 由于其具有导电性、稳定性好等优势, 被广泛关注且研究发现当 Au 的粒径小于 5 nm 时, 其导电性显著提高^[18-20]。因此, 本文利用 Co-MOF 和 Au 的优良特性, 制备 Co-MOF 并在其表面负载粒径小于 5 nm 的 Au 合成一种新型的 Au@Co-MOF 纳米复合材料并采用玻碳电极 (Glassy carbon electrode, GCE) 为工作电极构建电化学传感器对阿魏酸进行快速定量分析。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

六水合氯化钴 (分析纯): 国药集团化学试剂; 葡萄糖 (分析纯): 南昌市蓝翔化工有限公司;

2-氨基对苯二甲酸、N, N-二甲基甲酰胺 (分析纯): 无锡市亚泰联合化工有限公司; 亚铁氰化钾、铁氰化钾 (分析纯): 太原隆化实验仪器有限公司; 氯金酸 (分析纯): 上海瀚思化工有限公司; 抗坏血酸 (分析纯): 福晨 (天津) 化学试剂有限公司; 硼氢化钠、氯金酸钾 (分析纯): 天津市致远化学试剂有限公司; 小麦粉: 购于当地超市。

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; GB-100ML 型磁力搅拌水热合成反应釜: 荥阳市科瑞仪器厂; JEM-2100 透射电镜、JSM-7600F 场发射扫描电镜: 日本日立公司; F-009SD 超声波清洗机: 深圳市福洋科技集团有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 Au@Co-MOF 的制备

Co-MOF 制备: 称取 0.1086 g 的 2-氨基对苯二甲酸 ($\text{NH}_2\text{-BDC}$) 于 25 mL 锥形瓶中, 向其中加入 5.0 mL 的 N, N-二甲基甲酰胺, 然后向其中加入 170 μL 三乙胺超声分散 10 min 混合均匀, 标记为溶液 A。称取 0.2856 g 六水合氯化钴于 25 mL 锥形瓶中, 向其中加入 10.0 mL 的 N, N-二甲基甲酰胺超声分散 10 min 混合均匀, 标记为溶液 B。在磁力搅拌条件下, 将溶液 B 缓慢的加入到溶液 A 中并搅拌 30 min 混合均匀。随后将混合液转移至 100 mL 的水热合成反应釜中, 在磁力搅拌条件下于 115 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 h, 最后冷却至室温将产物分别用超纯水和无水乙醇洗涤 3 次后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空条件下干燥即得 Co-MOF, 备用^[21]。

Au@Co-MOF 的制备: 取 20.0 mg 制备好的 Co-MOF 于 50 mL 锥形瓶中, 然后加入 10 mL 超纯水超声分散 5 min 分散均匀, 然后再向其中加入 10.0 mg 的 KAuCl_4 磁力搅拌 5 h 使其完全混合均匀。在剧烈搅拌条件下加入 5.0 mL 新鲜配制浓度为 0.02 mol/L 的 NaBH_4 溶液并持续搅拌 30 min, 最后将黑色产物离心用超纯水、无水乙醇洗涤后 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥即得 Au@Co-MOF, 备用。

1.3.2 Au@Co-MOF/GCE 的制备

GCE 参照文献 [22-23] 的方法处理。用移

液枪准确吸取 6.0 μL 1.0 mg/mL 的 Au@Co-MOF 的分散液 (使用前超声分散 5 min 使其分散均匀) 均匀涂布在 GCE 表面, 然后置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 环境下让其自然干燥, 即得 Au@Co-MOF/GCE 备用。

