

doi: 10.12452/j.fxcxb.26061503

机器学习辅助CuCo-LDH纳米酶传感阵列用于化妆品中苯二酚同分异构体的快速区分与检测

吴家宽, 廖素宣, 亚楠, 张海琳, 李梅*

(广西医科大学 药学院, 广西 南宁 530021)

摘要: 苯二酚类物质广泛应用于染料、化妆品及食品抗氧化剂等领域, 但其具有高毒性、潜在致癌性和难降解性。实现该类物质的快速、便捷检测对环境监测、食品安全及化妆品质量监管具有重要意义。然而, 传统检测技术通常存在仪器昂贵、前处理复杂及检测周期长等不足。针对上述问题, 本研究基于铜钴层状双氢氧化物 (CuCo-LDH) 纳米片的多重酶促活性 (类过氧化物酶 (POD)、类氧化酶 (OXD) 和类漆酶 (LAC)), 构建了一种用于快速区分和检测三种苯二酚同分异构体的三通道比色传感阵列。该阵列的检测原理为: 在POD和OXD通道中, CuCo-LDH可分别催化氧化2, 2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸) (ABTS) 和3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺 (TMB), 生成绿色的oxABTS和蓝色的oxTMB; 加入苯二酚后, 它们可凭借自身的还原能力使上述氧化产物发生不同程度的褪色。在LAC通道中, CuCo-LDH可催化苯二酚氧化为醌类化合物, 并进一步与4-氨基安替比林 (4-AP) 偶联生成橙色的醌亚胺类染料。由于不同苯二酚同分异构体的还原能力及偶联反应活性存在显著差异, 导致各通道的比色信号响应各不相同, 从而为不同目标物生成特异性的响应“指纹”。结合机器学习中的线性判别分析算法, 该传感阵列不仅能在3~100 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内实现邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚的精准区分, 还能准确识别单一异构体的不同浓度梯度以及复杂比例的三元混合物。进一步以377美白精华、染发膏及熊果苷乳膏等实际样本进行验证, 结果表明该阵列具有良好的实际应用潜力。本研究不仅为苯二酚同分异构体的即时检测提供了新策略, 也为化妆品质量监控及相关安全检测提供了有益参考。

关键词: 纳米酶; 比色传感阵列; 苯二酚同分异构体; 机器学习; 即时检测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-14

Machine Learning-assisted CuCo-LDH Nanozyme Sensor Array for the Rapid Differentiation and Detection of Benzenediol Isomers in Cosmetics

WU Jia-kuan, LIAO Su-xuan, YA Nan, ZHANG Hai-lin, LI Mei*

(School of Pharmacy, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China)

Abstract: Benzenediols are widely utilized in fields such as dyes, cosmetics, and food antioxidants. However, they exhibit high toxicity, potential carcinogenicity, and poor biodegradability. Achieving the rapid and convenient detection of these substances is of great significance for environmental monitoring, food safety, and cosmetic quality regulation. Nevertheless, conventional detection techniques frequently suffer from drawbacks including expensive instrumentation, complex sample pre-treatment, and time-consuming processes. To address these issues, this study constructed a three-channel colorimetric sensor array for the rapid differentiation and detection of three benzenediol isomers, based on the multiple enzyme-mimicking activities (peroxidase (POD)-like, oxidase (OXD)-like, and laccase (LAC)-like) of copper-cobalt layered double hydroxide (CuCo-LDH) nanosheets. The detection principle of the array is as follows: in the POD and OXD channels, CuCo-LDH catalyzes the oxidation of 2, 2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) and 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine (TMB) to generate green oxABTS and blue oxTMB, respectively. Upon the addition of benzenediols, these oxidation

收稿日期: 2026-06-15; 修回日期: 2026-07-22

基金项目: 广西科技计划项目 (guikeAD23026060); 广西自然科学基金项目 (2023GXNSFBA026261)

* 通讯作者: 李梅, 博士, 副教授, 研究方向: 纳米酶、SERS传感分析, E-mail: gxlimei@126.com

网络首发日期: XXXX-XX-XX

products undergo varying degrees of fading due to the intrinsic reducing capabilities of the isomers. In the LAC channel, CuCo-LDH catalyzes the oxidation of benzenediols into quinone compounds, which subsequently couple with 4-aminoantipyrine (4-AP) to yield orange quinone-imine dyes. Because of the significant differences in reducing power and coupling reaction activities among the benzenediol isomers, the colorimetric signal responses across the channels vary distinctly, thereby generating target-specific response "fingerprints". Coupled with the linear discriminant analysis (LDA) machine learning algorithm, the sensor array can not only accurately differentiate catechol, resorcinol, and hydroquinone within the concentration range of 3 - 100 $\mu\text{mol/L}$, but also precisely identify different concentration gradients of single isomers and ternary mixtures with complex ratios. The array was further validated using real samples, including "377" whitening essence, hair dye, and arbutin cream, with results demonstrating its excellent practical application potential. Overall, this study provides a novel strategy for the point-of-care testing of benzenediol isomers and offers a valuable reference for cosmetic quality monitoring and related safety assessments.

Key words: nanozyme; colorimetric sensing array; dihydroxybenzene isomers; machine learning; point-of-care testing

苯二酚类物质 (DHB) 是一类具有芳香环结构的二元酚类化合物, 主要包括邻苯二酚 (o-DHB)、间苯二酚 (m-DHB) 和对苯二酚 (p-DHB) 三种同分异构体。这三种异构体分子结构相似, 但物理化学性质与生物毒性存在显著差异。作为重要的有机化工原料与中间体, 苯二酚广泛应用于染料、橡胶防老剂、医药合成以及食品抗氧化剂及化妆品美白成分等领域^[1-3], 同时也是环境水体、食物基质及生物样本中常见的酚类污染物。该类物质具有高毒性、潜在致癌性和难降解性, 过量接触或摄入不仅会引起头痛、心动过速和促进癌症发展^[4-5], 还会对人体皮肤、呼吸道、肝脏及肾脏等器官造成严重损伤^[6], 同时表现出一定的内分泌干扰作用与遗传毒性^[7-8], 对生态环境安全和人体健康构成威胁。因此, 建立高效、准确、快速的苯二酚异构体检测方法, 对于环境监测、食品安全控制、化妆品质量监管以及工业生产风险评估具有十分重要的现实意义。目前, 针对苯二酚类物质的常规检测方法主要包括高效液相色谱法^[9]、气相色谱-质谱联用法^[10-11]、电化学传感法^[12-14]、荧光光谱法^[15-16]及分光光度法^[17-20]等。

尽管上述传统检测技术具备灵敏度高、准确性好的优点, 但普遍存在仪器设备昂贵、样品前处理复杂和检测周期长等不足, 极大地限制了这些方法在酚类污染物快速筛查及现场即时检测中的应用。因此, 迫切需要开发一种高效、低成本且操作简便的苯二酚同分异构体检测新策略。构建先进传感平台的先决条件在于合理设计并合成性能稳健的催化材料。纳米酶作为一类具有内在模拟酶催化特性的纳米材料, 因其催化稳定性高、制备成本低和易于储存等优势而引起了广泛关注^[21]。借助高性能多重活性纳米酶构建比色传感阵列, 可将多种分析物引发的交叉反应转化为特异性的光学响应信号^[22], 再结合线性判别分析 (LDA) 等机器学习算法对信号模式进行降维处理, 即可实现复杂结构类似物的快速、高通量识别与区分^[22-24]。例如, 已有研究利用目标物的强还原性抑制 CeVO_4 纳米酶催化氧化 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺 (TMB) 的显色反应, 实现了特定苯二酚同分异构体间的区分^[3]; Liu 等则利用 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 纳米酶的一类氧化酶和类过氧化物酶双重活性构建了双通道比色阵列, 实现了邻苯二酚与对苯二酚的定性识别^[25]。然而, 现有方法多局限于对单组分或少数组分苯二酚的区分, 面对结构高度相似的多组分苯二酚混合物体系时, 其交叉识别能力仍具有挑战性。

基于上述背景, 本研究采用水热法合成了一种具有多重模拟酶活性的铜钴层状双氢氧化物 (CuCo-LDH) 纳米片 (图 1A)。基于该纳米酶优异的类过氧化物酶 (POD)、类氧化酶 (OXD) 和类漆酶 (LAC) 活性, 本文巧妙设计并构建了一种新型三通道比色传感阵列。利用不同苯二酚同分异构体在还原能力及氧化偶联反应活性上的差异, 该阵列能够产生特征性的多维比色信号“指纹” (图 1B、C)。结合 LDA 算法, 该传感器不仅能实现单组分同分异构体的高效区分与定量, 还成功实现了多组分复杂混合物的精准识别。进一步以 377 美白精华、染发膏和熊果苷乳膏作为实际复杂基质样本, 验证了该传感平台在抗干扰能力及真实样品检测中的实际应用潜力, 为酚类污染物的即时检测与质量监控提供了新的解决方案。

