

基于二氧化钛/碳纳米管的光电化学传感器用于叶绿素快速检测

杜新月, 刘 豪, 熊成义, 张修华, 陈苗苗*

(湖北大学 化学化工学院, 食品安全研究院, 湖北 武汉 430062)

摘要: 该研究旨在构建一种以二氧化钛/碳纳米管(TiO_2/CNTs)为光电活性探针的光电化学(PEC)传感器, 用于植物叶绿素(Chl)快速定量检测。通过超声混合制备 TiO_2/CNTs 复合探针, 考察了 TiO_2/CNTs 复合材料的形貌、结构和光电流响应能力; 以掺氟氧化锡(FTO)导电玻璃为基底, 将制备的 TiO_2/CNTs 探针修饰在FTO上, 构建PEC传感电极, 通过其对不同浓度Chl的光电流响应, 实现Chl的定量分析。结果表明: 一维CNTs网络交织在多个 TiO_2 纳米球形颗粒表面形成连续的网络复合结构, CNTs良好的导电性促进 TiO_2 光生载流子的分离与传输, 从而增强光电流响应; 基于Chl分子中 $\text{C}=\text{O}$ 键与 TiO_2 表面 Ti^{4+} 之间的配位作用及Chl的光敏化特性, PEC传感器对Chl在10.0~500.0 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内呈良好线性关系, 检出限为5.3 $\mu\text{mol/L}$, 同时表现出优异的选择性、稳定性和重现性。将该PEC传感器用于实际菠菜样品中Chl含量的快速检测, 并与紫外-可见分光光度法的测定结果进行对比验证, 二者一致性良好, 该传感器为植物叶绿素的快速定量检测提供了一种新的技术路径。

关键词: 叶绿素; 二氧化钛; 碳纳米管; 光电化学传感

中图分类号: O657.1; TQ611.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)10-0001-07

Photoelectrochemical Sensor Based on Titanium Dioxide/Carbon Nanotubes for Rapid Detection of Chlorophyll

DU Xin-yue, LIU Hao, XIONG Cheng-Yi, ZHANG Xiu-Hua, CHEN Miao-Miao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Food Safety, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: A photoelectrochemical (PEC) sensor employing titanium dioxide/carbon nanotube (TiO_2/CNT) composites as photoelectroactive probes was developed for the rapid quantitative determination of chlorophyll (Chl) in plants. The TiO_2/CNT composite probes were prepared by ultrasonic mixing, and their morphology, structure, and photocurrent response were systematically investigated. Using fluorine-doped tin oxide (FTO) conductive glass as the substrate, the PEC sensing electrode was fabricated by modifying the FTO surface with the prepared TiO_2/CNT probes. The photocurrent response toward varying concentrations of Chl was investigated to evaluate the analytical performance of the developed PEC sensor. The results showed that the one-dimensional CNTs were intertwined across the surfaces of multiple spherical TiO_2 nanoparticles, forming a continuous interconnected composite structure. The high electrical conductivity of the CNTs facilitated the separation and transport of photogenerated charge carriers in TiO_2 , enhancing the photocurrent response. Owing to the coordination interactions between the $\text{C}=\text{O}$ groups in Chl molecules and Ti^{4+} on the TiO_2 surface, combined with the photosensitization properties of Chl, the PEC sensor showed a linear response to Chl concentrations of 10.0~500.0 $\mu\text{mol/L}$ while exhibiting satisfactory selectivity, stability, and reproducibility. The detection limit was 5.3 $\mu\text{mol/L}$. Moreover, the applicability of the proposed PEC sensor was evaluated by determining Chl in spinach samples, and the results were consistent with those obtained by ultraviolet-visible spectrophotometry, providing a novel analytical approach for the rapid quantification of Chl in plant samples.

Key words: chlorophyll; titanium dioxide; carbon nanotubes; photoelectrochemical sensing

收稿日期: 2026-06-30; 修回日期: 2026-08-06

基金项目: 湖北省自然科学基金杰出青年科学基金项目(2023AFA100)

* 通讯作者: 陈苗苗, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全传感检测, E-mail: chen_mm@hubu.edu.cn

叶绿素(Chl)是植物光合作用中的核心色素,在光能吸收、能量传递及光化学反应过程中发挥重要作用,其含量与植物的光合能力、生长发育、营养状况及环境胁迫响应密切相关,可作为评价植物品质、生长阶段和健康水平的重要指标^[1-2]。目前,植物叶绿素含量主要采用紫外-可见分光光度法和SPAD(Soil and plant analyzer development)叶绿素仪测定^[3-4]。分光光度法通常先用丙酮、乙醇或二甲基亚砜等有机溶剂提取叶绿素,再测定提取液在特征波长处的吸光度并计算含量。然而,样品中共存的內源性色素及叶绿素降解产物可能产生背景吸收以及与叶绿素的特征吸收发生光谱重叠,从而影响叶绿素定量分析的准确性^[5-6]。SPAD叶绿素仪是一种基于叶片对特定波长光透射特性的便携式无损检测设备,通过测量叶片在红光和近红外波段的透射率差异,获得无量纲的SPAD值,但所得SPAD值主要反映叶绿素相对含量,难以对叶绿素精准实现定量检测^[7]。因此,开发高灵敏、快速响应、适用于复杂基质叶绿素检测的新方法,对农业生产、植物保护和生态研究均具有重要的指导意义。