1.4 样品处理

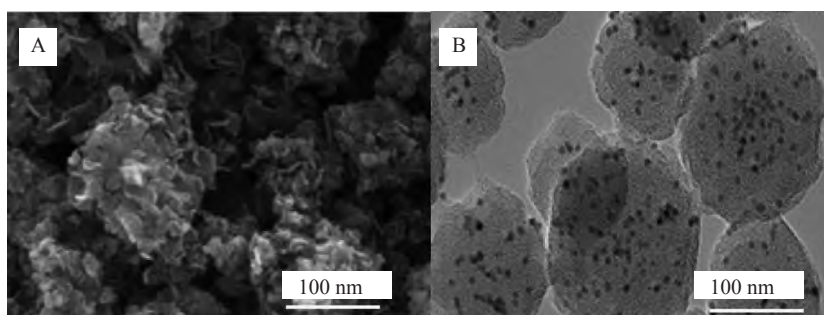
以小麦粉为实际样品进行检测分析, 取 2.0 g 小麦粉于 100 mL 锥形瓶中, 然后向其中加入 30 mL 硫酸 (0.1 mol/L), 用 30 mL 蒸馏水稀释后加热煮沸 45 min, 随后冷却至室温用布氏漏斗过滤, 将过滤液定容至 100 mL, 然后分别取 50 mL

的溶液配制 0.1 mol/L 的磷酸氢二钠和磷酸二氢钠并用酸度计调节至 pH 为 5.0, 即得待检样, 将待检样置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 环境中保存备用。

2 结果与分析

2.1 Co-MOF 和 Au@Co-MOF 形貌表征

分别采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 对制备好的 Co-MOF 和 Au@Co-MOF 进行表征, 结果如图 1 所示。



注: A: Co-MOF (100000 $\times$); B: Au@Co-MOF (100000 $\times$)

图 1 Co-MOF 的 SEM 图和 Au@Co-MOF 的 TEM

Figure 1 SEM image of Co-MOF and TEM image of Au@Co-MOF

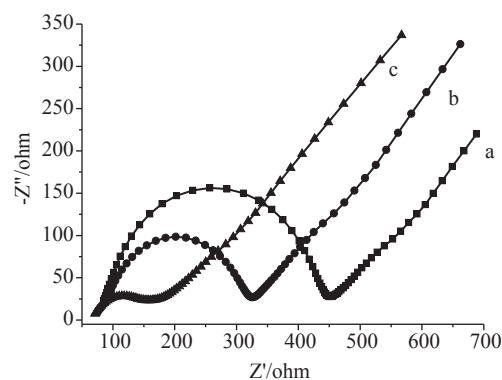
由图 1A 可知, 制备好的 Co-MOF 呈现蜂窝状且其粒径约为 130–150 nm, 这可以显著提高其表面积, 为反应物提供较多的反应界面。由图 1A 可知在 Co-MOF 的孔道及其表面均匀的附着 Au 且其粒径小于 5 nm, 这可以有效提高 Au@Co-MOF 的导电性, 提高传感器的灵敏度。

2.2 Co-MOF/GCE 和 Au@Co-MOF/GCE 的电化学表征

以 10 mmol/L 的铁氰化钾为电解质溶液分别对 GCE、Co-MOF/GCE 和 Au@Co-MOF/GCE 进行交流阻抗 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 表征, 结果如图 2 所示。

从图 2 可知, GCE 的阻抗为 365.15 Ω , Co-MOF/GCE 的阻抗为 239.36 Ω , Au@Co-MOF/GCE 的阻抗为 86.57 Ω 。与 GCE 和 Co-MOF/GCE 相比 Au@Co-MOF/GCE 的阻抗分别降低了 76.29% 和 33.45%。这说明 Au@Co-MOF 的引入可以有效降低电极表面的阻抗, 提高传感器的灵敏度, 增加电流响应, 同时也说明制备的新型