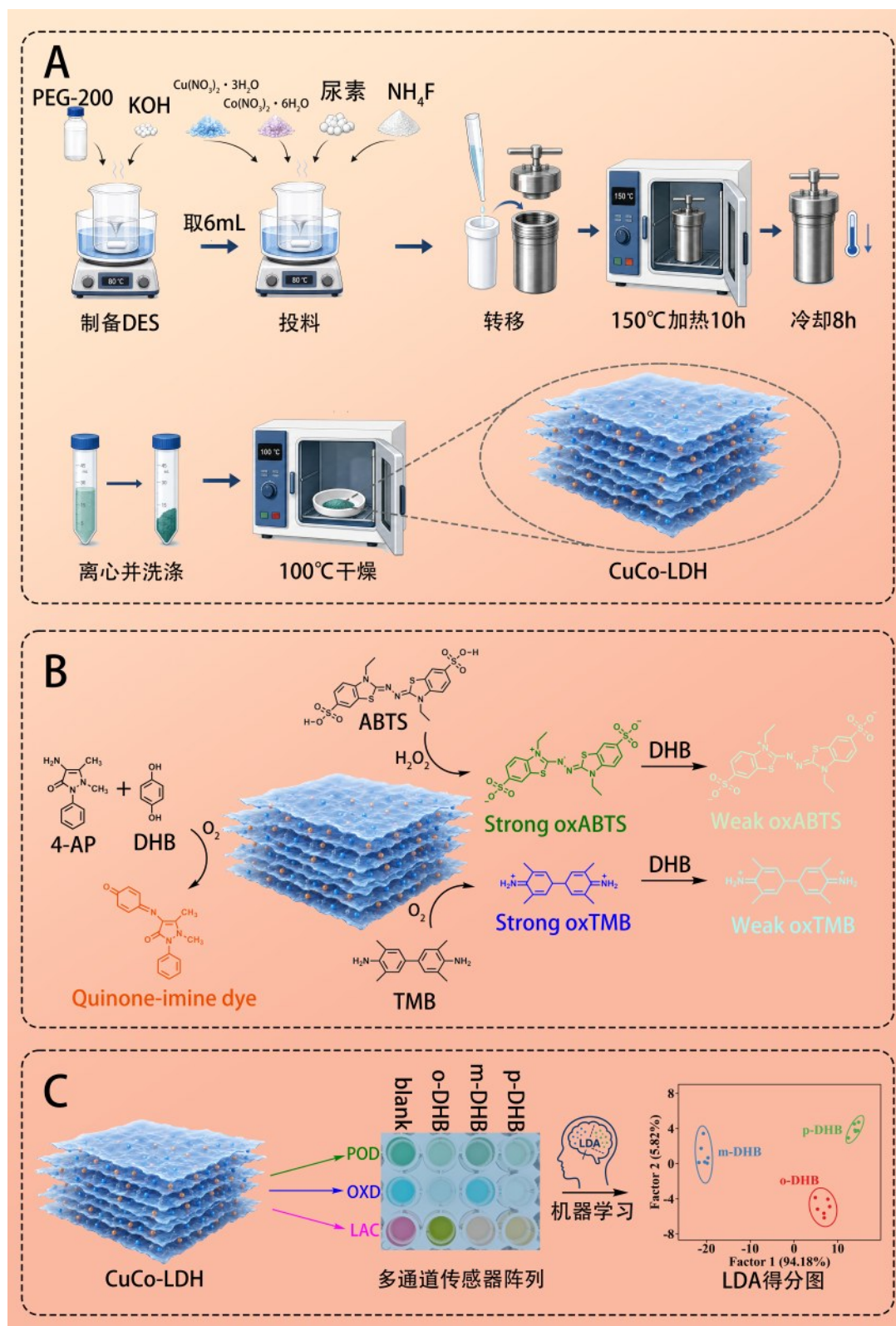


图1 CuCo-LDH的合成示意图 (A)，检测苯二酚同分异构体的原理 (B)，基于CuCo-LDH构建的三通道传感器阵列用于识别苯二酚同分异构体 (C)

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of CuCo-LDH (A), the principle for the detection of dihydroxybenzene isomers (B), and the CuCo-LDH-based three-channel sensor array for the discrimination of dihydroxybenzene isomers (C)

1 实验部分

1.1 材料与方法

1.1.1 实验仪器 Integral 10型纯水/超纯水一体化系统 (Merck Millipore); DF-101S型数显恒温水浴

锅(上海力辰邦西仪器科技有限公司);电子天平;台式高速冷冻离心机H2050R(湖南湘仪实验室开发有限公司);傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, PerkinElmer);扫描电子显微镜(SEM, 卡尔·蔡司股份公司);X射线光电子能谱(XPS, 赛默飞世尔科技公司);Cary 3500型紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 安捷伦科技有限公司);Synergy H1多功能酶标仪(安捷伦科技有限公司);XK96-A快速混匀器(江苏新康医疗器械有限公司);10HB电热恒温干燥箱(绍兴市苏珀仪器有限公司)。

1.1.2 实验试剂 2, 2'-联氨基-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS, 99%, 上海跃腾生物技术有限公司);3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺(TMB)、4-氨基安替比林(4-AP)、乙醇、2, 4-二氯苯酚(2, 4-DP)、氢氧化钾(KOH)、聚乙二醇-200(PEG-200)、醋酸钠、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素、氟化铵(NH_4F)、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚(均为99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司);醋酸(分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司);30%过氧化氢(分析纯, 成都市科龙化工试剂厂);三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%, 上海麦克林生化有限公司);2-(N-吗啉)乙磺酸(MES, 99%, 合肥博美生物科技有限责任公司);溴化钾(KBr, 光谱纯, 天津市大茂化学试剂厂);染发膏(肇庆市凯捷科技有限公司);熊果苷软膏(广州市白云区伊采化妆品厂);377美白淡斑精华液(广州肌肤未来化妆品科技有限公司)。

1.2 CuCo-LDH纳米酶的制备

取44 g PEG-200和0.28 g KOH, 在80 °C下搅拌至完全溶解, 制得深共熔溶剂(DES);精密量取6 mL上述DES溶剂, 依次加入0.12 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.146 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.078 g的尿素和0.011 g的 NH_4F , 持续搅拌上述混合物直到变成透明溶液为止。将所得溶液转移入反应釜内胆, 在150 °C的烘箱中加热10 h, 在自然冷却8 h后进行离心收集固体产物, 用去离子水和乙醇交替清洗产物, 各洗2次(末次为乙醇洗涤), 将样品放置100 °C烘箱中干燥, 即得CuCo-LDH纳米材料。

1.3 多重类酶活性的评估

为了评估CuCo-LDH的类过氧化物酶(POD)活性, 我们以ABTS为底物, 通过在 H_2O_2 存在下催化氧化ABTS的程度来评估CuCo-LDH的类过氧化物酶活性。在1.5 mL离心管中, 依次加入280 μL 的NaAc-HAc缓冲液(200 mmol/L, pH 3.6)、40 μL 的CuCo-LDH分散液(2 mg/mL)、40 μL 的ABTS(10 mmol/L)和40 μL 的 H_2O_2 (50 mmol/L)并混合均匀。在25 °C下孵育15 min后, 用紫外分光光度计在300~800 nm范围扫描样品光谱。

为了评估CuCo-LDH的类氧化酶(OXD)活性, 以TMB为底物, 通过催化氧化TMB的程度来评估CuCo-LDH的类氧化酶活性。在1.5 mL离心管中, 依次加入280 μL 的NaAc-HAc缓冲液(200 mmol/L, pH 3.6)、80 μL 的CuCo-LDH分散液(2 mg/mL)和40 μL 的TMB(10 mmol/L)并混合均匀。反应在25 °C下进行15 min后, 用紫外分光光度计在300~800 nm范围扫描样品光谱。

为了评估CuCo-LDH的类漆酶(LAC)活性, 通过监测4-AP与2, 4-DP之间的氧化偶联反应来评估其类漆酶活性。在1.5 mL离心管中, 依次加入280 μL 的MES缓冲液(200 mmol/L, pH 6.0)、40 μL 的CuCo-LDH分散液(2 mg/mL)、40 μL 的4-AP(10 mmol/L)和40 μL 的2, 4-DP(2.5 mmol/L)并混合均匀。混合液在25 °C下孵育15 min后, 用紫外分光光度计在300~800 nm范围扫描样品光谱。

1.4 稳态动力学分析

为了进一步评估CuCo-LDH纳米酶的活性, 通过改变一种底物的浓度同时保持另一种底物浓度和纳米酶浓度恒定来确定CuCo-LDH纳米酶的稳态动力学参数。对于POD活性, 固定 H_2O_2 和纳米酶浓度不变, ABTS浓度在0.16~1.85 mmol/L范围变化;或固定ABTS和纳米酶浓度不变, H_2O_2 的浓度在2.5~9.3 mmol/L范围变化。对于OXD活性, 固定纳米酶浓度不变, TMB浓度范围为0.16~1.03 mmol/L。在0、30、60、90、120、150、180、210、240、270、300 s时分别于419 nm处(POD活性, ABTS氧化产物特征吸收峰)和652 nm处(OXD活性, TMB氧化产物特征吸收峰)测量吸光度, 然后绘制Michaelis-Menten曲线和Lineweaver-Burk双倒数曲线, 根据Michaelis-Menten曲线计算米氏常数 K_m 和最大反应速率 $V_{\max}$ 。所有测量结果均来自三次平行进行的独立实验。

