

文章编号: 1004-4353(2016)03-0221-06

花状氧化铜/还原氧化石墨烯复合物的 制备和表征及其电化学应用

董培辉, 胡海霞, 杨炜泽, 闫亚茹, 胡世荣*

(闽南师范大学 化学与环境学院, 福建 漳州 363000)

摘要: 制备了三维花状氧化铜纳米材料及氧化铜(CuO)/还原氧化石墨烯(rGO)纳米复合材料, 并利用 SEM、TEM、XRD、Raman 和 XPS 对合成的纳米材料进行了表征. 将所制备的纳米材料应用于修饰电极构建扑热息痛生物传感器, 实验结果显示: 相比于氧化铜和还原氧化石墨烯的单一材料, 纳米复合材料修饰的电极对检测扑热息痛具有较强的氧化还原能力, 并且在浓度 $3.00 \sim 500 \mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 检出限为 $0.19 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$). 此外, 该生物传感器用于测定实际样品的结果令人满意.

关键词: 花状氧化铜; 还原石墨烯; 扑热息痛; 生物传感器

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

The preparation and characterization of flowerlike CuO/reduced graphene oxide nanocomposite and its electrochemical applications

DONG Peihui, HU Haixia, YANG Weize, YAN Yaru, HU Shirong*

(College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: The 3D flowerlike CuO and CuO/reduced graphene oxide nanocomposite were prepared in this paper, the SEM, TEM, XRD, Raman and XPS were utilized to characterize the obtained nanomaterials. The as-prepared nanomaterials were employed to modify the electrodes for constructing the paracetamol biosensor, the results show that the hybrid modified electrode for detecting the paracetamol with excellent redox ability compared with single CuO or reduced graphene oxide, and in the range of $3.00 \sim 500 \mu\text{mol/L}$ for paracetamol concentration have a good linear relationship, the detection limit is $0.19 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$). Moreover, this biosensor was employed to detect practical samples with satisfactory results.

Keywords: flowerlike CuO; reduced graphene oxide; paracetamol; biosensor

0 引言

扑热息痛(Paracetamol)作为一类感冒药, 通常用于退热、宁嗽和止痛^[1], 但是, 高剂量的扑热息痛类药物会导致人体中毒素的过量积累而引起肝脏、血液系统和神经系统的副反应^[2]; 因此, 在扑热息痛的制备过程中精准地定量分析它的含量十分重要. 电化学检测法是近年来新兴的一种仪

器分析法, 相比于色谱分析法^[3]、分光光度法^[4]、化学发光法^[5]等分析法, 其具有仪器简单、易操作、可携带、低成本等优势^[6]. Bui 等^[7]通过电化学沉积法将金纳米粒子和谷氨酸共沉积在单壁碳纳米管上, 将该复合材料用于修饰电极检测扑热息痛时表现出优秀的电催化能力; Tsierkezos 等^[8]利用化学气相沉积技术制备了氮掺杂多壁碳纳米管复合材料, 并将其用于修饰电极检测扑热

息痛,检测限低至 $0.49 \mu\text{mol/L}$.

还原氧化石墨烯不仅具有与石墨烯相似的物理结构和化学特性^[9],而且具有氧化石墨烯的亲水性和亲酯性^[10].近年来,还原氧化石墨烯与金属氧化物的纳米复合材料已成为众多科学家的研究焦点^[11-12],因为引入金属氧化物后能有效地避免氧化石墨烯还原过程中易自主聚合的问题^[13]和提高纳米复合材料的电催化活性^[10].氧化铜作为优秀的 P-型半导体过渡金属氧化物,由于具有廉价、稳定性好等优点,一直受到学者们的关注^[14].目前为止,多种形貌的氧化铜纳米材料已经被成功合成,例如线型^[15]、球形^[16]、片状型^[17]等.本文利用水热法可控地合成了三维花状氧化铜纳米材料,并以还原氧化石墨烯为“基垫”成功制备了花状氧化铜/还原氧化石墨烯纳米复合材料,并将其用于修饰电极电化学传感分析扑热息痛,以探究其对检测扑热息痛的电催化活性.