Au@Co-MOF 纳米复合材料能够满足试验预期。



a: GCE; b: Co-MOF/GCE; c: Au@Co-MOF/GCE

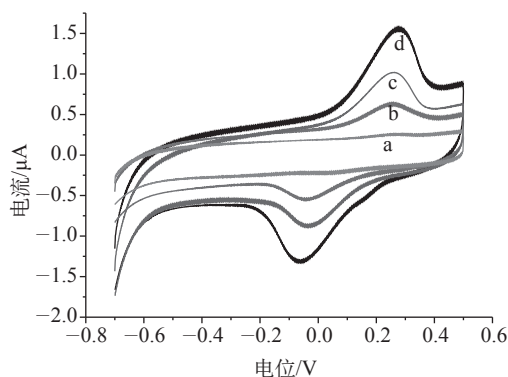
图 2 不同电极的 EIS 曲线图

Figure 2 EIS curve of different electrodes

2.3 阿魏酸在不同电极表面的电化学行为

以 pH 5.0 的 PBS 缓冲溶液为电解质溶液, 采用 GCE 分别对 0 $\mu\text{mol/L}$ 和 1.0 $\mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸进行循环伏安 (Cyclic Voltammetry, CV) 扫描, 采用 Co-MOF/GCE 和 Au@Co-MOF/GCE 对 1.0

$\mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸进行 CV 扫描对其电化学行为进行研究, 其结果如图 3 所示。



注: a: GCE ($0 \mu\text{mol/L}$); b: GCE ($1.0 \mu\text{mol/L}$); c: Co-MOF/GCE ($1.0 \mu\text{mol/L}$); d: Au@Co-MOF/GCE ($1.0 \mu\text{mol/L}$)

图 3 阿魏酸在不同电极上的电化学行为

Figure 3 Electrochemical behavior of ferulic acid on different electrodes

从图 3 可知, GCE 在 $0 \mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸中没有产生氧化峰电流, 当溶液中存在 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸时产生了明显的氧化峰电流其大小为 $0.2005 \mu\text{A}$, 同样可得 Co-MOF/GCE 在 $1.0 \mu\text{mol/L}$

的阿魏酸的氧化峰电流为 $0.3046 \mu\text{A}$ 与 GCE 相比氧化峰电流提高了 51.92% ; Au@Co-MOF/GCE 在 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸的氧化峰电流为 $0.6201 \mu\text{A}$ 与 GCE 和 Co-MOF/GCE 相比氧化峰电流分别提高了 209.27% 和 97.87% 。这是因为一方面 Co-MOF 具有良好的吸附特性和高孔隙率可以为阿魏酸在电极表面的电化学反应提供更多的反应位点, 另一方面 Au 纳米粒子具有良好的导电性, 可以有效地提高电极表面电子的转移速率。这说明 Au@Co-MOF 能够很好地降低电极表面的阻抗, 提高传感器的灵敏度。

2.4 pH 和 Au@Co-MOF/GCE 对传感器的影响

分别以 pH 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5 和 7.0 的 PBS 缓冲液为电解质溶液, 采用 Au@Co-MOF/GCE 对 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸进行 CV 扫描来研究 PBS 缓冲液对阿魏酸电化学反应的影响。分别采用 3、4、5、6、7 和 $8 \mu\text{L}$ 浓度为 1.0 mg/mL 的 Au@Co-MOF 制备 Au@Co-MOF/GCE, 然后采用制备好的 Au@Co-MOF/GCE 分别对 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸进行 CV 扫描来研究 Au@Co-MOF 对传感器的影响。结果如图 4 所示。

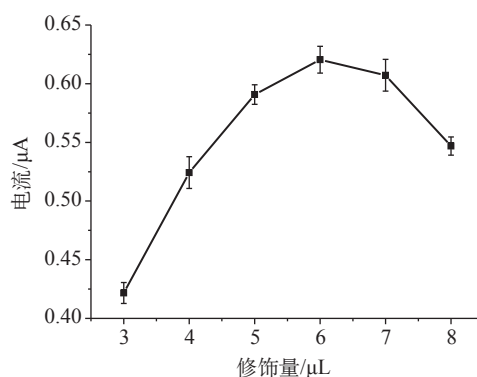
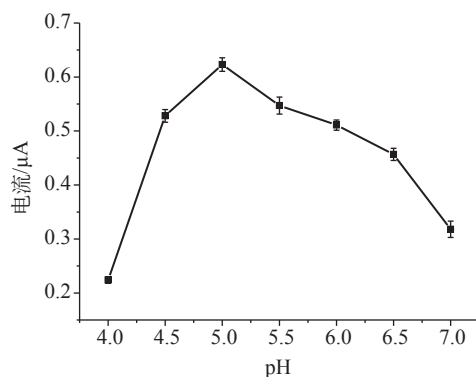


