

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.06.015

徐若萱, 何金兴. 水凝胶基纳米复合材料在食品有害物电化学检测中的应用研究进展[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(6): 113-118.

XU R X, HE J X. Research progress of hydrogels-based materials and their application for electrochemical sensing of hazardous substances in foods[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(6): 113-118.

水凝胶基纳米复合材料在食品有害物 电化学检测中的应用研究进展

徐若萱, 何金兴✉

(齐鲁工业大学 食品科学与工程学院, 山东 济南 250353)

摘要: 水凝胶基纳米复合材料具有比表面积大、结构易于功能化、生物相容性好、易被集成到信号转导系统中等优点, 是一种良好的电极修饰材料。总结了水凝胶基纳米复合材料几种常用的合成策略, 讨论了水凝胶基纳米复合材料修饰电极的制备及其用于电化学检测的传感机制, 对水凝胶基纳米复合材料的制备及其在电化学传感器中的应用进行了展望, 对推动电化学传感检测技术的发展具有参考意义。

关键词: 水凝胶; 纳米材料; 电化学传感器; 分析检测; 进展

中图分类号: TS 227 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)06-0113-06

Research Progress of Hydrogels-Based Materials and Their Application for Electrochemical Sensing of Hazardous Substances in Foods

XU Ruo-xuan, HE Jin-xing✉

(School of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan, Shandong 250353, China)

Abstract: Due to the advantages of large surface area, easy functional structure, good biocompatibility, and easy integration into signal transduction system, hydrogel-based nanocomposite is an excellent electrode modification material. Several common synthesis strategies of hydrogel-based nanocomposites and their significance as electrochemical modified electrode materials were summarized in this paper. The preparation of hydrogel-based nanocomposites modified electrode and their sensing mechanism for the electrochemical detection were discussed. Finally, the preparation of hydrogel-based nanocomposites and their applications in electrochemical sensors are summarized and prospected, which will have importance to promote the development of electrochemical sensing detection technology.

Key words: hydrogel; nanomaterial; electrochemical sensor; analysis and detection; progress

收稿日期: 2023-05-29

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2021MC187)

Supported by: Natural Science Foundation of Shandong Province (No.ZR2021MC187)

作者简介: 徐若萱, 女, 2003 年出生, 在读本科生, 研究方向为水凝胶基传感器。E-mail: 1198892132@qq.com

通讯作者: 何金兴, 男, 1978 年出生, 博士, 教授, 研究方向为食品安全检测。E-mail: jinhe@qlu.edu.cn

近年来,随着生活水平的不断提高,人们开始由“吃得饱”向“吃得好”转变,更加关注食品的质量与安全问题。目前,食品安全问题主要集中在以下几个方面:农药残留、兽药残留,食品加工过程中的食品添加剂超标,由于食品储藏不当产生的生物毒素以及液体食品中通常存在的重金属离子,如铅、镉等。为确保食品安全,食品安全检测技术的发展至关重要。目前,食品中有害物的常用检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、液相色谱-质谱法(LC-MS)和酶联免疫吸附法(ELISA)等。虽然这些检测技术准确性高,但它们通常需要复杂的样品前处理过程、昂贵的仪器设备以及专业的操作人员。电化学传感器具有响应速度快、操作简单、灵敏度高和使用方便等优点,受到广泛关注。

作为传感器家族的重要组成部分,电化学传感器的测试系统通常由计算机、电化学工作站和电极体系三部分组成。电极体系一般采用三电极系统,包括工作电极(玻碳电极、金电极、丝网印刷电极和碳糊电极等)、参比电极(饱和甘汞电极和银/氯化银电极)和对电极(铂丝电极)。电化学传感器主要是通过目标物质或探针发生氧化还原反应将产生的化学信号转变为电信号,从而实现目标物质的快速检测,目前广泛应用于环境分析、疾病诊断和食品等领域。电化学传感检测领域研究的重点在于设计出合理的传感界面,使得其表面发生相应的分子识别和信号转化。因此,选择合适的材料对电极表面进行改性或修饰处理是实现目标物高灵敏电化学检测的关键。

水凝胶自 1960 年被 Wichterle 和 Lim 发现以来^[1],由于其独特的结构和理化性质,如比表面积大,生物相容性好和易于功能化等特点,已广泛应用于传感器、3D 打印、储能和药物/基因传递等领域。迄今为止,利用水凝胶基纳米材料修饰工作电极来提高电化学传感器的灵敏度引起了研究者广泛的关注。本文就水凝胶基纳米材料的理化性质、制备以及在食品有害物电化学检测中的应用等方面进行综述,以期食品中有害物的电化学检测提供新思路。