1 实验部分

1.1 材料与方法

扑热息痛购自上海阿拉丁生化科技有限公司, Na_2CO_3 、 CuCl 、 KOH 、抗坏血酸(AA)、葡萄糖和甲醇均购自西陇化工股份有限公司,尿酸(UA)和多巴胺(DA)购自国药集团化学试剂有限公司(上海).用 SEM 和 TEM 对样品的表面形貌和内部结构进行分析,用 XRD 和 Raman 对样品的成分、晶型和状态进行分析,用 XPS 对样品的元素价态进行分析确定.实验均在三电极体系的 CHI660E 电化学工作站上完成, Ag/AgCl 电极、铂丝电极和玻碳电极(直径=3 mm)分别作为参比、辅助和工作电极.

1.2 CuO 和 CuO/rGO 纳米复合材料的制备

CuO 的制备:将体积比为 1 : 5 的甲醇和超纯水的 80 mL 混合溶液加入到 100 mL 的烧杯中,然后依次称取 $0.15 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$,一定量的 CuCl (分别为 0.3, 0.2, 0.15, 0.1, 0.05, 0.01 g) 和 2.47 g KOH 加入到上述的烧杯中,搅拌 15 min 后将反应液移至 100 mL 的反应釜中;在 75°C 下持续反应 24 h 后,所得产物经离心和洗涤后,在真空干燥箱中于 60°C 下干燥 12 h.

CuO/rGO 纳米复合材料的制备:称取 40 mg 的氧化石墨烯(GO)超声溶解于体积比为 1 : 5 的

甲醇和超纯水的 80 mL 混合溶液中,然后依次加入 $0.15 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$, 0.1 g CuCl 和 2.47 g KOH ,持续搅拌 15 min 后将反应液移至 100 mL 的反应釜中;在 75°C 下持续反应 24 h,所得产物经离心和重复洗涤至中性后,在 60°C 下干燥 12 h.

1.3 电化学表征和机理

利用循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)对修饰电极检测扑热息痛进行电化学检测,如图 1 所示.

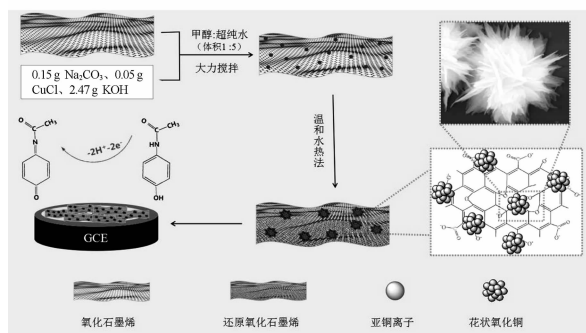
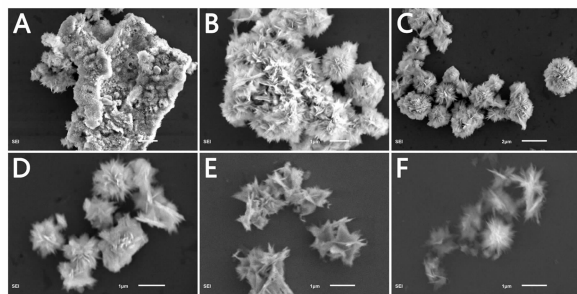


图 1 CuO/rGO 纳米复合材料的制备及修饰于电极传感分析扑热息痛的过程

2 结果与分析

2.1 材料的表征和分析

图 2 中的(A)–(F)分别为加入不同量的 CuCl 所合成的 CuO 产物的低倍 SEM 图.根据 SEM 图,本文选择分布均匀、尺寸大小均一的 CuO 产物(D)进一步与氧化石墨烯复合制备 CuO/rGO 纳米复合材料.