图 4 pH 和修饰量对 Au@Co-MOF/GCE 的影响

Figure 4 Effect of pH and amount of modification on Au@Co-MOF/GCE

从图 4 分析可知, 缓冲溶液 pH 和 Au@Co-MOF 的修饰量对阿魏酸在 Au@Co-MOF/GCE 表面的电化学反应均有较大影响, 随着 pH 和 Au@Co-MOF 修饰量的增加均呈现先增大后减小的趋势, 且当缓冲液 pH 为 5.0 修饰量为 $6 \mu\text{L}$ 时氧化峰电流最大。这是因为当溶液 pH 为 5.0 时, 反应体系中转移电子数和质子数相等, 有利于电化学反应的进行, 故当 PBS pH 为 5.0 时阿魏酸的氧

化峰电流最大; 另一方面 Au@Co-MOF 虽然能够有效提高传感器的灵敏度, 但当其修饰量过多时会导致涂层较厚, 增加电极表面阻抗且在反应体系中容易脱落^[24]。因此综上所述 PBS pH 选取 5.0, Au@Co-MOF 修饰量选取 $6 \mu\text{L}$ 。

2.5 扫描速率对传感器的影响

在最佳试验条件下分别将扫描速率设置为 25、50、100、150、200 和 250 mV/s , 然后分别

对 1.0 $\mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸进行 CV 扫描来研究扫描速率对阿魏酸在 Au@Co-MOF/GCE 表面发生的

电化学反应的影响, 其结果如图 5 所示。

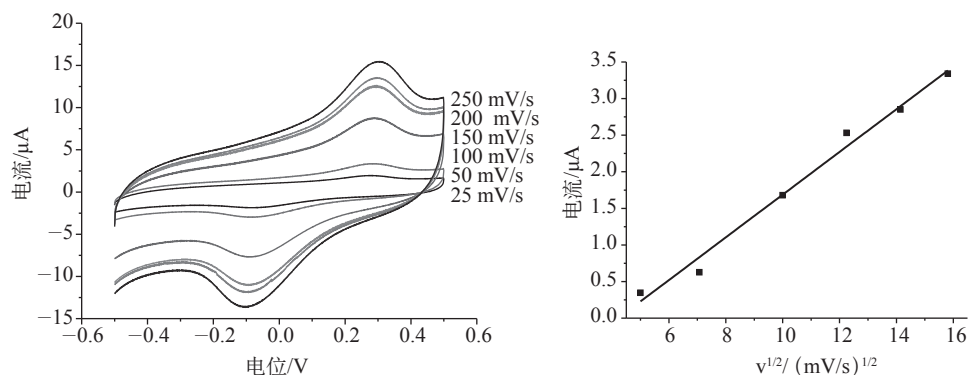


图 5 不同扫描速率对阿魏酸电化学反应的影响

Figure 5 Effect of different scanning rates on electrochemical reaction of ferulic acid

从图 5 可知, 随着反应速率的增加, 阿魏酸在 Au@Co-MOF/GCE 表面的氧化峰电流 I_p 逐渐增加且研究发现 I_p 与扫描速率 v 的平方根成正比, $I_p = 0.2917v^{1/2} - 1.2303$, $R^2 = 0.984$ 。这说明阿魏酸在电极表面的电化学反应是受扩散过程控制

的, 这与文献 [25] 报道一致。

2.6 标准曲线绘制

在最佳试验条件下对 0.05 ~ 500 $\mu\text{mol/L}$ 的阿魏酸进行 CV 扫描, 记录不同浓度下的氧化峰电流并绘制标准曲线, 其结果如图 6 所示。