光电化学(PEC)传感作为一种新兴的分析方法,依托其“光激发-电检测”工作机制,具有低背景、高灵敏和快速响应等优势,且可通过集成光电活性材料作为识别元件实现目标分子的选择性检测,在食品分析、生物检测及环境监测等领域展现出广阔的应用前景^[8-10]。PEC传感器的分析性能主要取决于光电活性材料的光吸收能力、载流子分离效率以及对目标物的响应特性^[11-12]。TiO₂具有成本低、化学稳定性好、生物相容性较高和制备方法成熟等优点,是常见的半导体光电材料之一,但其带隙较宽、可见光利用率有限,且光生载流子易发生复合,限制了光电转换效率和信号输出^[13-14]。近年来,已有研究通过将TiO₂与各种导电材料结合有效促进光生载流子的分离与传输,从而提升光电转换效率^[15-16]。碳纳米管(CNTs)具有良好的导电性和电子传输能力^[17],与TiO₂结合后可构建连续导电网络,为光生电子提供快速传输通道,从而促进载流子的分离并增强光电流响应。尽管PEC传感已用于多类目标物检测^[18],但其在Chl定量分析中的应用未见报道。此外,传统高选择性PEC传感体系通常依赖抗体、适配体等生物识别元件,增加了制备流程和成本,并可能影响长期稳定性^[19]。因此,开发无需额外生物识别元件,并兼具高效光电转换、稳定信号输出和良好抗基质干扰能力的PEC传感方法,可望在保证检测灵敏度和选择性的基础上实现复杂样品中Chl的快速定量检测^[20]。

基于此,本研究制备了TiO₂/CNTs光电材料,将其修饰在掺氟氧化锡(FTO)导电玻璃表面,构建了用于蔬菜样品中叶绿素快速定量检测的PEC传感器。通过形貌表征,并结合循环伏安法、电化学阻抗谱和光电流测试,系统考察TiO₂/CNTs光电材料的结构特征、光电子界面电子传输性能及光电流响应。基于Chl通过C=O与Ti⁴⁺的配位作用稳定锚定于TiO₂表面及Chl光敏化作用所引起的光电流变化,所构建的PEC传感器实现了Chl的快速定量检测。本研究为植物叶绿素的快速、灵敏检测提供了新方法,并拓展了PEC传感技术在农产品品质监测中的应用。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

CHI660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);KQ5200DE数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);FEI Talos F200透射电子显微镜(美国赛默飞世尔科技公司);UV-2700型紫外分光光度计(岛津仪器有限公司)。二氧化钛-金红石(99.99%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司;单壁碳纳米管(纯度95%,直径1~2 nm,长度3~30 μm)购自江苏先丰纳米材料科技有限公司;二甲基亚砜、磷酸二氢钾、十二水合磷酸氢二钠购自国药集团化学试剂有限公司;十二烷基苯磺酸钠购自天津市科密欧化学试剂有限公司;抗坏血酸、还原型谷胱甘肽、赤霉素、3-吡啶乙酸、叶绿素购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;FTO导电玻璃购自深圳华南湘城科技有限公司。

1.2 TiO₂/CNTs光电材料制备

TiO₂/CNTs分散液的制备:称取50 mg十二烷基苯磺酸钠置于25 mL棕色玻璃瓶中,加入10 mL超纯水并超声至完全溶解。随后加入10 mg碳纳米管(CNTs),采用超声波清洗仪连续超声分散12 h,制得1 mg/mL CNTs分散液。将TiO₂粉末分散于超纯水中,经超声处理后与上述CNTs分散液混合,配制成TiO₂和CNTs终质量浓度分别为1 mg/mL和0.01 mg/mL的TiO₂/CNTs复合分散液。

Chl标准溶液的制备:准确称取20 mg Chl标准品,加入4 mL无水乙醇,经超声处理使其充分溶

解, 配制成 5 mg/mL Chl 储备液。随后以 0.1 mol/L PBS 缓冲液 (pH 7.4) 逐级稀释, 配制成浓度分别为 10、50、100、200 和 500 $\mu\text{mol/L}$ 的 Chl 标准溶液。