A) 0.3 g B) 0.2 g C) 0.15 g D) 0.1 g E) 0.05 g F) 0.01 g

图 2 CuO 的低倍 SEM 图

图 3 A 为 CuO 的高倍 SEM 图,从图中可知,氧化铜的粒径在 $1 \mu\text{m}$ 左右,且氧化铜颗粒形似由许多薄而宽的纳米“花瓣”构建而成的“花朵”.图 3 B 为 CuO 颗粒的 TEM 图.从图 3 C CuO 的

HRTEM 图中可清楚地看出 CuO 晶体的晶格间距约为 0.25 nm, 匹配 (−111) 位面。图 3 D 为 CuO/rGO 纳米复合物的 TEM 图。

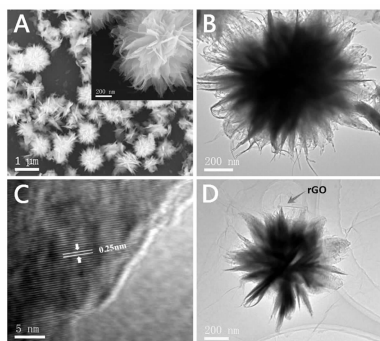


图3 CuO的SEM(A)、TEM(B)、HRTEM(C)图及CuO/rGO的TEM图(D)

图4 A为GO(a)、rGO(b)、CuO(c)和CuO/rGO(d)的XRD图。在曲线a中约在 10.8° 出现一个衍射峰匹配氧化石墨烯的出峰位置,在曲线b中约在 25.1° 的衍射峰匹配还原氧化石墨烯。在曲线c中,XRD图的衍射峰匹配单斜晶结构的氧化铜(JCPDF: # 48-1548)^[18-19];另外,可能由于亚铜离子在反应过程中没有全部氧化成铜离子,导致产物中存在少量的 Cu_2O 杂质。在曲线d的CuO/rGO的XRD图中,没有明显出现任何属于氧化铜外的杂质峰,其原因可能是还原氧化石墨烯具有的高电流密度和低过电位更有利于亚铜离子氧化成铜离子^[20]。

图4 B为rGO和CuO/rGO的Raman光谱图,从图中可知2个典型的峰分别为D模和G模。从图4 B的插图中可知,rGO和CuO/rGO的 I_D/I_G 值分别为1.284和1.564。 I_D/I_G 值越大,材料结构的混乱度越大,由此说明加入0.0126 mol/L CuCl后使还原后的氧化石墨烯的结构缺陷发生变化,同时也暗示了氧化铜与还原氧化石墨烯复合到了一起。

CuO/rGO纳米复合材料的元素价态通过XPS进行分析,见图5。从图5 A可知,复合材料的表面含有C、O和Cu 3种元素。从图5 B的C(1s)谱图可知,碳元素在284.6,286.5 eV和288.1 eV的3个峰分别匹配C—C、C=C或C—H, C—O和O=C—O。从图5 C的O(1s)谱图中可知,主要峰值531.5,533.1 eV和530.8 eV分别对应CuO, C—OH或C—O—C和 O^{2-} , O或 O_2^-

的存在形式;此外,两个较弱的峰(532.6 eV和535.8 eV)匹配O—C、C=O或O—C—O和 H_2O 。图5 D为典型的Cu(2p) XPS谱图。

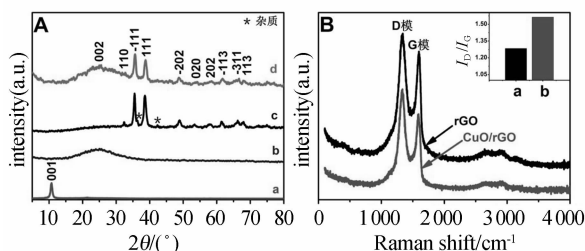


图4 GO(a)、rGO(b)、CuO(c)和CuO/rGO(d)的XRD谱图(A)及rGO和CuO/rGO的Raman谱图(B)(插图为rGO(a)和CuO/rGO(b)的 I_D/I_G 值)