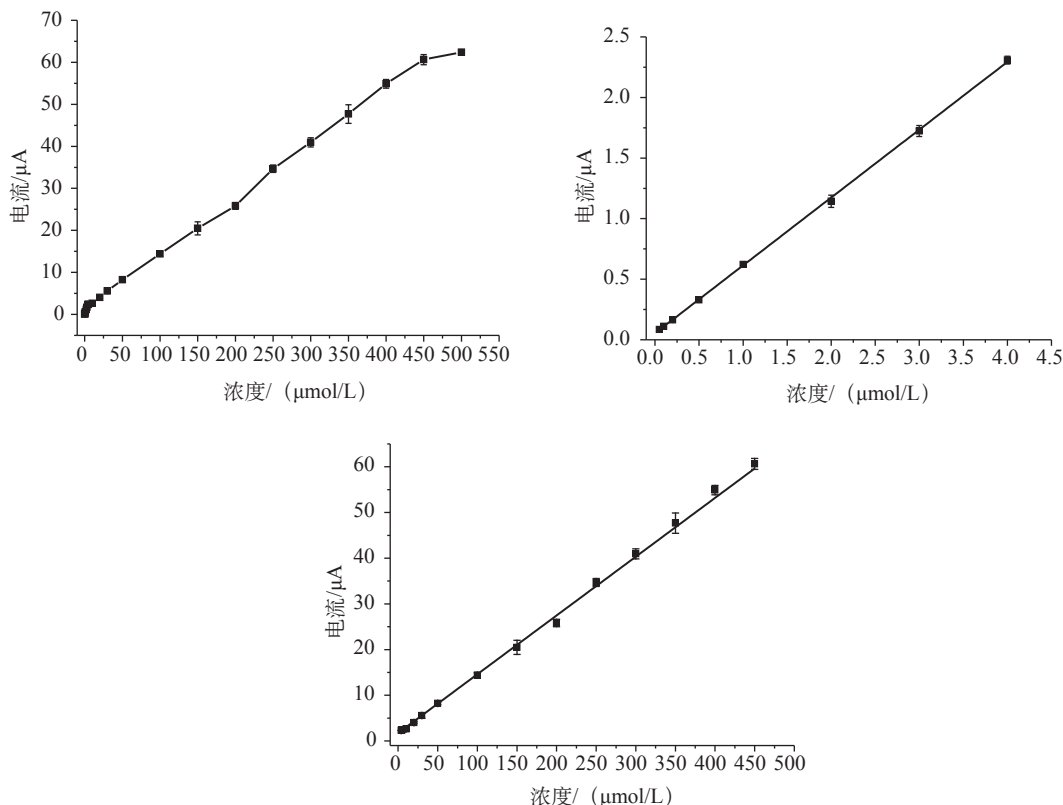


图 6 阿魏酸浓度与峰电流间的关系曲线

Figure 6 Relation curve between ferulic acid concentration and peak current

从图 6 分析可知,阿魏酸浓度与其氧化峰电 流 分 别 在 0.05 ~ 4 μmol/L 和 4 ~ 450 μmol/L 范 围 内 呈 现 良 好 的 线 性 关 系,线 性 方 程 分 别 为 $Y=0.56X+0.054$, $R^2=0.9997$ 和 $Y=0.1287X+1.7254$,

$R^2=0.9922$ (Y 代表氧化峰电流;X 代表阿魏酸 浓 度),检 出 限 ($S/N=3$) 为 0.0089μmol/L,线 性 范 围 较 宽,明 显 优 于 其 它 同 类 型 的 电 化 学 传 感 器 (见 表 1)。

表 1 不同传感器的检出限和线性范围
Table 1 Detection limit and linear range of different sensors

传感器	线性范围 / (μmol/L)	检出限 / (μmol/L)	来源
Au@Cu ₂ O Core-shell nanomaterials and graphene modified glassy carbon electrode (Au@Cu ₂ O /Gr/GCE)	2.5 ~ 150	1.2	[26]
polypyrrole-multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon (PPy-MWCNTs/GCE)	3.32 ~ 25.9	1.17	[27]
TiO ₂ nanoparticles-decorated, chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode (GO/TiO ₂ -GCE)	0.1 ~ 1 1 ~ 300	0.01	[28]
droplet-based electrochemical sensor (EC)	25.7-515	24	[29]
poly (diallyldimethylammoniumchloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode (PDDA-G/GCE)	0.0895-52.9	0.0442	[30]
Au@Co-MOF/GCE	0.05 ~ 4 4 ~ 450	0.0089	本文