1 水凝胶基纳米复合材料

水凝胶是由亲水性聚合物通过物理或化学键交联而形成的一种三维网状柔软材料^[2]。这些聚合物主要包括纤维素、壳聚糖、几丁质、海藻酸盐和木质素等。它们结构中亲水性的—OH、—COOH、—NH₂和—CONH₂基团之间可以通过物理(通常形成氢键和离子键的相互作用)或化学相互作用(生成新的共价键)交联形成水凝胶^[3]。但水凝胶在电化学传感器应用中会受到材料本身的一些缺陷(导电性差、交联不足以及粘附性不好等)的限制。为了改善水凝胶的性能,采用智能杂交策略将各种纳米材料(如金属纳米粒子、碳纳米材料和金属氧化物等)与水凝胶结合制备新型的水凝胶基纳米复合材料,引起了研究者广泛的关注。水凝胶与纳米材料之间的各种共价和非共价相互作用(氢键、静电相互作用和范德华力等)已被用于制备水凝胶基纳米复合材料^[4]。纳米材料的加入将大大提高水凝胶的性能(机械和物理化学等),从而制备性能显著提升的水凝胶基纳米复合材料。

2 水凝胶基纳米材料的合成策略

在过去的 20 年里,混合水凝胶的制备及其在各个研究中的应用引起广泛关注。各种纳米材料(金属[Ag、Au 和 Cu]NPs、金属氧化物 NPs 和碳基纳米结构材料)与水凝胶有效结合,形成新型杂化水凝胶网络,显示出不同的功能,这使它们成为分析化学和生物医学科学中各种应用的潜在材料。图 1 总结介绍了水凝胶基纳米复合材料四种常用的策略。

2.1 将纳米粒子嵌入到水凝胶中

在分子尺寸上,无机纳米粒子的尺寸与水凝胶聚合物链相比可以忽略不计。这种独特的特性使得将合成的无机纳米颗粒加入到预制的水凝胶基质中成为可能,可以作为生产水凝胶基纳米复合材料的一种可行的方法(图 1a)。例如,Manickam 等^[5]报道了一种 β -环糊精和壳聚糖接枝共聚水凝胶网络的合成及其与金纳米立方体的集成。金纳米立方体的加入提高了水凝胶的导电性,利用混合互联水凝胶网络固定化细胞色素 c,

为过氧化氢的检测开发了一种具有改进功能的新酶生物传感器。在三维互联的水凝胶网络中集成导电金纳米立方体结构,提高了固定化酶的电导率和电子转移特性,用于生物传感。金纳米立方体的包合使 β -环糊精和壳聚糖接枝共聚水凝胶的电导率提高了 4 倍。Kim 等^[6]采用聚乙二醇水凝胶微阵列封装量子点修饰的二氧化硅涂层银纳米颗粒(Ag@Silica)和乙酰胆碱酯酶,开发了一种微型荧光生物传感器检测对氧磷;该水凝胶微阵列系统与微流体系统的成功集成被证明是基于金属增强荧光来放大荧光信号的微总量分析系统的潜在应用。虽然这种制备水凝胶基纳米复合材料的方法比较简单,只需要控制水凝胶形成的条件,但仅靠纳米颗粒的扩散作用往往无法使纳米粒子在水凝胶基质内均匀分布,从而造成材料的均匀性较差。

2.2 在水凝胶的合成过程中引入纳米材料

将制备好的纳米颗粒加入到合成水凝胶的前驱体溶液中是用于形成水凝胶基纳米复合材料最简单的方法(图 1b),其中聚合物链在含有纳米材料悬浮液的溶液中交联。迄今为止,已有几个研究小组通过这种方法合成了水凝胶基纳米复合材料。例如,Porter 等^[7]采用微乳液方法制备了选择性功能化硫辛酸包被银纳米粒子(AgNPs),然后在海藻酸钙凝胶形成过程中加入海藻酸钠。纳米粒子表面上的自由羧基官能团的存在,使其容易通过相互作用力与生物分子结合在一起。这种纳米颗粒掺入方法与典型的将 AgNPs 混合到预先形成的藻酸盐水凝胶或在海藻酸盐水凝胶中原位还原 AgNPs 的方法形成对比,AgNPs 的表面功能化能够在海藻酸单体和 AgNPs 之间形成 Ca^{2+} 介导的桥梁,在整个凝胶中建立交联,防止 AgNPs 聚集,同时保留小尺寸 NPs 的相关抗菌作用。AgNPs 表面结合分子的末端羧基与海藻酸单体上的游离羧基相似,使它们能够通过离子相互作用参与交联。这种相互作用导致 AgNPs 在整个结构中均匀桥接,这在凝胶的流变性能方面被证明是有利的。这项工作证明了预制纳米颗粒的优势,该纳米颗粒专门针对凝胶聚合物的结构和典型的交联机制,以保留与小尺寸纳米颗粒相关的现象效