1.5 苯二酚同分异构体对纳米酶-底物反应体系的差异化信号响应

为了评估 3 种苯二酚同分异构体 (o-DHB, m-DHB, p-DHB) 对 CuCo-LDH 多重类酶活性的调节作用, 我们进行了以下实验, 以考察不同浓度酚类对各通道特征吸光度的影响规律。POD 通道: 依次加入 240 μL 的 NaAc-HAc 缓冲液 (200 mmol/L, pH 3.6)、40 μL 的 CuCo-LDH 分散液 (2 mg/mL)、40 μL 的 ABTS (10 mmol/L) 与 40 μL 的 H_2O_2 (50 mmol/L), 最后加入 40 μL 目标酚类, 混合均匀。OXD 通道: 依次加入 240 μL 的 NaAc-HAc 缓冲液 (200 mmol/L, pH 3.6)、80 μL 的 CuCo-LDH 分散液 (2 mg/mL) 与 40 μL 的 TMB (10 mmol/L), 最后加入 40 μL 目标酚类并混合均匀。LAC 通道: 依次加入 280 μL 的 MES 缓冲液 (200 mmol/L, pH 6.0)、40 μL 的 CuCo-LDH 分散液 (2 mg/mL)、40 μL 的 4-AP (10 mmol/L), 最后加入 40 μL 目标酚类并混合均匀。每个样品在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育 15 min。反应结束后, 用紫外分光光度计在 300~800 nm 范围扫描样品光谱。通过对比未添加苯二酚同分异构体的空白对照组与添加苯二酚同分异构体的实验组吸光度的差异, 系统考察三种酚类对不同类酶活性的影响。进一步地, 为考察三种苯二酚同分异构体的线性范围, 于 POD 通道中系统改变各苯二酚的浓度, 并在 419 nm 处记录相应吸光度, 建立浓度-吸光度线性关系。

1.6 用于酚类检测的比色传感器阵列的构建

基于上述差异化调制效应, 严格按照“1.5”所述的 3 个传感通道 (POD、OXD 和 LAC) 的具体试剂添加顺序和体积比例, 在 96 孔板中构建了一个三通道比色传感器阵列, 以实现三种目标酚类化合物的交叉识别。在 96 孔板的各个孔中, 每个反应体系的最终总体积保持为 200 μL , 混合均匀后在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育 15 min, 且每个浓度的样品均进行 6 次独立平行测试。每次反应结束后放入有恒定且均匀的灯光的自制暗箱装置内使用同一部手机拍摄, 并利用 Photoshop (PS) 软件提取各孔的 R、G、B (红、绿、蓝) 通道颜色分量值以未加入目标物的空白对照孔的 RGB 值为基准, 计算各反应体系相对于空白的信号变化量 (ΔR 、 ΔG 、 ΔB) 的绝对值并标准化作为特征输入, 将其分别作为 POD、OXD 和 LAC 三个传感通道的响应信号。处理后的多维光学响应数据形成 3 类酶活性 $\times$ 3 目标酚类 $\times$ 6 次平行实验的传感器阵列特征矩阵, 输入 Python 中进行线性判别分析对响应数据进行区分。

1.7 酚类混合物的区分

为了进一步评估该传感器阵列在复杂体系中的区分能力, 按照与“1.6”完全相同的 3 个传感通道传感器, 对二元混合物体系和三元混合物体系进行识别。二元混合物体系把两种目标酚类的总浓度恒定为 10 $\mu\text{mol/L}$, 按照四种摩尔比例组合进行混合: 30% o-DHB: 70% m-DHB、50% m-DHB: 50% p-DHB、70% o-DHB: 30% m-DHB 以及 70% p-DHB: 30% o-DHB, 并以纯 o-DHB (10 $\mu\text{mol/L}$) 作为单组分参照。对于三元混合物体系, 将三种目标酚类的总浓度恒定为 20 $\mu\text{mol/L}$, 按照两种预设摩尔比例进行配制 60% o-DHB: 20% m-DHB: 20% p-DHB 以及 60% m-DHB: 20% o-DHB: 20% p-DHB, 并以 3 种纯组分 (o-DHB、m-DHB、p-DHB, 各 20 $\mu\text{mol/L}$) 作为单组分参照。反应结束后, 放入有恒定且均匀的灯光的自制暗箱装置内使用同一部手机拍摄, 并利用 Photoshop (PS) 软件提取各孔的 R、G、B (红、绿、蓝) 通道颜色分量值以未加入目标物的空白对照孔的 RGB 值为基准, 计算各反应体系相对于空白的信号变化量 (ΔR 、 ΔG 、 ΔB) 的绝对值并标准化作为特征输入, 分别作为 POD、OXD 和 LAC 三个传感通道的响应信号。收集到的多维光学响应数据矩阵输入 Python 中进行线性判别分析, 以验证传感器阵列对不同配比酚类混合物的交叉识别与解析能力。

1.8 实际样品分析

为验证所建立的 CuCo-LDH 传感体系在复杂基质中的识别能力, 选择 377 美白精华液 (稀释 200 倍)、染发膏 (稀释 1000 倍)、熊果苷软膏 (稀释 100 倍) 后经 0.45 μm 滤膜过滤后作为实际样本使用。按照“1.6”加样方法, 减少 20 μL 的缓冲液, 并加入 20 μL 的实际样品稀释液, 验证在实际样品中对各目标酚类的区分能力。此外, 为验证所建立的 CuCo-LDH 传感体系在复杂基质中的定量检测能力, 选取熊果苷软膏作为代表性实际样品, 采用标准加入法对三种苯二酚同分异构体 (o-DHB、m-DHB、p-DHB) 的检测回收率进行评估。将熊果苷软膏以超纯水稀释 100 倍后作为待测基质, 依次加入 240 μL 的 NaAc-HAc 缓冲液 (200 mmol/L, pH 3.6)、40 μL CuCo-LDH 分散液 (2 mg/mL)、40 μL 的

ABTS (10 mmol/L)、40 μL 的 H_2O_2 (50 mmol/L) 以及 40 μL 经加标处理的熊果苷软膏稀释液, 混合均匀后于 25 $^\circ\text{C}$ 下孵育 15 min, 使用紫外分光光度计测定 419 nm 处的吸光度, 并扣除相应稀释倍数下不含目标分析物的基质空白对照的吸光度。依据预先建立的标准曲线计算各加标样品的检测浓度, 并以回收率 (%) = 检测浓度/加标浓度 $\times$ 100% 评价方法的准确性与抗干扰能力。

2 结果与讨论

2.1 CuCo-LDH 纳米酶的特征

为了证实 CuCo-LDH 纳米酶的成功合成, 我们对其形貌与结构进行了表征。SEM 图像 (图 2A) 显示, 制备的 CuCo-LDH 呈现出典型的层状结构, 这种形貌为底物提供了更多的接触面积。FTIR (图 2B) 确认了 CoCu-LDH 中官能团的存在。位于 3488 cm^{-1} 的宽吸收峰与 CoCu-LDH 中羟基的伸缩振动相关; 位于 1618 cm^{-1} 的吸收峰表明存在层间水分子; 位于 1420 cm^{-1} –1350 cm^{-1} 的吸收峰表明存在层间碳酸根阴离子, 位于 1048 cm^{-1} 、705 cm^{-1} 的晶格振动是由 M-O 晶格振动 (M 为 Cu 或 Co) 引起的^[26]。随后, 通过 XPS 对 CuCo-LDH 的元素组成和化学状态进行了表征。宽扫谱 (图 2C) 证实了样品中存在 C、O、Co 和 Cu 元素。高分辨 O 1s 谱 (图 2D) 可解卷积为位于 530.41、531.50 和 534.60 eV 的峰, 分别对应 M-O、-OH 和 O-C=O^[27]。在高分辨 Cu 2p 谱 (图 2E) 中, 反映了与 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 信号相关的两个自旋轨道双峰, 其结合能中心分别位于 933.88 eV 和 953.78 eV。这两个自旋轨道双峰伴随着两个震激卫星峰, 其中心分别位于 941.34 eV 和 961.36 eV, 两个强震激卫星峰, 象征着 Cu²⁺ 化学态的主导地位^[28]。对 Cu 2p 谱图中 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 信号的去卷积进一步证实了每个信号中均存在两个峰。在这四个峰中, 结合能中心位于 932.08 eV 和 952.29 eV 的两个峰与 Cu⁺ 化学态相关, 而中心位于 934.04 eV 和 954.33 eV 的峰则证明存在 Cu²⁺ 态^[29–30]。在高分辨 Co 2p 谱 (图 2F) 中, 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 两个组分分别位于 796.04 eV 和 780.4 eV。Co 2p 的每个组分又进一步被去卷积为两个峰。位于结合能 783.15 eV (来自 2p_{3/2}) 和 798.37 eV (来自 2p_{1/2}) 的峰表明 Co³⁺ 化学态的存在^[28]。另一方面, 位于 780.23 eV (来自 2p_{3/2}) 和 796.04 eV (来自 2p_{1/2}) 的峰则表明了 Co²⁺ 化学态的贡献^[31–33]。位于 786.33 eV 和 801.87 eV 的较高能量峰分别是 Co 2p_{1/2} 和 Co 2p_{3/2} 组分的震激卫星峰, 它们归属于 Co²⁺ 态^[29], 这些结果均证实 CuCo-LDH 纳米酶的成功合成。