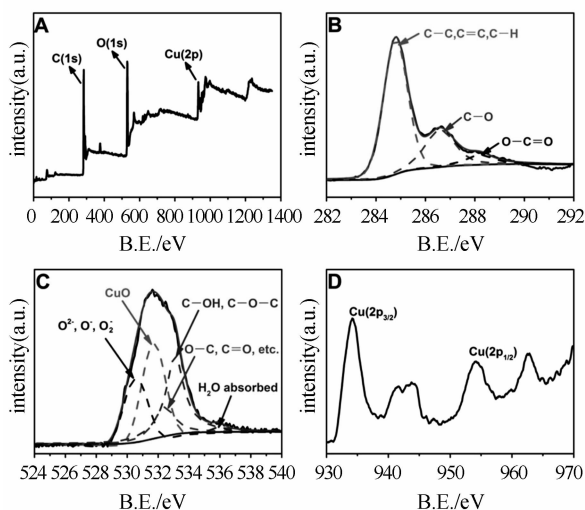
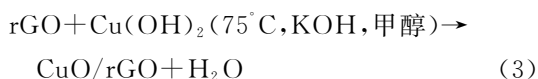
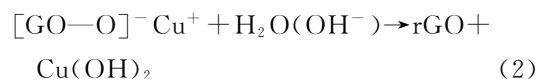


图5 CuO/rGO的XPS光谱图(其中A为总览、B为C(1s)、C为O(1s)、D为Cu(2p)图)

在纳米复合材料的合成过程中,氧化铜通过原位结晶锚定在被还原的氧化石墨烯上,可以解释如下:反应前,超声、搅拌使亚铜离子通过静电吸引和配位效应与氧化石墨烯表面的含氧官能团结合;反应中,亚铜离子于适当的条件下在还原氧化石墨烯上更容易氧化成铜离子,随后铜离子与 OH^- 结合形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。进一步, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在强碱、温和、液压以及较长的反应时间下逐渐分解成CuO。在整个复杂的反应体系里,复合材料生长的主要过程可能如下:



2.2 修饰电极的 CV 测试

图 6 为空白电极(a)、CuO/GCE(b)、rGO/GCE(c)和 CuO/rGO/GCE(d)电分析扑热息痛的 CV 曲线图. 图 6 中曲线 b 显示扑热息痛在 CuO/GCE 上是一个准可逆的电化学过程, 并有一个弱的氧化峰, 电流值为 $4.47 \mu\text{A}$. 从插图中可知, 空白电极相较于 CuO/GCE 对扑热息痛的氧化还原能力几乎可以忽略. 曲线 c 显示扑热息痛在 rGO/GCE 上有一个相对较强的氧化峰, 电流值为 $11.86 \mu\text{A}$. 值得注意的是, 在曲线 d 中 CuO/rGO/GCE 对检测扑热息痛显示出较强的电分析能力, 其氧化峰电流值约为 rGO/GCE 的 2.2 倍 ($25.57 \mu\text{A}$), 其原因可能是协同效应和纳米尺寸效应促进了 CuO/rGO/GCE 对扑热息痛的氧化还原能力.

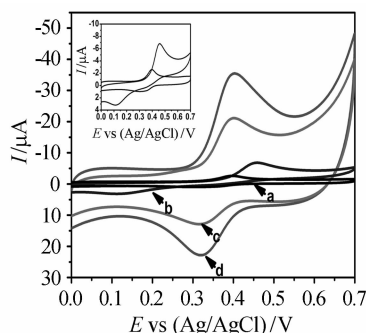


图 6 空白电极(a)、CuO/GCE(b)、rGO/GCE(c)和 CuO/rGO/GCE(d)在含有 0.2 mmol/L 扑热息痛的 0.2 mol/L PBS (pH 7.4) 中的 CV 曲线图 (扫速为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 插图为空白电极(a)和 CuO/GCE(b)放大的 CV 曲线图)

2.3 扫速的影响

图 7 为扫速对 CuO/rGO 电极电分析扑热息痛的峰值电流的影响. 从图 7 A 中可知, 峰值电流随着扫速的增加而增大, 体现出动力学限制. 由图 7 B 可知, 氧化峰电流值(I_{pa})与扫速(v)呈线性相关关系, 线性方程为: $I_{pa}(\mu\text{A}) = -11.92 v - 1.71$ ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, $R^2 = 0.9867$), 这表明其机理是一个典型的吸附控制过程. 此外, 从图 7 B 的插图中可知, 峰值电压(E_p)与扫速的对数值($\log v$)呈线性相关关系, 其线性方程分别为: $E_{pa}(\text{V}) = 0.0602 \times \log v + 0.4689$ ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, $R^2 = 0.9772$) 和 $E_{pc}(\text{V}) = -0.0324 \log v + 0.2719$ ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, $R^2 = 0.9848$), 结合 Laviron 方程^[21-22]可求出电子转移系数(α)、电子转移(n)和电子转移速率常数(k_s)分别为