2.7 实际样品检测

在最佳试验条件下对处理好的待检样液中的阿魏酸进行检测分析并与 HPLC 法进行比较,其结果如表 2 所示。

表 2 实际样品检测结果
Table 2 Sample test results

方法	检测浓度 / μmol/L	平均浓度 / μmol/L	相对标准偏差 / RSD
Au@Co-MOF/GCE	2.3821	2.3442	1.82%
	2.2981		
	2.3524		
	2.3212		
HPLC	2.3019	2.3252	1.10%
	2.3524		

从表 2 可知,HPLC 对实际样液检测结果为 2.3252 /μmol/L,采用 Au@Co-MOF/GCE 对实际样液检测结果为 2.3442 /μmol/L 且相对标准偏差 RSD 为 1.82%,与 HPLC 的检测结果相比偏差仅为 0.82%,可信度较高。

2.8 抗干扰特性研究

由于在阿魏酸存在的物质体系中还会伴无

机盐离子、葡萄糖以及氨基酸类物质存在,因此在 1.0 μmol/L 的阿魏酸分别加入 25 倍的 Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、葡萄糖、抗坏血酸、丙氨酸和色氨酸,然后对其进行 CV 扫描对 Au@Co-MOF/GCE 的抗干扰能力进行研究,其结果如图 7A 所示;将制备好的 Au@Co-MOF/GCE 置于 4℃ 环境中保存,每隔 5 天对 1.0 μmol/L 的阿魏酸进行 CV 扫描,记录氧化峰电流对其稳定性进行研究,其结果如图 7B 所示;采用制备好的 Au@Co-MOF/GCE 对 1.0 μmol/L 的阿魏酸连续 CV 扫描 8 次,对其重复性进行研究,其结果如表 3 所示。

从图 7A 可知,当加入干扰物质后和对照组相比,Au@Co-MOF/GCE 对 1.0 μmol/L 的阿魏酸测得的氧化峰电流在 95.76% ~ 104.73% 之间,偏差均在 ±5% 内 [24],这说明 Au@Co-MOF/GCE 对常见的干扰物有良好的抗干扰能力。从图 7B 可知,当 Au@Co-MOF/GCE 被保存 30 d 后其对 1.0 μmol/L 的阿魏酸的检测结果仍可达到最初检测效果的 95.04%,40 d 后依然可达到最初的 93.73%,说明 Au@Co-MOF/GCE 的稳定性较好。从表 3 可知,Au@Co-MOF/GCE 连续 8 次对 1.0 μmol/L 的阿魏酸扫描测得的氧化峰电流的 RSD 为 3.05%,

这说明 Au@Co-MOF/GCE 的重复性较好。

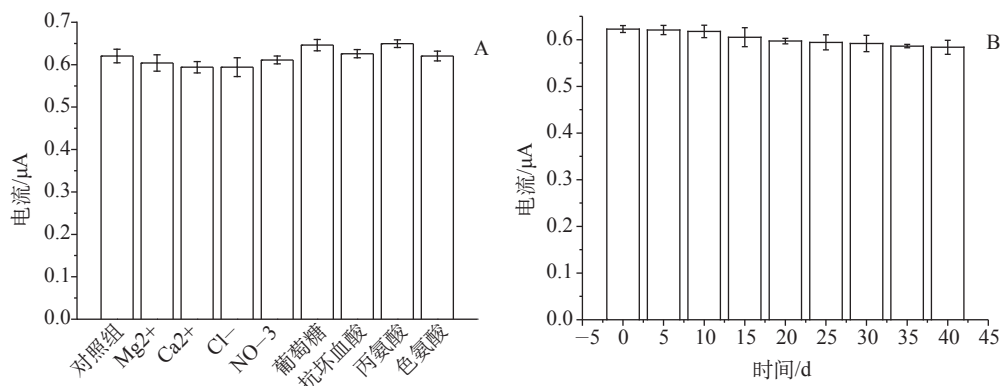


图 7 干扰物和保存时间对 Au@Co-MOF/GCE 的影响
Figure 7 Effect of interferer and storage time on Au@Co-MOF/GCE