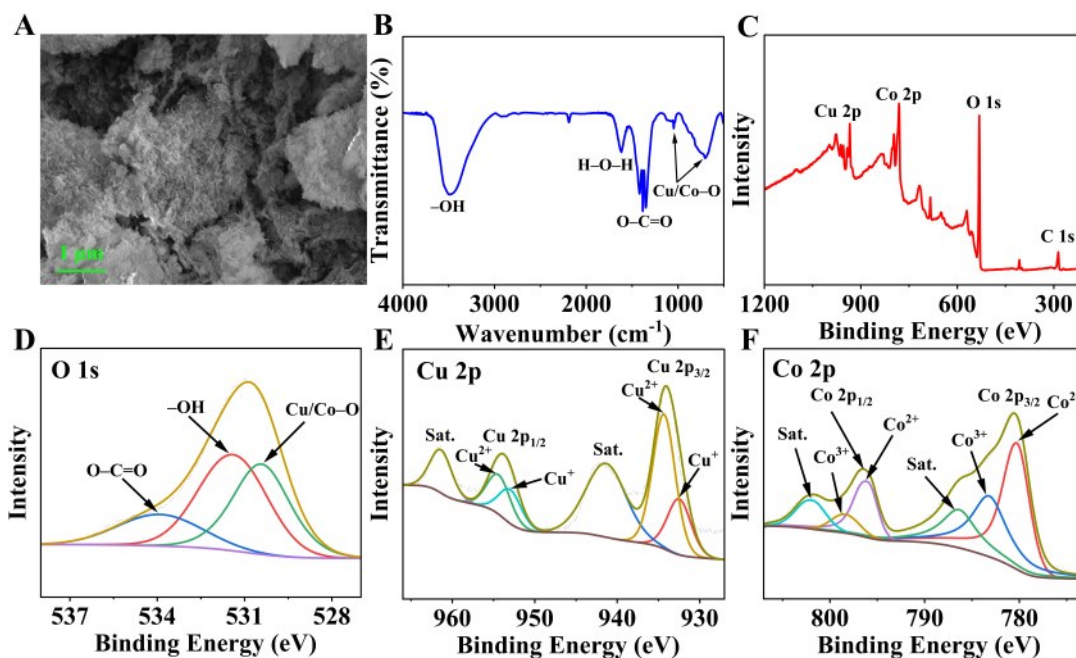


图2 CuCo-LDH 纳米片的 SEM 图 (A)、FTIR 谱图 (B)、XPS 全谱 (C) 以及 O 1s、Cu 2p 和 Co 2p 高分辨率 XPS 谱图 (D~F)

Fig. 2 SEM image of CuCo-LDH nanosheets (A), FTIR spectrum (B), XPS survey spectrum (C), and high-resolution XPS spectra of O 1s, Cu 2p, and Co 2p (D–F)

2.2 反应条件优化

为了构建具备理想光学基线的三通道比色传感阵列，本研究系统优化了影响纳米酶催化活性的关键实验条件，包括缓冲液 pH 值、反应时间和孵育温度。在比色传感体系中，初始背景显色过深会导致吸光度偏离比尔-朗伯定律，从而引入测量误差；而显色过浅则会严重压缩目标分析物的检测窗口。因此，优化的核心目标是获得适中且稳定的初始特征吸光度，有效防止底物氧化不足或过度显色。

如图 3 所示，综合评估各项条件对显色信号的影响后，最终确定类 POD 和类 OXD 活性的最佳反应条件完全一致，均为：pH 3.6、反应时间 15 min、孵育温度 25 °C。此外，针对类 LAC 活性，其最优工作条件确定为：pH 6.0、反应时间 15 min、孵育温度 25 °C。在此优化条件下，三通道的初始显色程度最为适宜，为后续传感阵列信号的采集提供了稳定、可靠的基准。

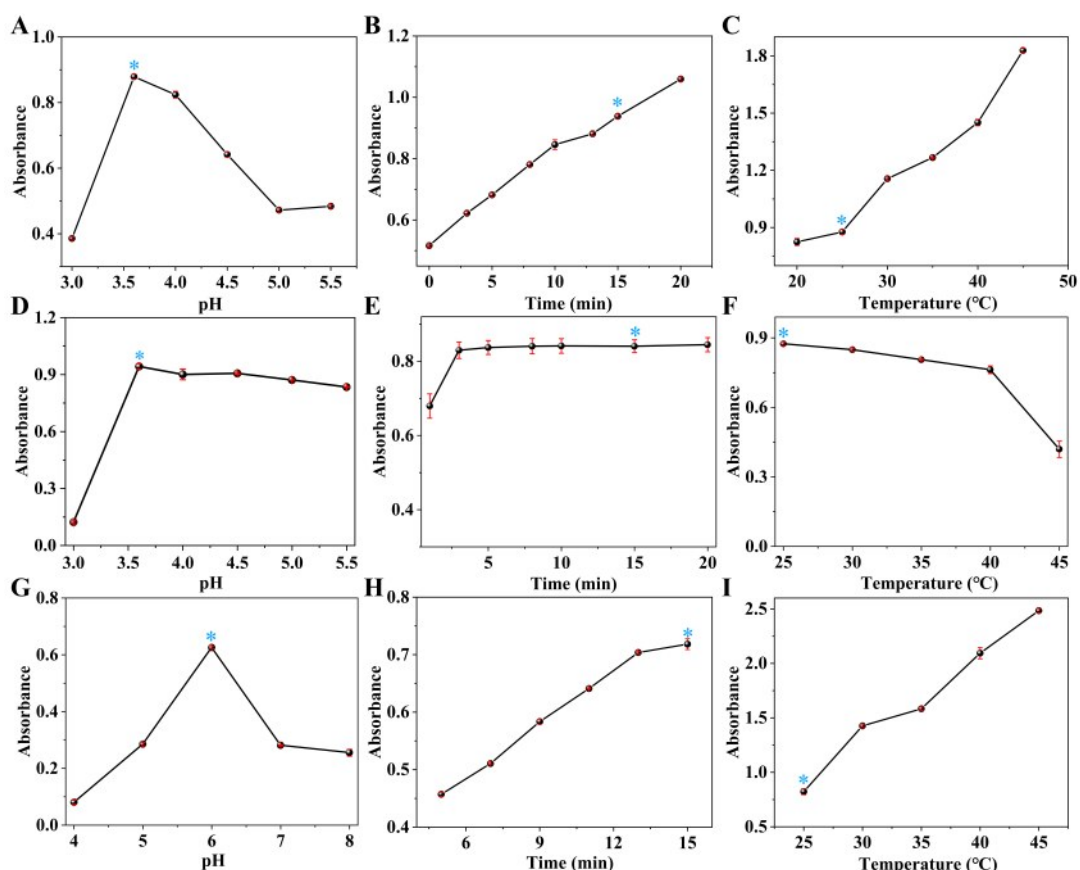


图3 POD体系的pH 值 (A)、反应时间 (B)、温度 (C) 优化, OXD体系的pH (D)、反应时间 (E)、温度 (F) 优化及LAC体系的pH 值 (G)、反应时间 (H)、温度 (I) 优化

Fig. 3 Optimization of pH (A), reaction time (B), and temperature (C) for the POD system; optimization of pH (D), reaction time (E), and temperature (F) for the OXD system; and optimization of pH (G), reaction time (H), and temperature (I) for the LAC system

2.3 CuCo-LDH 纳米酶的多重类酶活性与稳态动力学

本研究系统评估了 CuCo-LDH 纳米酶的三重催化活性。如图 4A 所示，在 H_2O_2 存在下，CuCo-LDH 能够有效催化无色 ABTS 发生氧化反应，生成绿色产物并在 419 nm 处产生强烈的特征吸收峰，证实其具有优异的 POD 活性。同时，即使在无 H_2O_2 条件下，CuCo-LDH 也能直接催化无色 TMB 氧化为蓝色的 oxTMB，在 652 nm 处出现最大吸收峰 (图 4B)，表明其具备 OX 活性。此外，CuCo-LDH 还能高效催化 2, 4-DP 与 4-AP 的氧化偶联反应，生成在 510 nm 处具有特征吸收的粉红色醌亚胺类染料 (图 4C)，进一步证实了其优异的 LAC 活性。

随后，本研究对该纳米酶的 POD 和 OXD 活性进行了稳态动力学分析。通过绘制 Michaelis-Menten 曲线及 Lineweaver-Burk 双倒数图，并利用 Michaelis-Menten 方程进行拟合，计算相关动力学参数。结果显示：对于 POD 活性，以 ABTS 为底物时， $K_m = 1.51 \text{ mmol/L}$ ， $V_{max} = 3.16 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (图 4D)；

以 H_2O_2 为底物时, $K_m = 10.13 \text{ mmol/L}$, $V_{\max} = 4.56 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (图4E); 对于 OXD 活性, 以 TMB 为底物时, $K_m = 0.53 \text{ mmol/L}$, $V_{\max} = 2.28 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (图4F)。与天然酶及其他已报道的纳米酶相比^[34-39], CuCo-LDH 对 ABTS 和 TMB 均表现出更小的 K_m 值, 表明该纳米酶对这两种底物具有较好的亲和力。