0.65 , 2.8 s^{-1} 和 0.36 s^{-1} , 其中 α 值 0.65 大于理论值 0.5 , 这可能是由于吸附作用使扑热息痛在阳极大量聚集导致阳极电流密度高于阴极电流密度的结果, 这也证明了 CuO/rGO 电极电分析扑热息痛是一个吸附控制优于扩散控制的准可逆过程.

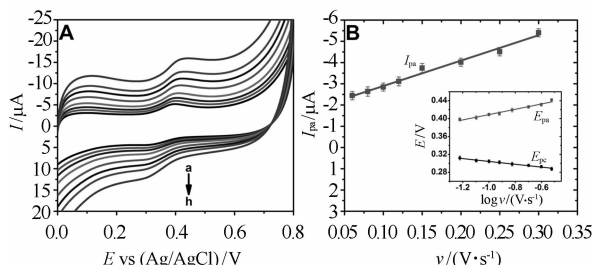


图 7 CuO/rGO/GCE 在含有 20 $\mu\text{mol/L}$ 扑热息痛的 0.2 mol/L PBS (pH 7.4) 于不同扫速 (从 a 到 h: 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15, 0.2, 0.25, $0.3 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) 下的 CV 曲线图(A)以及氧化峰电流值与扫速的关系图(B) (插图为峰电压值与扫速对数值的关系图)

2.4 pH 的影响

图 8 A 为 pH 值 (在 4~8 范围内) 对 CuO/rGO 电极电分析扑热息痛的峰值电流的影响. 从图 8 B 中可知, E_{pa} , E^0 , E_{pc} 与 pH 值均呈线性相关关系, 电压值与 pH 值的线性方程为: $E^0(\text{V}) = -0.0588 \text{ pH} + 0.7787$, $R^2 = 0.9889$, 根据简化的 Nyquist 方程: $E_{pc} = E^0 - (0.0585 m/n) \text{ pH}$, m 和 n 分别为质子和电子数, 可知线性方程的斜率 0.0588 pH 与理论斜率 0.0585 pH 非常接近, 这表明该电分析是一个两质子和两电子的过程. 由图 8 B 的插图可知, pH 值为 5 时灵敏度达到最高, 因此, 将 pH 值为 5 作为最优条件进行下一步电化学实验.

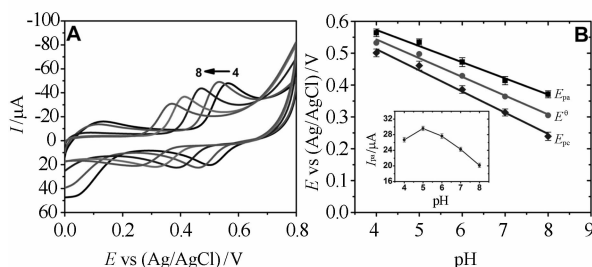


图 8 CuO/rGO/GCE 在含有 0.2 mmol/L 扑热息痛的 0.2 mol/L PBS 于不同 pH 值 (4, 5, 6, 7, 8) 下的 CV 曲线图(A) (扫速为 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) 以及峰电压值 E_{pa} , E^0 , E_{pc} 与 pH 值的关系图(B) (E^0 为式电压, 插图为阳极峰电流值与 pH 值的关系图)

2.5 扑热息痛的检测

在最优条件下,用 DPV 对不同浓度的扑热息痛进行检测,实验结果如图 9 所示.由插图可知,峰值电流(I_p)随着扑热息痛浓度(C)的增加而增大,在 $3.00\sim 500\text{ }\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内呈线性相关关系,线性方程为: $I_p(\text{ }\mu\text{A})=-0.137\text{ }C(\text{ }\mu\text{mol/L})-1.433$, $R^2=0.998\text{ }6$,检出限为 $0.19\text{ }\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$).将本文传感器与已报道的传感器进行比较,结果表明本文扑热息痛传感器具有较好的应用前景,见表 1.