表 3 连续 8 次扫描结果
Table 3 The results of 8 consecutive scans

次数	1	2	3	4	5	6	7	8
电流/μA	0.628	0.6312	0.6018	0.6471	0.601	0.5899	0.612	0.619
相对标准偏差 / (RSD)	3.05%							

3 结果与讨论

合成了新型的 Au@Co-MOF 纳米复合材料, Au 的引入可有效改善 Co-MOF 的导电性, 制备的 Au@Co-MOF 同时兼备 Au 和 Co-MOF 的优良特性。Au@Co-MOF/GCE 对阿魏酸的检测具有较宽的线性范围、较低的检出限且稳定性、重复性和抗干扰能力较好。与其它同类型的电化学传感器相比, Au@Co-MOF/GCE 具有明显的优势且其对实际样品的检测结果与 HPLC 一致, 实用性较强, 为阿魏酸的快速定量分析提供了一种新的方案。

参考文献:

- [1] Wang Y, Wang Y Z, Liu H L. A novel fluorescence and SPE adsorption nanomaterials of molecularly imprinted polymers based on quantum dot-grafted covalent organic frameworks for the high selectivity and sensitivity detection of ferulic acid [J]. *Nanomaterials*; Basel, Switzerland, 2019, 9 (2): 305.
- [2] Sheng Y X, Li L, Wang Q, et al. Simultaneous determination of Gallic acid, albiflorin, paeoniflorin, ferulic acid and benzoic acid in Si-Wu Decoction by high-performance liquid chromatography DAD method [J]. *Journal of Pharmaceutical*

and Biomedical Analysis, 2005, 37 (4): 805-810.

- [3] Yin Z N, Wu W J, Sun C Z, et al. Antioxidant and anti-inflammatory capacity of ferulic acid released from wheat bran by solid-state fermentation of *Aspergillus niger* [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*; BES, 2019, 32 (1): 11-21.
- [4] Vilian A T E, Chen S M. Preparation of carbon nanotubes decorated with manganese dioxide nanoparticles for electrochemical determination of ferulic acid [J]. *Microchimica Acta*, 2015, 182 (5-6): 1103-1111.
- [5] Fu Z F, Li G K, Hu Y F. Chemiluminescence of nitrogen-rich quantum dots in diperiodatoargentate (III) solution and its application in ferulic acid analysis [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408 (30): 8813-8820.
- [6] Erady V, Mascarenhas R J, Satpati A K, et al. Sensitive detection of Ferulic acid using multi-walled carbon nanotube decorated with silver nano-particles modified carbon paste electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 806: 22-31.
- [7] Zabihpour T, Shahidi S, Karimi-Maleh H, et al. An ultrasensitive electroanalytical sensor based on MgO/SWCNTs-1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide paste electrode for the determination of ferulic acid in the presence sulfite in food samples [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 154: 104572.
- [8] Martí R, Valcárcel M, Herrero-Martínez J M, et al. Simultaneous determination of main phenolic acids and flavonoids in tomato by micellar electrokinetic capillary electrophoresis [J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 439-446.