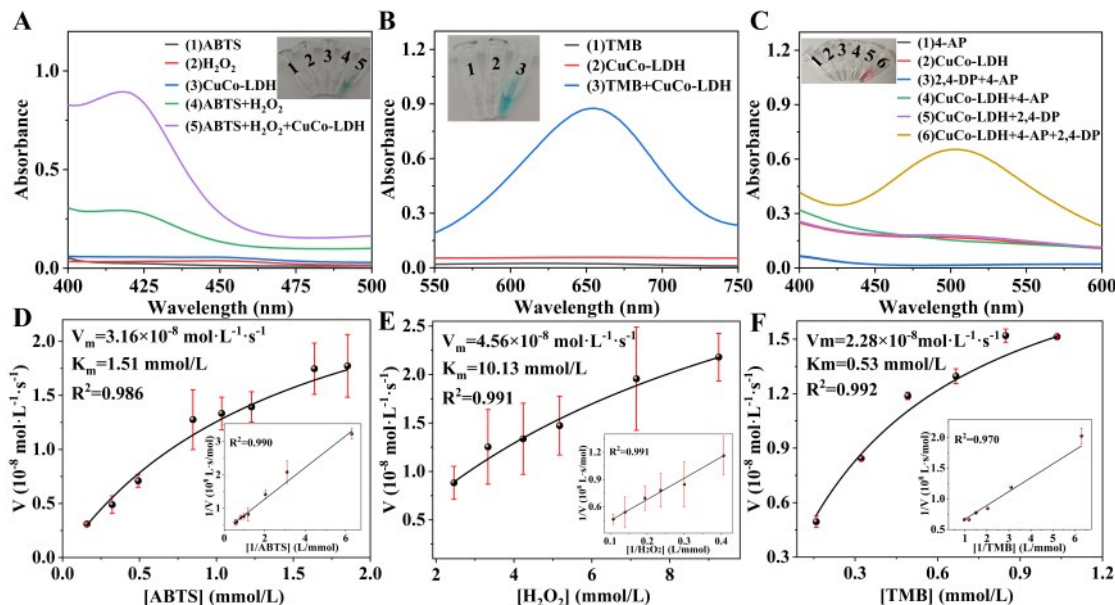


图4 CuCo-LDH的POD (A)、OXD (B) 和LAC (C) 活性; CuCo-LDH对不同浓度ABTS (D)、 H_2O_2 (E) 和TMB (F) 的米氏动力学曲线及双倒数曲线

Fig. 4 POD (A), OXD (B), and LAC (C) activities of CuCo-LDH; Michaelis - Menten kinetic curves and Lineweaver - Burk plots of CuCo-LDH toward different concentrations of ABTS (D), H_2O_2 (E), and TMB (F)

2.4 苯二酚同分异构体对纳米酶-底物反应体系的差异化信号响应

由于苯二酚同分异构体苯环上羟基取代位置的不同, 其还原能力及反应活性存在显著差异, 从而对纳米酶催化体系产生不同的信号响应。如图5A所示, 在POD通道中, 将相同浓度的三种苯二酚同分异构体 (o-DHB、m-DHB、p-DHB) 分别引入该反应体系时, 均产生了不同程度的比色抑制 (褪色) 信号。类似地, 在OXD通道中 (图5B), 三种异构体也表现出趋势相似但程度各异的抑制效果。而在LAC通道中 (图5C), 由于CuCo-LDH能直接催化苯二酚异构体氧化成醌, 并进一步与4-AP发生氧化偶联反应, 生成橙色的醌亚胺类染料, 因此体系呈现出不同程度的显色信号。这种由羟基取代位置差异导致的特征性比色响应, 赋予了每种苯二酚独一无二的“指纹”特征, 为后续构建新型三通道传感器阵列奠定了坚实基础。

此外, 该传感平台成功实现了三种苯二酚同分异构体的定量检测。如图5D~F所示, 3种异构体引发的吸光度变化与其浓度之间均呈现良好的线性关系。其中, o-DHB表现出两段线性范围 (0.1~5 $\mu\text{mol/L}$, $r^2 = 0.983$; 8~40 $\mu\text{mol/L}$, $R^2 = 0.966$), 检出限 (LOD) 为0.03 $\mu\text{mol/L}$; m-DHB的线性范围为50~1000 $\mu\text{mol/L}$ ($r^2 = 0.980$), LOD为47.64 $\mu\text{mol/L}$; p-DHB的线性范围为0.1~30 $\mu\text{mol/L}$ ($r^2 = 0.990$), LOD为0.04 $\mu\text{mol/L}$ 。与其他已报道的方法相比 (表1), 该纳米酶传感体系对邻苯二酚和对苯二酚具备较高的灵敏度。

2.5 CuCo-LDH多重类酶活性的催化机理研究

为进一步阐明CuCo-LDH多重类酶活性的催化机制及苯二酚同分异构体对信号的调制机制, 本研究采用EPR和自由基捕获实验对POD和OXD催化过程中产生的活性氧物种进行了研究。如图6A所示, POD体系检测到典型的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 四重峰信号, 而OXD体系检测到DMPO- $\cdot\text{O}_2$ 特征信号, 表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 分别参与POD和OXD催化过程。如图6B所示, 在POD体系中加入 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂硫脲 (TU) 以及在OXD体系中加入 $\cdot\text{O}_2$ 捕获剂苯醌 (BQ) 后, 体系吸光度均明显降低, 说明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 在相应催化反应中发挥重要作用。同时, 三种苯二酚同分异构体均表现出与相应自由基捕获剂相似的抑制趋

势，其中抑制能力为 $p\text{-DHB} > o\text{-DHB} > m\text{-DHB}$ ，说明其能够通过清除活性氧物种抑制催化反应。这种由羟基取代位置差异导致的自由基清除能力不同，是比色传感阵列实现苯二酚同分异构体特异性识别的重要机制基础。

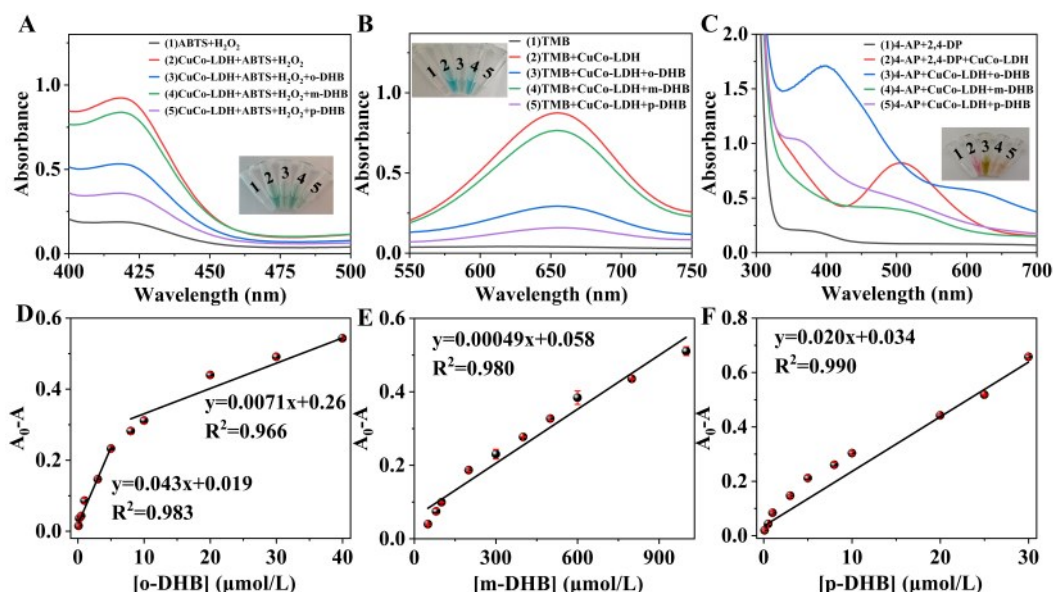


图5 POD (A)、OXD (B) 和 LAC (C) 体系对邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚的紫外-可见吸收光谱响应；POD 体系中邻苯二酚 (D)、间苯二酚 (E) 和对苯二酚 (F) 浓度与吸光度变化值 ($A_0 - A$) 的线性关系

Fig. 5 UV-Vis absorption spectral responses of the POD (A), OXD (B), and LAC (C) systems toward catechol, resorcinol, and hydroquinone; linear relationships between the concentration and absorbance change ($A_0 - A$) of catechol (D), resorcinol (E), and hydroquinone (F) in the POD system

表1 不同方法检测邻苯二酚和对苯二酚的对比

Table 1 Comparison of different methods for detecting catechol and hydroquinone

Material	Method	$o\text{-DHB}$ linear range / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$o\text{-DHB}$ LOD / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$p\text{-DHB}$ linear range / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$p\text{-DHB}$ LOD / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ref.
N-GQD/AgNP	比色法	0.1~15	0.03	0.3~20	0.10	[40]
ZnO nanorod/carbon cloth composite	电化学法	2~45	0.81	2~30	0.57	[41]
Mo2C/C/GCE	电化学法	1.0~1000	0.15	0.5~1000	0.13	[13]
Cdots	荧光法	0.05~2.0	0.046	0.1~0.5	0.10	[16]
KOH-activated GSEC film	电化学法	0.5~200	0.10	0.5~200	0.10	[14]
Mn-uNF	比色法	50~320	40	0.1~3200	0.05	[42]
CuO@SiO2	比色法	1~500	—	1~1000	—	[17]
2D Co-CN (H) catalysts	比色法	50~600	—	10~110	—	[18]
FeCoOx	比色法	1.5~100	1.37	1~100	0.824	[20]
CuCo-LDH	比色法	0.1~5; 8~40	0.03	0.1~30	0.04	This work