1.3 $\text{TiO}_2/\text{CNTs}/\text{FTO}$ 电极的制备

将掺氟氧化锡 (FTO) 导电玻璃依次经乙醇、超纯水、乙醇超声清洗 15 min, 以去除表面杂质, 随后置于恒温培养箱中干燥。在裁剪为 1 cm $\times$ 1 cm 的聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride, PVC) 疏水层中央打孔 (孔径为 7 mm), 并贴附于 FTO 导电玻璃导电面一端作为传感器基底。将 100 μL TiO_2/CNTs 复合分散液滴涂于 PVC 疏水层圆孔区域, 利用 PVC 疏水性及液体表面张力使液滴稳定分布于 FTO 导电基底表面。室温自然干燥后, 得 $\text{TiO}_2/\text{CNTs}/\text{FTO}$ 光电极。

1.4 Chl 检测过程

采用三电极体系进行光电化学测试, 其中 $\text{TiO}_2/\text{CNTs}/\text{FTO}$ 电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝电极为对电极。将不同浓度的 Chl 标准溶液加入检测区域孵育 5 min 后, 在 405 nm 蓝色 LED 光源照射下进行光电化学检测, 记录电极产生的光电流响应信号。光源与工作电极间的距离约 1.0 cm, 外加偏置电压设置为 0 V。所有光电化学测试均在 0.1 mol/L PBS 缓冲液 (pH 7.4) 中进行。光电流响应测试采用周期性光照模式, 采样间隔设置为 0.1 s, 光照/暗态交替时间均为 10 s。

1.5 菠菜样品的预处理

选取叶绿素含量较高的菠菜作为实际样品。样品预处理参考文献报道的 DMSO 叶绿素提取方法, 无需组织研磨实现叶绿素的高效提取^[21]。首先, 用超纯水充分清洗菠菜叶片, 以去除表面杂质; 随后将叶片剪碎并置于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 二甲基亚砷使其完全浸没。利用叶绿素在有机溶剂中的良好溶解性进行萃取。提取过程中, 采用锡箔纸包裹离心管进行避光处理并室温静置, 直至叶片褪色至浅黄色。经过滤、离心 (5 000 r/min) 后, 所得提取液经 PBS 溶液稀释 10 倍后分别进行 PEC 传感检测和紫外-可见分光光度法分析。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2/CNTs 光电探针的制备与表征

为考察 TiO_2/CNTs 光电探针的微观形貌与结构特征, 采用透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对其进行表征。高分辨 TEM 图显示许多一维 CNTs 形成网络结构包覆于 TiO_2 表面 (图 1A), 其优异的一维电荷传输能力, 可作为光生电子的“纳米高速路”, 有望显著提升载流子分离与传输效率。SEM 结果也显示一维 CNTs 网络交织在多个 TiO_2 纳米颗粒表面, 形成连续的网络结构 (图 1B), 为传感界面的高光电化学响应能力提供有利条件。

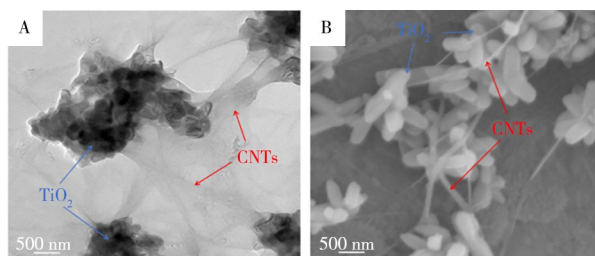


图 1 TiO_2/CNTs 的 TEM 图 (A) 及 TiO_2/CNTs 修饰电极表面的 SEM 图 (B)

Fig. 1 TEM images of TiO_2/CNTs (A) and SEM image of the surface of TiO_2/CNT -modified electrode (B)

2.1 $\text{TiO}_2/\text{CNTss}/\text{FTO}$ 电极的制备及电化学测试表征

以 FTO 导电玻璃作为导电基底, 在其表面贴附带有圆形开孔的聚氯乙烯 (PVC) 疏水限域层, 利用疏水效应和液体表面张力实现光电探针材料的区域化修饰。随后, 将 TiO_2/CNTs 分散液采用滴涂法修饰于开孔暴露的电极区域, 经自然干燥得到 $\text{TiO}_2/\text{CNTs}/\text{FTO}$ 电极 (图 2)。

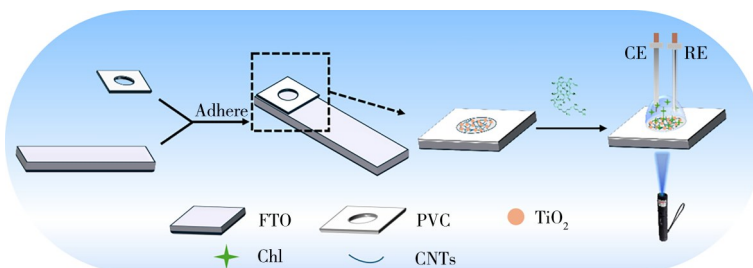


图 2 $\text{TiO}_2/\text{CNTs}/\text{FTO}$ 光电化学传感器的构建过程示意图

Fig. 2 Schematic of the fabrication process of $\text{TiO}_2/\text{CNTs}/\text{FTO}$ photoelectrochemical sensors