2.6 干扰测试

在含有 0.2 mmol/L 扑热息痛的 0.2 mol/L PBS 溶液中,本文对各种可能存在的小分子干扰物质进行了测试.实验结果表明,在分别添加 0.1 mmol/L 葡萄糖、AA、DA、UA 和 0.5 mmol/L 混合离子溶液(K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- ,

NO_3^-)后信号峰能很好地分离,且信号值改变小于 7%,这说明此传感器具有良好的选择性.

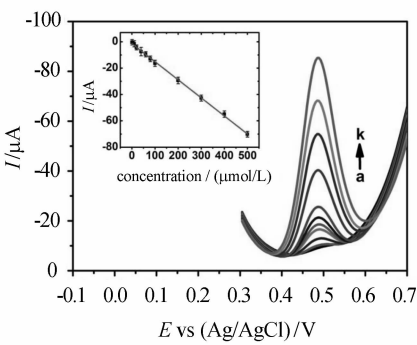


图 9 CuO/rGO/GCE 在含有不同溶度扑热息痛(3,10, 20,40,60,80,100,200,300,400,500 $\mu\text{mol/L}$)的 0.2 mol/L PBS (pH=5)中的 DPV 曲线图(扫速为 $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$,插图为峰电流值与浓度值的关系图)

表 1 本文传感器与已报道的扑热息痛电化学传感器之间的比较

电极材料	分析方法	线性范围/($\mu\text{mol/L}$)	检测限/($\mu\text{mol/L}$)	参考文献
Au/glutamic acid/CNT/GCE	DPV	$8.3\sim 145.6$ ($R^2=0.997\text{ }0$)	1.18	[7]
(CMWCNTs-NHCH ₂ CH ₂ NH) ₆ /GCE	DPV	$1\sim 200$ ($R^2=0.997\text{ }8$)	0.4	[23]
Cu(tpa)-EGR/GCE	DPV	$1\sim 100$ ($R^2=0.9996$)	0.092	[24]
Nafion/TiO ₂ -GR/GCE	DPV	$1\sim 20$ ($R^2=0.996\text{ }2$)	0.21	[25]
flower-like CuO/rGO/GCE	DPV	$3\sim 500$ ($R^2=0.998\text{ }6$)	0.19	本文

2.7 实际样品的分析

为了探究此传感器的实用性,取定量配制稀释的对乙酰氨基酚片、999 感冒灵颗粒和氨酚比林注射液溶液加入到 0.2 mol/L PBS(pH 5,10 mL)溶液中进行测定,实验回收率分别为 100.43% 、 98.93% 和 99.54% (表 2),该结果说明测试样品符合制药中对主要成分药物含量百分比的要求.

表 2 实际药品的检测结果

样品药物	含量	测定量	回收率/%	RSD/%
对乙酰氨基酚片	300 mg/tablets	301.31 mg	100.43	1.53
999 感冒灵颗粒	200 mg/pack	197.86 mg	98.93	3.11
氨酚比林注射液	100 mg/mL	99.54 mg	99.54	4.12

3 结论

本文可控地合成了三维花状氧化铜纳米材料,且通过一步的原位生长成功制备了氧化铜/还原氧化石墨烯纳米复合材料,并利用 SEM、

TEM、XRD、Raman 和 XPS 对样品进行了表征.将所制备的纳米复合材料修饰于电极制备的电化学传感器对扑热息痛有较强的氧化还原能力,且检测范围广,检测限低,抗干扰能力强,稳定性和重现性好.此外,该传感器用于检测实际样品的结果令人满意,有望应用于扑热息痛的检测.

参考文献:

[1] Kutluay A, Aslanoglu M. An electrochemical sensor prepared by sonochemical one-pot synthesis of multi-walled carbon nanotube-supported cobalt nanoparticles for the simultaneous determination of paracetamol and dopamine[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 839: 59-66.

[2] Khaskheli A R, Fischer J, Barek J, et al. Differential pulse voltammetric determination of paracetamol in tablet and urine samples at a micro-crystalline natural graphite-polystyrene composite film modified electrode[J]. Electrochimica Acta, 2013, 101: 238-242.