2.6 智能手机辅助的传感阵列识别单组分苯二酚同分异构体

基于上述差异化的光学响应，本研究在 96 孔板中利用 CuCo-LDH 构建了三通道比色传感阵列 (POD、OXD、LAC)。为实现快速、便携的即时检测，采用智能手机对反应后的微孔板进行数字图像采集，并借助 PS 软件提取各反应孔的颜色特征作为响应信号，预处理后输入至机器学习模型中进行线性判别分析，95% 置信椭圆根据各类别样本在 LDA 得分空间中的均值和协方差矩阵计算得到，并结合 χ^2 分布确定椭圆边界。

为评估该阵列对单组分苯二酚同分异构体的识别能力，本研究首先测试了 6 个相同浓度梯度 (3、5、8、20、50、100 $\mu\text{mol/L}$) 下的 $o\text{-DHB}$ 、 $m\text{-DHB}$ 和 $p\text{-DHB}$ 。如图 7A~F 所示，无论是在低浓度 (3 $\mu\text{mol/L}$) 还是高浓度 (100 $\mu\text{mol/L}$) 水平下，3 种同分异构体均能在各自的二维 LDA 得分图中形成互不重叠的 95% 置信椭圆，成功实现了同等浓度条件下的精准区分，与已报道的其他方法相比 (表 2)，该阵列有更低的区分浓度，方法更简便。随后，进一步验证了该阵列在非等浓度条件下的识别鲁棒性。

将 3 $\mu\text{mol/L}$ 的 o-DHB、5 $\mu\text{mol/L}$ 的 m-DHB 以及 8 $\mu\text{mol/L}$ 的 p-DHB 的 R、G、B 信号投射于同一张独立的 LDA 得分图中进行降维分析。结果表明 (图 7G)，即使 3 种目标物处于完全不同的浓度水平，它们依然能够在空间中形成界限清晰、互不重叠的独立聚类区域。上述分类结果充分表明，该智能手机辅助的传感阵列能够有效克服目标物结构相似性及浓度波动的干扰，对不同浓度条件下的单组分苯二酚同分异构体均具备优异的特异性识别能力。

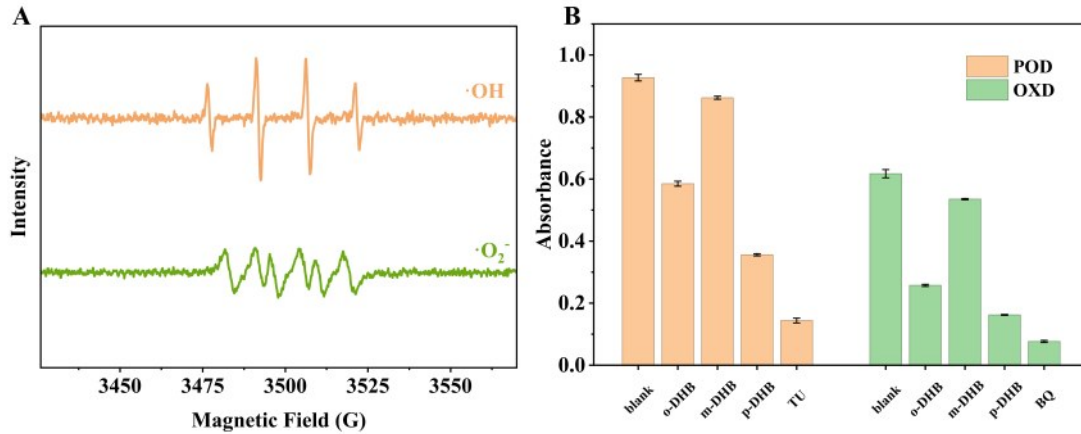


图6 POD和OXD体系的EPR自由基捕获谱 (A); 自由基捕获剂及苯二酚同分异构体对POD和OXD体系催化反应的影响 (B)

Fig. 6 EPR spin-trapping spectra of the POD and OXD systems (A); effects of radical scavengers and dihydroxybenzene isomers on the catalytic reactions of the POD and OXD systems (B)

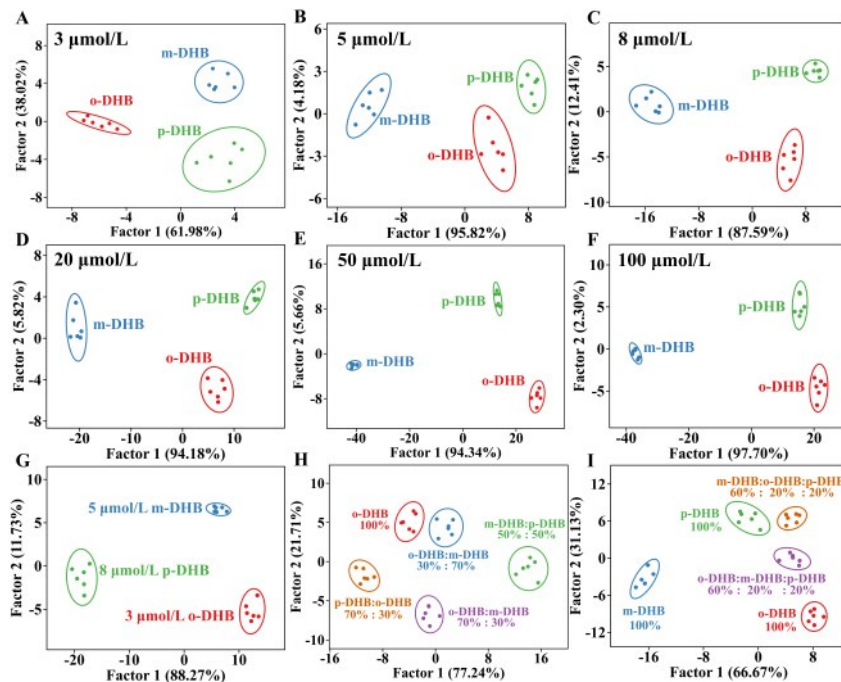


图7 三种苯二酚在3~100 $\mu\text{mol/L}$ 单一浓度条件下 (A~F)、多浓度条件下 (G) 以及二元 (H) 和三元 (I) 混合体系中的LDA区分图

Fig. 7 LDA discrimination plots of three benzenediols at 3 – 100 $\mu\text{mol/L}$ under single-concentration conditions (A – F), multiple-concentration conditions (G), and in binary (H) and ternary (I) mixed systems

2.7 苯二酚复杂混合物的识别

在实际应用场景中，酚类污染物往往以多组分混合物的形式共存。为验证该传感阵列在复杂体系中的识别效能，本研究分别对总浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的二元混合物和总浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 的三元混合物进行了测试与分析。如图 7H 所示，针对总浓度恒定的二元混合体系，本研究评估了四种具有代表性的摩尔比例组合 (30% o-DHB: 70% m-DHB、50% m-DHB: 50% p-DHB、70% o-DHB: 30% m-DHB 以及

70% p-DHB; 30% o-DHB)。在降维后的 LDA 得分图中，这四组二元混合物的数据簇均呈现出高度特异性的空间分布；它们不仅各比例组之间互不重叠，且与纯组分对照样本实现了清晰的界线划分。进一步地，针对更为复杂的三元混合体系（总浓度恒定为 20 $\mu\text{mol/L}$ ），本研究以 3 种纯组分（o-DHB、m-DHB、p-DHB）为参照，重点考察了两种特定比例的混合样本（60% o-DHB; 20% m-DHB; 20% p-DHB 及 60% m-DHB; 20% o-DHB; 20% p-DHB）。结果表明（图 7I），这两种三元混合物在 LDA 空间中同样具有明确的聚类边界和空间定位，不仅与三种纯组分样本完全分离，且各组内平行测定数据分布高度集中，展现出优异的组内重现性。上述分类结果表明，该传感平台不仅能够精准定性识别单一酚类异构体，即使面对结构高度相似、组成比例复杂的混合物体系，依然展现出优异的交叉反应识别能力与潜在的半定量分析价值。

表2 不同阵列区分三种单组分苯二酚同分异构体的对比
Table 2 Comparison of three monomeric dihydroxybenzene isomers distinguished by different arrays

Material	Input signal	Detection instrument	ML algo-rithm	Discrimination range / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Discrimination limit / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ref.
CuO@SiO ₂	吸光度 (A_{510} 和 A_{652})	UV-Vis 分光光度计	PCA	5~1000	5	[17]
2D Co-CN (H)	吸光度、RGB 值、光热温度变化	UV-Vis 分光光度计、智能手 机、便携热成像相机	PCA	60 (仅做该浓 度区分)	60	[18]
Cu ₂ (OH) ₃ Cl、Ni-doped Cu ₂ (OH) ₃ Cl	吸光度 (I_{652}/I_{450} 比率)	UV-Vis 分光光度计	PCA	5~20	5	[19]
FeCoOx	吸光度 A_{518}	UV-Vis 分光光度计	PCA	10~100	10	[20]
CuCo-LDH	RGB 值	智能手机	LDA	3~100	3	This work