采用循环伏安法(CV)分别对TiO₂/FTO和TiO₂/CNTs/FTO光电极进行电化学测试(图3A)。在光照条件下, TiO₂/FTO光电极的氧化还原峰电流较低且峰形较宽, 表明其界面电子传递速率较慢, 这归因于TiO₂半导体本身导电性较差, 光生电子在向FTO基底传输过程中易与空穴发生复合, 且缺乏高效的导电通路, 导致界面电荷转移阻抗较大。相比之下, TiO₂/CNTs/FTO光电极的氧化还原峰电流显著增大, 说明CNTs的引入有效改善了电极界面的电子传输能力, 促进电荷转移过程, 从而提高了光电极的电化学响应性能。

为获得最佳光电响应性能, 对TiO₂/CNTs/FTO光电探针中CNTs的添加量进行优化。如图3B所示, 固定TiO₂的质量浓度为1 mg/mL, 随着CNTs质量浓度的变化, 光电流响应呈现先升后降的趋势。当CNTs的质量浓度为0.01 mg/mL时, TiO₂/CNTs/FTO光电极获得最大的光电流响应。这可能是由于适量CNTs能够在TiO₂纳米颗粒之间构建有效的电子传输网络, 促进光生载流子的分离与迁移; 而当CNTs含量过高时可能降低TiO₂的有效光吸收, 从而导致光电流响应下降。因此, 后续实验均采用0.01 mg/mL CNTs为最佳添加量制备TiO₂/CNTs光电探针。

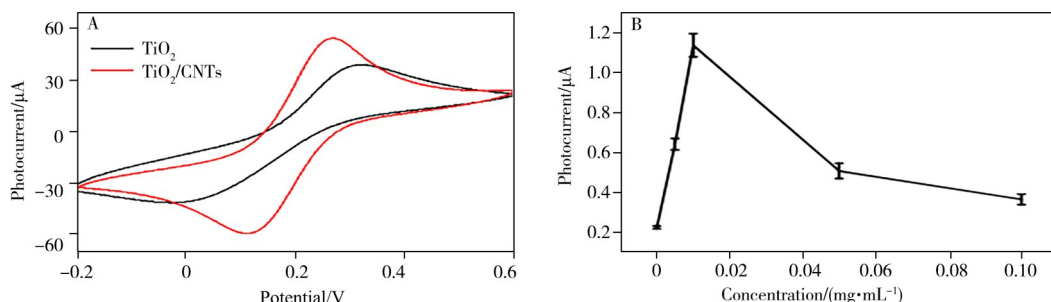


图3 TiO₂/FTO光电极和TiO₂/CNTs/FTO光电极的CV曲线(A); 不同浓度CNTs合成的TiO₂/CNTs/FTO电极的光电流响应(B)
Fig. 3 Cyclic voltammograms of TiO₂/FTO and TiO₂/CNTs/FTO photoelectrodes(A); Photocurrent responses of TiO₂/CNTs/FTO electrode with varying CNT concentrations(B)

2.3 实验可行性分析

为评估构建的PEC传感器对Chl检测的可行性, 测试不同修饰电极及加入Chl前后的光电流响应和电化学阻抗谱(EIS)。如图4A所示, 与TiO₂修饰电极相比, TiO₂/CNTs修饰电极在光照条件下产生更强的光电流响应, 表明CNTs的引入有效促进光生载流子的分离与传输, 提高了光电转换效率。加入100 μmol/L Chl后, 光电流进一步增强。这可能是由于Chl在TiO₂/CNTs光电界面上的吸附作用, 且Chl分子具有较强的可见光吸收能力, 在光照下可被激发并产生光生电子, 随后电子转移至TiO₂的导带, 进而增强PEC信号。EIS结果显示(图4B), 在光照条件下, TiO₂/CNTs修饰电极的电荷转移电阻明显低于TiO₂修饰电极, 表明CNTs能有效促进光生载流子的转移, 提高电极的电荷传递能力。将TiO₂/CNTs修饰电极在100 μmol/L Chl溶液中浸泡5 min后进行EIS测试, 在光照条件下, 电荷转移电阻进一步减小, 表明Chl在电极界面上的吸附有利于界面电荷传递。该结果与图4A结果一致。