[3] Modick H, Schütze A, Palmke C, et al. Rapid de-

- termination of N-acetyl-4-aminophenol (paracetamol) in urine by tandem mass spectrometry coupled with on-line clean-up by two dimensional turbulent flow/reversed phase liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography B*, 2013, 925: 33-39.
- [4] Moreira A B, Oliveira H P M, Atvars T D Z, et al. Direct determination of paracetamol in powdered pharmaceutical samples by fluorescence spectroscopy[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 539(1/2): 257-261.
- [5] Easwaramoorthy D, Yu Y C, Huang H J. Chemiluminescence detection of paracetamol by a luminol-permanganate based reaction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 439(1): 95-100.
- [6] Chen A C, Chatterjee S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (12): 5425-5438.
- [7] Bui M P N, Li C A, Han K N, et al. Determination of acetaminophen by electrochemical co-deposition of glutamic acid and gold nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 174: 318-324.
- [8] Tsierkezos N G, Othman S H, Ritter U. Nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes for paracetamol sensing[J]. *Ionics*, 2013, 19(12): 1897-1905.
- [9] Yang L J, Hu Y D, Wang Q, et al. Ionic liquid-assisted electrochemical determination of pyrimethanil using reduced graphene oxide conjugated to flower-like NiCo_2O_4 [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 935: 104-112.
- [10] Li J B, Wang X J, Duan H M, et al. Ultra-sensitive determination of epinephrine based on TiO_2 -Au nanoclusters supported on reduced graphene oxide and carbon nanotube hybrid nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 64: 391-398.
- [11] Shen W Z, Wang Y M, Yan J, et al. Enhanced electrochemical performance of lithium iron (ii) phosphate modified cooperatively via chemically reduced graphene oxide and polyaniline[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 310-315.
- [12] Feng W, Wang Y M, Chen J C, et al. Reduced graphene oxide decorated with in-situ growing ZnO nanocrystals: facile synthesis and enhanced microwave absorption properties [J]. *Carbon*, 2016, 108: 52-60.
- [13] Si Y C, Samulski E T. Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(21): 6792-6797.
- [14] Luo L Q, Zhu L M, Wang Z X. Nonenzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanocubes-graphene nanocomposite modified electrode[J]. *Bioelectrochemistry*, 2012, 88: 156-163.
- [15] Zhang P, Zhang L, Zhao G C, et al. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanowires[J]. *Microchimica Acta*, 2012, 176 (3/4): 411-417.
- [16] Abbas S M, Hussain S T, Ali S, et al. One-pot synthesis of a composite of monodispersed CuO nanospheres on carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 574: 221-226.
- [17] Tian L L, Liu B T. Fabrication of CuO nanosheets modified Cu electrode and its excellent electrocatalytic performance towards glucose [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 947-953.
- [18] Wang B J, Luo L Q, Ding Y P, et al. Synthesis of hollow copper oxide by electrospinning and its application as a nonenzymatic hydrogen peroxide sensor[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 97: 51-56.
- [19] Zhang X Z, Sun S D, Lv J, et al. Nanoparticle-aggregated CuO nanoellipsoids for high-performance non-enzymatic glucose detection[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(26): 10073-10080.
- [20] Alves D C B, Silva R, Voiry D, et al. Copper nanoparticles stabilized by reduced graphene oxide for CO_2 reduction reaction[J]. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2015, 4(1): 1-7.
- [21] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1974, 52(3): 355-393.
- [22] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979, 101(1): 19-28.
- [23] Li Y C, Feng S Q, Li S X, et al. A high effect polymer-free covalent layer by layer self-assemble carboxylated MWCNTs films modified GCE for the detection of paracetamol[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 190: 999-1005.
- [24] Wang X, Wang Q X, Wang Q H, et al. Highly dispersible and stable copper terephthalate metal-organic framework-graphene oxide nanocomposite for an electrochemical sensing application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (14): 11573-11580.
- [25] Fan Y, Liu J H, Lu H T, et al. Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/ TiO_2 -graphene modified glassy carbon electrode [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 85(2): 289-292.