2.8 单组分苯二酚同分异构体的半定量分析

该比色传感阵列不仅具备出色的定性与交叉区分能力，还展现出了良好的半定量分析潜力。为进一步探究此性能，本研究对不同浓度梯度的单一苯二酚同分异构体进行了分析。在 LDA 模型中，由于第一判别因子（Factor 1）对分类贡献率最大，最大程度地保留了原始数据的方差特征，因此，本研究提取了 3 种目标物在不同浓度下的 Factor 1 得分，并分别与其浓度的对数值（log C）建立线性拟合模型。如图 8A~F 所示，3 种苯二酚同分异构体的 Factor 1 得分与其浓度对数值之间均呈现出良好的线性响应关系。其中，o-DHB 的线性范围为 3~100 $\mu\text{mol/L}$ ，m-DHB 的线性范围为 20~700 $\mu\text{mol/L}$ ，p-DHB 的线性范围为 3~50 $\mu\text{mol/L}$ ，三者对应的决定系数（ R^2 ）分别为 0.989、0.980 和 0.960。良好的线性相关性进一步证实，基于智能手机辅助的便携式传感平台能够在无需大型精密仪器的条件下，实现对苯二酚浓度的可靠半定量检测。

2.9 实际样品的定性区分与加标回收率分析

为验证该比色传感阵列在真实复杂基质中的抗干扰能力与实用性，本研究以染发膏等实际样本进行加标测试。如图 9 所示，在复杂的实际样品基质中，该传感阵列对 3 个不同浓度梯度（10、20、50 $\mu\text{mol/L}$ ）下的苯二酚同分异构体依然保持了优异的区分效能。各浓度组的平行测定数据在 LDA 空间中聚类高度集中，不仅具有清晰的分类边界与空间定位，且各组间实现了明确的区分。这一结果有力证实了该传感平台能够有效克服化妆品基质成分的干扰，展现出优异的特异性识别能力。

此外，本研究采用标准加入法进一步评估了该方法在实际样品中的定量准确性。定量检测结果显示（表 3~表 5），3 种目标分析物的加标回收率为 83.7%~98.3%，相对标准偏差（RSD，n = 6）均低于 4.1%。回收率与较低的 RSD 值，表明该便携式传感阵列在复杂基质中不仅具备高的检测精密度，进一步验证方法的可靠性，本研究参照 DB37/T 3036-2017《化妆品中邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚的测定 高效液相色谱法》^[43]，采用高效液相色谱法（HPLC）建立 3 种目标物标准曲线，并对与本方法相同加标浓度的实际样品进行了测定。HPLC 法测得回收率为 94.8%~110%，RSD 为 0.87%~3.1%。两种方法均表现出较高的回收率和良好的重复性，进一步证明了所建立方法在复杂实际样品中具有良好的准确性和应用可靠性。

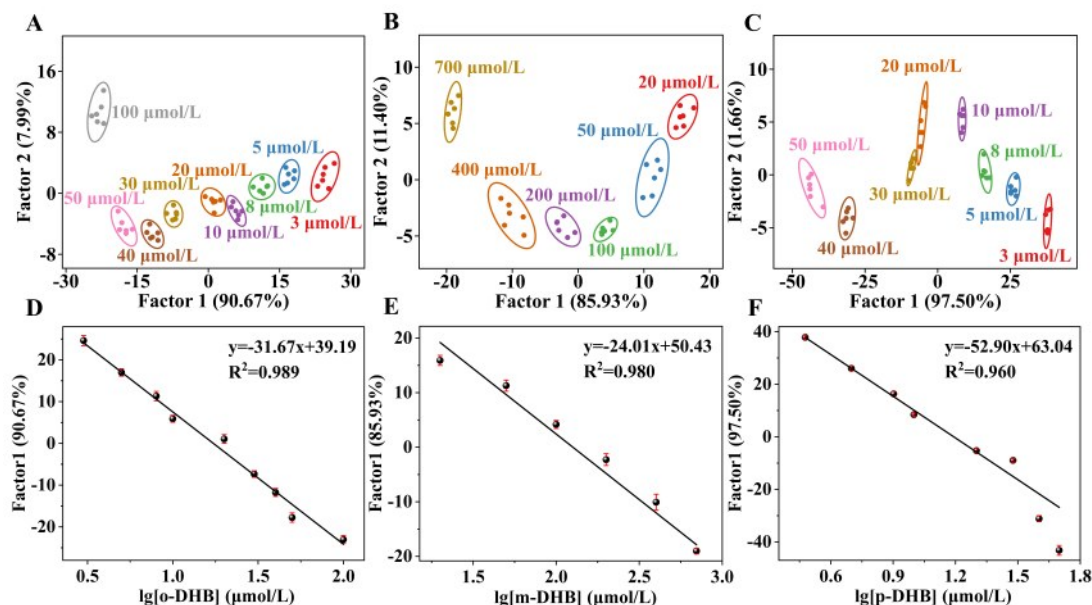


图8 不同浓度下o-DHB (A)、m-DHB (B) 和p-DHB (C) 的LDA区分图; 第一判别因子分别与o-DHB (D)、m-DHB (E) 和p-DHB (F) 浓度对数之间的线性关系

Fig. 8 LDA plots of o-DHB (A), m-DHB (B), and p-DHB (C) at different concentrations; linear relationships between the first discriminant factor and the logarithm of o-DHB (D), m-DHB (E), and p-DHB (F) concentrations, respectively

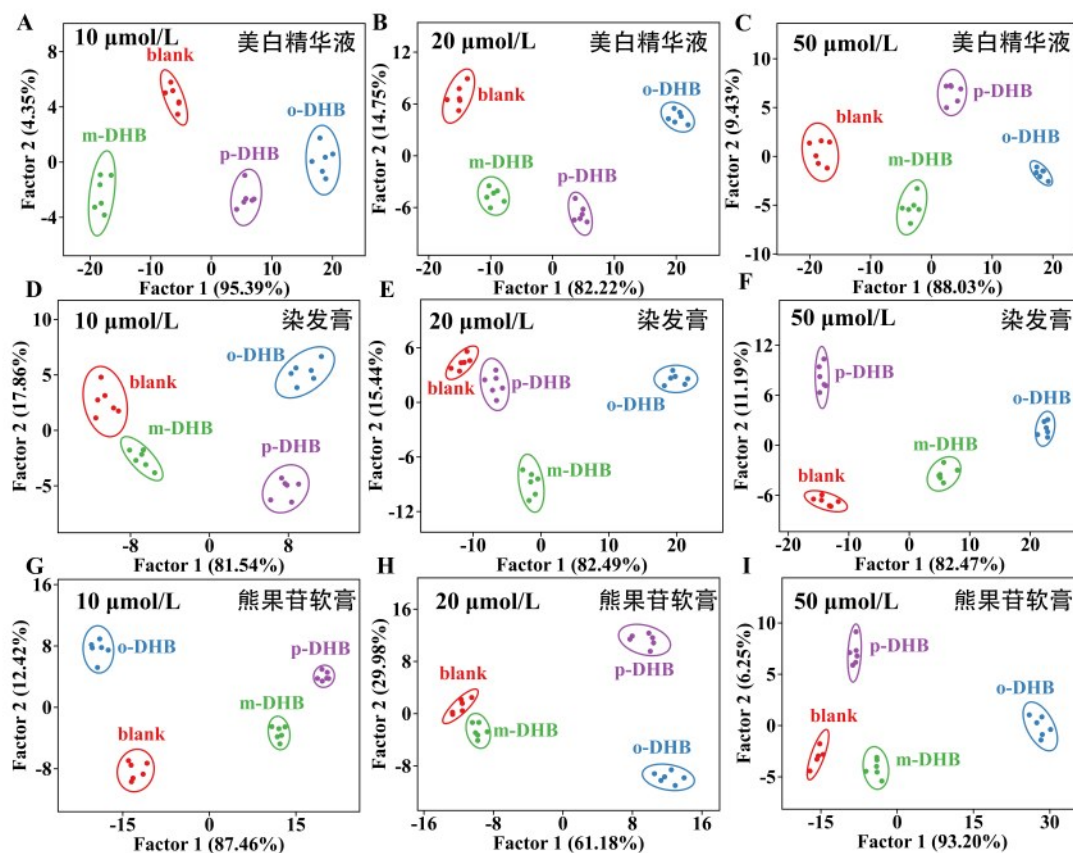


图9 377美白精华液 (A~C)、染发膏 (D~F) 和熊果苷软膏 (G~I) 实际样品中3种苯二酚同分异构体的LDA区分图

Fig. 9 LDA discrimination plots of three dihydroxybenzene isomers in actual samples of 377 whitening essence (A - C), hair dye cream (D - F), and arbutin ointment (G - I)

表3 熊果苷乳膏稀释液中邻苯二酚的加标回收测定
Table 3 Determination of spiked recovery of catechol in arbutin cream diluent

Sample	Added / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Detected / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery /%	RSD (n=6) /%	Detected by HPLC / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	HPLC recovery /%	HPLC RSD /%
1	3	2.77	92.3	1.4	3.06	102	1.8
2	20	19.14	95.7	0.66	22.02	110	1.3
3	30	28.71	95.7	0.71	29.07	96.9	1.4

表4 熊果苷乳膏稀释液中间苯二酚的加标回收测定
Table 4 Spiked recovery determination of resorcinol in arbutin cream diluent