以上结果表明, TiO₂/CNTs光电材料具有良好的光电响应性能和界面电子传输能力, 且能够对Chl产生明显的光电流响应。为获得最佳检测条件, 对孵育时间进行优化。如图4C所示, 固定叶绿素浓度为100 μmol/L, 随着孵育时间(1, 3, 5, 7, 10 min)的增加, PEC响应逐渐增强, 并在5 min时趋于稳定, 因此选择5 min作为后续实验的孵育时间。

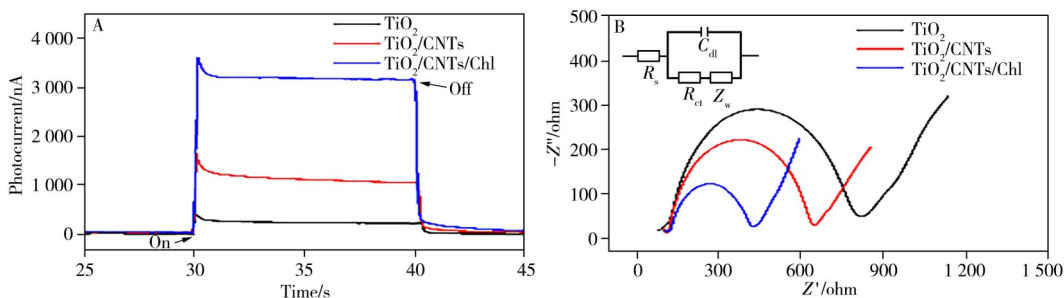


图4 不同修饰电极的光电流响应(A)及交流阻抗曲线(B)

Fig. 4 Photocurrent responses(A) and electrochemical impedance spectra(B) of different modified electrodes

2.4 PEC传感器的表征及Chl检测机理

为进一步探究Chl与TiO₂/CNTs在电极表面的界面相互作用,对TiO₂/CNTs/FTO修饰电极及经100 μmol/L Chl溶液孵育5 min后的TiO₂/CNTs/FTO进行X射线光电子能谱(XPS)分析。Ti 2p的高分辨XPS谱图结果显示,TiO₂/CNTs中Ti 2p_{3/2}和Ti 2p_{1/2}的结合能分别位于473.36 eV和465.66 eV,表明Ti主要以Ti⁴⁺形式存在(图5A)。经Chl孵育后,上述两个峰位均向高结合能方向偏移约0.82 eV,表明Chl吸附后,TiO₂中Ti的局域化学环境发生改变,电子密度发生变化,证实Chl与TiO₂之间存在界面电子相互作用。Chl/TiO₂/CNTs的O 1s高分辨XPS谱图结果显示,在531.50 eV处出现C=O基团的特征峰,进一步确认Chl已成功负载于TiO₂表面(图5B)。综合以上结果可以推断,Chl分子中的C=O基团与TiO₂表面不饱和Ti原子之间形成配位键合,从而赋予所构建的PEC传感器高效检测Chl的能力。

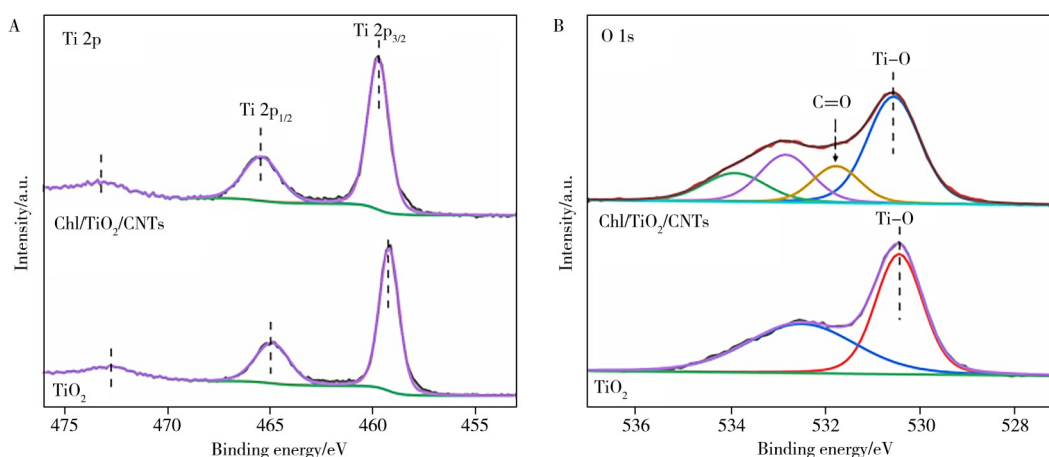


图5 Chl孵育前后TiO₂/CNTs/FTO的Ti 2p(A), 及O 1s(B)元素的高分辨XPS图谱

Fig. 5 High-resolution XPS spectra for Ti 2p(A) and O 1s(B) of TiO₂/CNTs/FTO before and after Chl incubation