- [9] Bounegru A V, Apetrei C. Development of a novel electrochemical biosensor based on carbon nanofibers-gold nanoparticles-tyrosinase for the detection of ferulic acid in cosmetics [J]. *Sensors*: Basel, Switzerland, 2020, 20 (23): 6724.
- [10] Buffon E, Stradiotto N R. A molecularly imprinted polymer on reduced graphene oxide-gold nanoparticles modified screen-printed electrode for selective determination of ferulic acid in orange peels [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 167: 106339.
- [11] 张坤蕾. 金属-有机骨架材料及NiS纳米材料的制备及其在电化学传感器中的应用 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2017.
- [12] Xu Y X, Li Q, Xue H G, et al. Metal-organic frameworks for direct electrochemical applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 376: 292-318.
- [13] Xiao X, Zou L L, Pang H, et al. Synthesis of micro/nanoscaled metal-organic frameworks and their direct electrochemical applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49 (1): 301-331.
- [14] 何娟. 基于金属有机骨架纳米材料的电化学传感器 [D]. 南昌: 江西师范大学, 2016.
- [15] Li Y, Xie M W, Zhang X P, et al. Co-MOF nanosheet array: A high-performance electrochemical sensor for non-enzymatic glucose detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 278: 126-132.
- [16] Shu Y, Su T, Lu Q, et al. Highly stretchable wearable electrochemical sensor based on Ni-co MOF nanosheet-decorated Ag/rGO/PU fiber for continuous sweat glucose detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93 (48): 16222-16230.
- [17] Lei H, Zhu H, Sun S H et al. Synergistic integration of Au nanoparticles, Co-MOF and MWCNT as biosensors for sensitive detection of low-concentration nitrite [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 365: 137375.
- [18] Turba T, Norton M G, Niraula I, et al. Ripening of nanowire-supported gold nanoparticles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 11 (8): 2137-2143.
- [19] Maduraiveeran G, Sasidharan M, Gamesan V, et al. Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 103: 113-129.
- [20] Zeng X P, Zhang Y Z, Du X L, et al. A highly sensitive glucose sensor based on a gold nanoparticles/polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite modified glassy carbon electrode [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42 (14): 11944-11953.
- [21] He B S, Yan X H. Ultrasensitive electrochemical aptasensor based on CoSe₂/AuNRs and 3D structured DNA-PtNi@Co-MOF networks for the detection of Zearalenone [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 306: 127558.
- [22] Xia Z, . Electrochemical determination of ferulic acid in *Pinellia ternata* based on GOs/MWCNTs nanocomposite modified electrode [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020: 559-566.
- [23] Karimi-Maleh H, Farahmandfar R, Hosseinpour R, et al. Determination of ferulic acid in the presence of butylated hydroxytoluene as two phenolic antioxidants using a highly conductive food nanostructure electrochemical sensor [J]. *Chemical Papers*, 2019, 73 (10): 2441-2447.
- [24] Ebrahimi P, Shahidi S A, Bijad M. A rapid voltammetric strategy for determination of ferulic acid using electrochemical nanostructure tool in food samples [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14 (6): 3389-3396.
- [25] Saranya S, Deepa P N. Evolution of novel rGO/ZrHCF composite and utility in electrocatalysis towards nanomolar detection of sodium nitrite and ferulic acid [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31 (21): 18923-18936.
- [26] 朱丽云, 黄连英, 罗敏怡, 等. 阿魏酸在Au@Cu₂O/石墨烯修饰电极上的电化学反应及测定 [J]. *广西科技大学学报*, 2022, 33 (1): 33-38, 45.
- [27] Abdel-Hamid R, Newair E F. Voltammetric determination of ferulic acid using polypyrrole-multiwalled carbon nanotubes modified electrode with sample application [J]. *Nanomaterials*: Basel, Switzerland, 2015, 5 (4): 1704-1715.
- [28] Bharathi T D, Prem Anandh S, Rangarajan M. Differential pulse voltammetric detection of ferulic acid using RGO-TiO₂ electrodes [C] //2018 15th IEEE India Council International Conference. Coimbatore, India. IEEE, : 1-6.
- [29] Yao Y, Zhang C S. A novel one-step fabricated, droplet-based electrochemical sensor for facile biochemical assays [J]. *Sensors*: Basel, Switzerland, 2016, 16 (8): 1231.
- [30] Liu L J, Gao X, Zhang P, et al. Ultrasensitive detection of ferulic acid using poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-based electrochemical sensor [J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2014, 2014: 424790.