Sample	Added / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Detected / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery /%	RSD (n=6) /%	Detected by HPLC / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	HPLC recovery /%	HPLC RSD/%
1	80	76.47	95.6	2.9	81.97	102	1.8
2	100	96.00	96.0	4.1	102.19	102	1.4
3	1000	934.00	93.4	0.94	954.41	95.4	1.9

表5 熊果苷乳膏稀释液中对苯二酚的加标回收测定
Table 5 Determination of spiked recovery of hydroquinone in arbutin cream diluent

Sample	Added / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Detected / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery /%	RSD (n=6) /%	Detected by HPLC / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	HPLC recovery /%	HPLC RSD /%
1	10	9.38	93.8	0.91	9.48	94.8	0.87
2	20	16.73	83.7	0.82	20.20	101	3.1
3	30	29.50	98.3	0.52	29.23	97.4	1.8

3 结 论

本研究成功制备了具有类过氧化物酶、类氧化酶和类漆酶活性的 CuCo-LDH 纳米片，结合智能手机图像分析与机器学习构建了便携式三通道比色传感阵列。该平台利用三种苯二酚同分异构体在还原能力和氧化偶联反应活性上的细微差异，将交叉反应转化为特异性的多维光学指纹信号，实现了对传统大型精密仪器的有效替代。研究表明，该平台可实现低至 3 $\mu\text{mol/L}$ 单组分苯二酚同分异构体的准确识别，并对二元和三元混合体系表现出良好的交叉识别能力。同时，该方法具有较宽的线性检测范围和较低的检出限。在实际样品分析中，该平台表现出良好的抗干扰能力和检测准确性。总体而言，该工作不仅拓展了多重活性纳米酶在模式识别传感领域的应用，也为结构高度相似酚类污染物的即时检测（POCT）提供了一种低成本、高通量和智能化的新策略。

参考文献：

[1] Nam H Y, Lee G, Jhung S H. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 508: 160859.

[2] Hossain M U, Rahman M T, Ehsan M Q. *Int. J. Anal. Chem.*, **2015**, 2015: 862979.

[3] Yang H G, Zha J Q, Zhang P, Qin Y M, Chen T, Ye F G. *Sens. Actuators B*, **2017**, 247: 469–478.

[4] Iftikhar T, Aziz A, Ashraf G, Xu Y, Li G F, Zhang T S, Asif M, Xiao F, Liu H F. *Food Chem.*, **2022**, 395: 133642.

[5] Huang H P, Chen Y N, Chen Z Z, Chen J L, Hu Y M, Zhu J J. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 416: 125895.

[6] Jeżewska A, Kondej D. *Med. Pr.*, **2022**, 73 (2): 135–142.

[7] Ahammad A J S, Ullah M A, Hoque M M, Mamun M A, Alam M K, Anju A N, Mozumder M N I, Karim R, Sarker S, Kim D M. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2017**, 12 (8): 7570–7579.

[8] Velmurugan M, Karikalan N, Chen S M, Cheng Y H, Karuppiah C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 500: 54–62.

[9] Penner N A, Nesterenko P N. *Analyst*, **2000**, 125 (7): 1249–1254.

[10] Wang R, Shen F, Cao Y Y, Lou Z Q, Li L T. *Chem. Anal. Meterage* (王瑞, 沈飞, 曹媛媛, 楼哲乾, 李来厅. 化学分析计量), **2024**, 33 (12): 89–94.

[11] Wu Y L, Li Y Y, Peng Y T. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (吴永良, 李燕垣, 彭云铁. 质谱学报), **2018**, 39 (3): 376–384.

[12] Rao Q H, Hu G X, Zhang C M, Yang H B, Hu F X, Guo C X. *Mater. Rep.* (饶强海, 胡光煊, 张春媚, 杨鸿斌, 胡芳馨, 郭春显. 材料导报), **2023**, 37 (5): 38–54.

[13] Han M Y, Sun Y, Li M Y, Sui X R, Feng J W, Wang D Y. *Microchim. Acta*, **2025**, 192 (6): 350.

[14] Huang L L, Cao Y Y, Diao D F. *Sens. Actuators B*, **2020**, 305: 127495.

- [15] Nsanzamahoro S, Zhang Y, Wang W F, Ding Y Z, Shi Y P, Yang J L. *Microchim. Acta*, **2021**, 188 (2): 46.
- [16] Li Y X, Liang Y, He X, Yin Y T, Sun X B, Li C, Yang B M, Wang J P. *Microchem. J.*, **2026**, 220: 116498.
- [17] Song M M, Xiong W G, University C, Zhang L Z, Huang X Y, Ma W H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2026**, 18 (3): 4923–4936.
- [18] Zhang X L, Tao C Y, Chu S S, Liu W D, Xia M Y, Jiang Y Y, Lu Y Z. *Nano Res.*, **2025**, 18 (5): 94907336.
- [19] Lan C W, Meng L, Xu N. *Food Anal. Methods*, **2023**, 16 (1): 96–106.
- [20] Kong H X, Zhang P, Jiang Z W, Xie X T, Zhang W D, Gong X, Wang Y. *Microchem. J.*, **2024**, 201: 110669.
- [21] Hou X F, Ma Q Q, Shen S Y, Gong H L, Wang X D, Liu T T. *J. Instrum. Anal.* (侯晓峰, 马勤勤, 沈思宇, 公海龙, 王学东, 刘婷婷. 分析测试学报), **2025**, 44 (11): 2236–2244.
- [22] Tai S M, Wang J, Sun F X, Pan Q L, Peng C F, Wang Z P. *Anal. Chim. Acta*, **2023**, 1283: 341929.
- [23] Meng H, Wang Y, Wu R X, Li Y M, Wei D L, Li M W, Zhu N F, Zhu F, Zhang Z, Zhao H J. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 455: 131546.
- [24] Xia J N, Li Z, Ding Y P, Ali Shah L, Zhao H B, Ye D X, Zhang J J. *Anal. Chem.*, **2024**, 96 (21): 8221–8233.
- [25] Liu X X, Yang J, Cheng J, Xu Y, Chen W, Li Y C. *Sens. Actuators B*, **2021**, 337: 129763.
- [26] Saghir S, Fu E F, Xiao Z G. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2020**, 297: 110010.
- [27] Li M, Li Y B, Cu Q, Li Y, Li H Y, Li Z H, Li M, Liao H, Li G, Li G R, Wang X. *Energy Mater. Adv.*, **2023**, 4: 32.
- [28] Mane S M, Teli A M, Yang H K, Kwon E, Nimbalkar N A, Patil D R, Shin J C. *J. Energy Storage*, **2023**, 62: 106941.
- [29] Kumar L, Boruah P K, Borthakur S, Saikia L, Das M R, Deka S. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2021**, 4 (5): 5250–5262.
- [30] Yu J G, Ran J R. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4 (4): 1364.
- [31] Kumar L, Boruah P K, Das M R, Deka S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11 (41): 37665–37674.
- [32] Liu P F, Yang S, Zhang B, Yang H G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8 (50): 34474–34481.
- [33] Babar P, Lokhande A, Shin H H, Pawar B, Gang M G, Pawar S, Kim J H. *Small*, **2018**, 14 (7): 1702568.
- [34] Tong Y, Liu Q, Yang D, Zhang C Z, Xiao Y, Shi M Y, Meng M, Di H X, Gao H M, Xi R M, Yin Y M. *Biosens. Bioelectron.*, **2025**, 287: 117714.
- [35] Wang Q P, Chen K, Jiang H, Chen C, Xiong C, Chen M, Xu J, Gao X P, Xu S W, Zhou H, Wu Y E. *Nat. Commun.*, **2023**, 14: 5338.
- [36] Yu B, Bai Y J, Gao W Q, Wei J H, Gao C M, Ma X J, Zhu P H. *Food Chem.*, **2025**, 486: 144592.
- [37] Huang J, Wu P F, Qin Y L, Zhang J Y, Wang W J, Yi X Q, Wang G, Leng Y M, Chen Z B. *Talanta*, **2024**, 278: 126485.
- [38] Gao Z Y, Wu H J, Liu Z X, Liu L Z, Zeng Z Q, Yang X F, Wang H Y, Du J, Zheng B Z, Guo Y. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6 (13): 11531–11540.
- [39] Li M, Huang T H, Liao S X, Zhang H L, Wu J K, Huang Q P. *Anal. Chim. Acta*, **2026**, 1413: 345668.
- [40] Shi B F, Su Y B, Zhao J J, Liu R J, Zhao Y, Zhao S L. *Nanoscale*, **2015**, 7 (41): 17350–17358.
- [41] Meng S J, Hong Y, Dai Z Y, Huang W, Dong X C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9 (14): 12453–12460.
- [42] Wang D Y, Huang B T, Liu J, Guo X, Abudukeyoumu G, Zhang Y, Ye B C, Li Y C. *Biosens. Bioelectron.*, **2018**, 102: 389–395.
- [43] DB37/T 3036–2017. Determination of o-Benzenediol, m-Benzenediol, p-Benzenediol in Cosmetics by High Performance Liquid Chromatography. Local Standard of Shandong Province (化妆品中邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚的测定 高效液相色谱法. 山东省地方标准).

(责任编辑: 盛文彦)