采用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)对TiO₂的光学性质进行分析。如图6A所示,TiO₂在紫外光区域(300~400 nm)表现出明显的光吸收。根据Kubelka-Munk函数转换后的Tauc plot曲线,计算得到TiO₂的光学带隙约为2.98 eV(图6B)。此外,价带X射线光电子能谱(VB-XPS)结果表明,TiO₂的价带位置位于-0.20 eV(vs. NHE)(图6C)。基于以上结果,Chl促进TiO₂/CNTs光电流响应的电子转移路径如图6D所示。首先,Chl分子通过C=O键与TiO₂表面的Ti⁴⁺形成配位作用^[22-23],从而稳定锚定于TiO₂表面。在蓝色LED光源照射下,TiO₂吸收光子产生电子-空穴对。同时,传感界面的Chl作为光敏剂吸收光子后产生激发态电子,光生电子与Chl的激发态电子均注入TiO₂导带,经由碳纳米管导电网络快速传输至外电路,从而使光生载流子高效分离,同时加速界面电荷传输,产生显著增强的光电流信号。

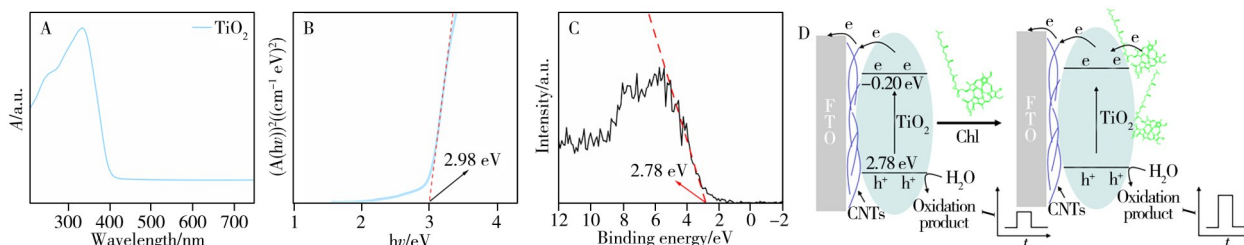


图6 TiO₂的UV-Vis DRS谱(A)、光学带隙(B)及价带-XPS谱(C); TiO₂/CNTs对Chl检测的PEC传感机理示意图(D)

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectrum(A), optical band gap(B), and valence band XPS spectrum(C) of TiO₂;

Schematic of the PEC sensing mechanism of TiO₂/CNTs for Chl detection(D)

2.5 PEC传感器分析性能评价

2.5.1 线性范围与灵敏度 采用所构建的PEC传感器对不同浓度Chl进行检测,评估PEC传感器的定量检测性能。如图7A所示,光电流响应随Chl浓度的升高而增强,且光电流的相对变化值($\Delta I/I_0$)

与 Chl 浓度对数值在 10~500 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好线性关系 (图 7B), 线性方程为 $\Delta I/I_0 = 150.4 \lg c - 99.53$ ($r^2 = 0.9984$), 检出限为 5.3 $\mu\text{mol/L}$ 。

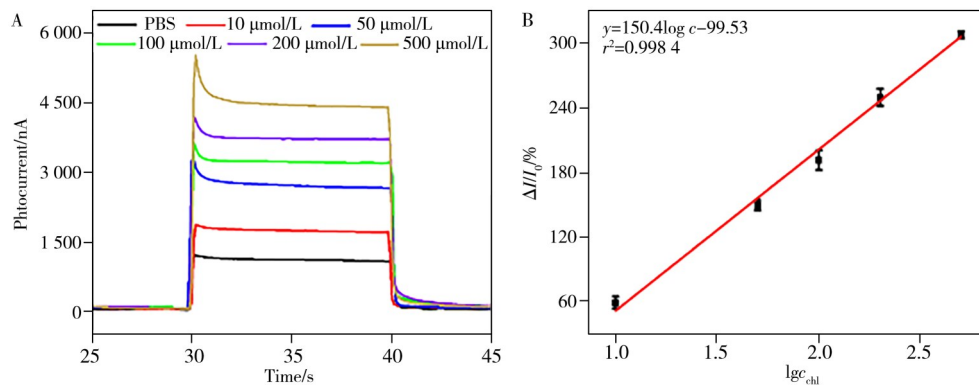


图 7 不同浓度叶绿素标准溶液的光电信号(A)及光电化学传感器对叶绿素的线性拟合曲线(B)

Fig. 7 Photocurrent signals of chl standard solutions at varying concentrations(A), and linear calibration curve of the photoelectrochemical sensor for chl(B)

2.5.2 重复性与稳定性 对同一电极进行连续光电流响应测试, 以考察传感器的稳定性。结果显示, 在连续 2 h 的测试过程中, 光电流响应基本保持稳定, 相对标准偏差(RSD)为 2.2%, 表明所构建的 PEC 传感器具有良好的重复性和稳定性。采用 5 个独立制备的 TiO_2/CNTs 修饰电极, 在相同实验条件下对叶绿素进行检测, 光电流响应基本一致, 相对标准偏差为 2.7%, 结果表明传感器具有良好的制备重现性。此外, 将制备好的传感器置于室温避光保存, 分别在不同储存时间(0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9d)进行检测, 并记录其光电流响应变化。结果显示, 在储存 9 d 后, 传感器响应信号保持稳定(RSD=1.8%), 表明其具有良好的储存稳定性。

2.5.3 方法的选择性 在优化条件下, 选取 Chl 检测浓度(10 $\mu\text{mol/L}$)10 倍(即 100 $\mu\text{mol/L}$)的赤霉素(GA)、抗坏血酸(AA)、3-吲哚乙酸(IAA)、还原型谷胱甘肽(GSH)作为干扰物, 采用构建的 PEC 传感器进行测试(图 7F)。结果表明, 高浓度的 GA、AA、IAA 和 GSH 单独存在时, 光电流变化均很小; 而向干扰物混合液中加入 10 $\mu\text{mol/L}$ Chl 后, 光电流恢复至与仅含 Chl 时相近的水平, 表明在较高浓度下上述干扰物对目标 Chl 检测无明显影响。

2.5.4 与其他方法的比较 为进一步评估本研究所构建 PEC 传感器的分析性能, 将其与文献报道的叶绿素主要检测方法进行比较。如表 1 所示, 紫外-可见分光光度法(UV-Vis spectrophotometry)和高效液相色谱法(HPLC)检出限较低(0.2 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.4 $\mu\text{mol/L}$), 但依赖大型仪器, 较难现场应用^[24-25]。SPAD 叶绿素仪虽便携, 但仅提供相对读数, 易受叶片厚度、水分等干扰, 难以精准定量^[26]。荧光法灵敏度高, 但植物提取液中的浊度和环境光会影响检测结果准确性^[27]。传统电化学法操作简便, 但检出限较高(46.2 $\mu\text{mol/L}$), 且抗坏血酸、谷胱甘肽等电活性物质易产生交叉干扰^[28]。而本文所构建的 PEC 传感器表现出良好的检测范围和灵敏度。

表 1 近年叶绿素检测方法与本文所构建的 PEC 传感器对比

Table 1 Comparison of recent chlorophyll detection methods with the PEC sensor constructed in this work

Method	Linear range/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	LOD/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Reference
UV-Vis spectrophotometry	3.3~22.4	0.2	[24]
HPLC	5.5~56.0 L	0.4	[25]
SPAD meter	N/A [*]	N/A	[26]
Electrochemistry	46.2~111	46.2	[28]
This work	10~500	5.3	The method

2.6 实际菠菜样品中 Chl 的检测

为验证所构建的 PEC 传感器在实际样品检测中的准确性, 分别采用紫外-可见分光光度法和所构建的 PEC 传感器测定不同批次菠菜样品提取液中的 Chl 含量^[24]。如表 2 所示, 两种方法的测定结果无显著性差异, 表明所构建的 PEC 传感器具有良好的准确性和可靠性, 可用于蔬菜实际样品中 Chl 的快速定量检测。

表 2 紫外-可见分光光度法与 PEC 传感器检测实际样品结果的对比

Table 2 Comparison of the results for real sample analysis obtained by UV-Vis spectrophotometry and the PEC sensor

Sample	UV-Vis spectrophotometry/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	PEC sensor method/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
Sample 1	48.49 $\pm$ 0.81	49.63 $\pm$ 1.06
Sample 2	49.63 $\pm$ 1.00	49.24 $\pm$ 1.37
Sample 3	49.05 $\pm$ 1.66	49.46 $\pm$ 1.56

3 结 论

本文成功构建了一种基于 TiO_2/CNTs 光电材料的 PEC 传感器, 实现了菠菜样品中 Chl 的快速、灵敏定量检测。所制备的 TiO_2/CNTs 光电材料表现出优异的 PEC 响应性能。在无生物识别元件的条件下, Chl 通过 $\text{C}=\text{O}$ 与 Ti^{4+} 的配位作用稳定锚定于 TiO_2 表面及 Chl 的光敏化效应共同促进光电极界面电子传输, 实现了 Chl 的快速、灵敏检测, 检出限为 $5.3 \mu\text{mol/L}$ 。所构建的 PEC 传感器同时表现出优异的选择性和稳定性。用于菠菜实际样品的检测, 该 PEC 传感器表现出良好的准确性和适用性, 为 Chl 的快速、高灵敏检测提供了新的技术平台。

参考文献:

- [1] Zhang K Y, Li W L, Li H C, Luo Y F, Li Z, Wang X S, Chen X D. *Adv. Sci.*, **2023**, 10(36): 2305552.
- [2] Ruan Y F, Zhang N, Zhu Y C, Zhao W W, Xu J J, Chen H Y. *Acta Phys. Chim. Sin.* (阮弋帆, 张楠, 朱圆城, 赵伟伟, 徐静娟, 陈洪渊. 物理化学学报), **2017**, 33(3): 476–485.
- [3] Hao X F, Wang Y X, Wang J, Zeng Y T, Kang W J, Niu L M. *Chem. Res. Appl.* (郝旭峰, 王艳仙, 王佳, 曾雨婷, 康维钧, 牛凌梅. 化学研究与应用), **2019**, 31(11): 1858–1868.
- [4] Zhong L, Wei X P, Feng S S, Li J P. *J. Instrum. Anal.* (钟立, 魏小平, 冯莎莎, 李建平. 分析测试学报), **2018**, 37(4): 496–506.
- [5] Zhao Y T, Shen Y F. *Mater. Rep.* (赵玉婷, 沈艳飞. 材料导报), **2017**, 31(13): 138–145.
- [6] Jiang J J, Xie X Y, Li F Y. *J. Chin. Ceram. Soc.* (蒋佳洁, 谢新媛, 李风煜. 硅酸盐学报), **2025**, 53(1): 95–101.
- [7] Chiarenza G M, Slavich E, Moles A T. *Appl. Plant Sci.*, **2024**, 12(6): e11610.
- [8] Song J, Chen Y Q, Li L, Tan M Q, Su W T. *Molecules*, **2024**, 29(3): 560.
- [9] Liu X P, Chen J S, Mao C J, Niu H L, Song J M, Jin B K. *Biosens. Bioelectron.*, **2018**, 116: 23–29.
- [10] Tu W W, Dong Y T, Lei J P, Ju H X. *Anal. Chem.*, **2010**, 82(20): 8711–8716.
- [11] Lima F M R, Freires A S, Pereira N M, Silva G G, Rocha C Q, Damos F S, Luz R C S. *Microchim. Acta*, **2018**, 185(11): 521.
- [12] Guo L, Yin H, Xu M L, Zheng Z T, Fang X H, Chong R, Zhou Y Y, Xu L Q, Xu Q, Li J, Li H B. *ACS Sens.*, **2019**, 4(10): 2724–2729.
- [13] Liu M C, Ding X, Yang Q W, Wang Y, Zhao G H, Yang N J. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 331: 309–320.
- [14] Li L, Xie Y Y, Luo C F, Pen G W, Min Z, Huang X G, Fu R M, Gao Y S, Wang Z D, Lu L M. *Food Chem.*, **2025**, 465: 141893.
- [15] Kang K, Zhang H, Jia L C, Tan X X, Wang B B, Gao X, Fu Y, Niu L M, Ji X P. *Sens. Actuators B*, **2024**, 413: 135894.
- [16] Ye Z W, Qin H H, Wei X J, Tao T, Li Q J, Mao S. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 485: 136897.
- [17] Hua R, Hao N, Lu J W, Qian J, Liu Q, Li H A, Wang K. *Biosens. Bioelectron.*, **2018**, 106: 57–63.
- [18] Bai X Y, Zhang Y, Gao W K, Zhao D Y, Yang D P, Jia N Q. *Biosens. Bioelectron.*, **2020**, 168: 112522.
- [19] Yan G H, Han Z, Hou X H, Yi S S, Zhang Z T, Zhou Y, Zhang L Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 650: 1319–1326.
- [20] Siavash Moakhar R, Goh G K L, Dolati A, Ghorbani M. *Appl. Catal. B*, **2017**, 201: 411–418.
- [21] Hiscox J D, Israelstam G F. *Can. J. Bot.*, **1979**, 57(12): 1332–1334.
- [22] Fuziki M E K, Tusset A M, dos Santos O A A, Lenzi G G. *Reactions*, **2023**, 4(4): 766–778.
- [23] Mahadik S A, Yadav H M, Mahadik S S. *Colloids Interface Sci. Commun.*, **2022**, 46: 100558.
- [24] María Fernanda Fernández-León, Lozano M., Ayuso M. C., Fernández-León A. M., González-Gómez D. *J. Food Compos. Anal.*, **2010**, 23(8): 809–813.
- [25] An Z H, Zhang H Y, Yin J X, Zhang P, Yao M, Huang K. *J. Rock Miner. Anal.*, **2024**, 43(3): 476–486.
- [26] Zavafer A, Labeeuw L, Mancilla C. *Plant Phenom*, **2020**, 2020: 6293145.
- [27] Zhang T K, Sim Y L, Luo J C, Ye S M. *Biosensors*, **2025**, 15(12): 787.
- [28] Wang Y Z, Chen L F, Compton R G. *Food Chem.*, **2020**, 323: 126844.

(责任编辑: 龙秀芬)