应,并为聚合物凝胶提供额外的弹性或强度。例如,Li 等^[8]将 MXene 纳米片网络加入到聚丙烯酸(PAA)和无定形碳酸钙(ACC)的杂化网络中,制备了具有良好的降解性、弹性和自愈能力的 MXene-PAA-ACC 水凝胶多功能表皮传感器的合成策略。该表皮传感器可灵敏地检测人体运动,响应时间快(20 ms),可作为电子皮肤,无线监测电生理信号(如肌电信号、心电图信号)。同时,该多功能表皮传感器可在磷酸盐缓冲盐水溶液中降解,不会对环境造成任何污染。这一系列的研究工作揭示了可愈合、可降解和电生理信号敏感的导电水凝胶基表皮传感器的制造,在健康诊断以及食品中有害物高灵敏快速检测方面将具有重要的潜在应用价值。Wu 等^[9]将地猪皮与 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基-氧化-纳米纤维素稳定的多壁碳纳米管直接集成,制备了柔性导电水凝胶。在纳米纤维素的辅助下,碳纳米管在猪皮水凝胶中的分散性显著增强,从而提高了所制备的水凝胶的力学和电学性能。这种合成策略合成简单,耗时短。然而,在聚合物链凝胶化过程之前或过程中,纳米颗粒可能会聚集,从而限制了这种方法的广泛应用。

2.3 纳米材料前驱体在水凝胶内的原位生长

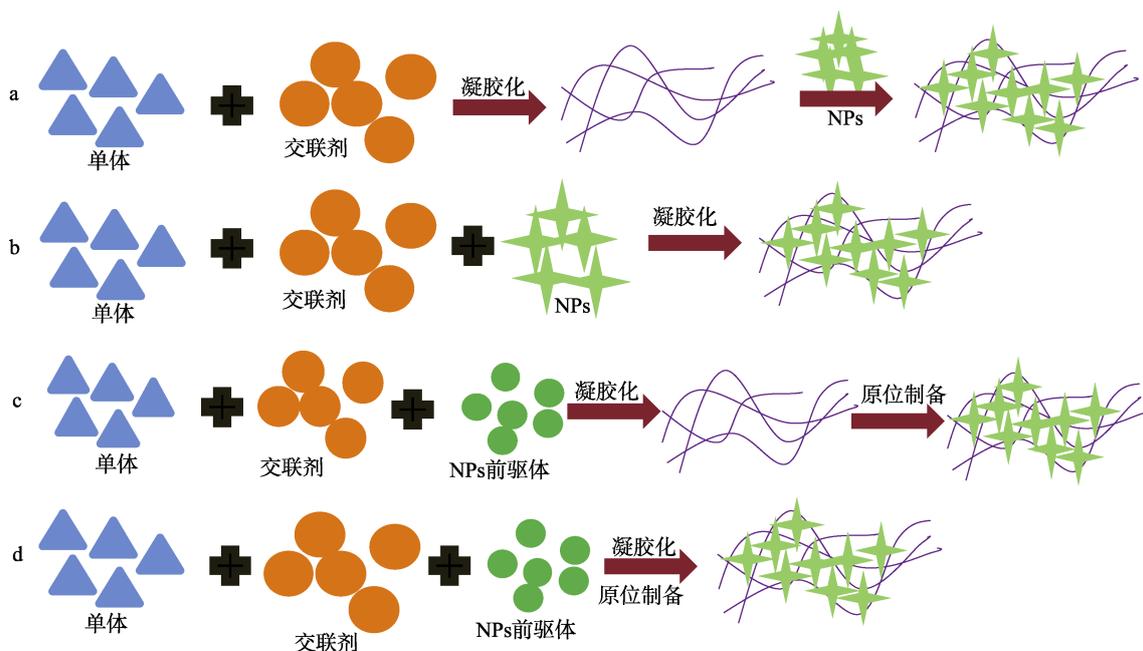
有研究报道,水凝胶的孔隙可作为模板,用于原位生长在这些孔隙尺寸范围内的纳米材料,从而形成具有独特尺寸依赖的水凝胶基纳米复合材料。此外,水凝胶聚合网络包含的亲水性极性基团能够使各种金属离子前驱体在预制水凝胶基质中合成选定的纳米颗粒。在此过程中,金属纳米粒子被成功捕获并嵌入到水凝胶网络中(图 1c)。例如,Zhai 等^[10]通过在三维聚苯胺水凝胶表面原位合成高密度铂纳米粒子,构建了一种高灵敏的葡萄糖酶基传感器。聚苯胺水凝胶的多孔结构不仅有利于酶的高密度固定和水溶性分子的渗透,还有利于葡萄糖氧化的有效催化。此外,铂纳米颗粒还催化了酶促反应中产生的过氧化氢的分解。Eivazzadeh-Keihan 等^[11]首先合成了强度提高的丝素蛋白修饰海藻酸钠/单宁酸水凝胶,然后通过原位生长在水凝胶内合成了 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒(MNPs)。由于添加了 Fe_3O_4 纳米粒子,

合成的复合物可用于热疗。Liu 等^[12]通过开环复分解聚合合成了一种新型的 gallol 功能化水凝胶。该凝胶可作为模板，在不使用任何外部还原剂的情况下，原位制备具有催化活性的金纳米颗粒水凝胶和银纳米颗粒水凝胶。得到的水凝胶对 4-硝基苯酚具有较高的催化活性。该方法合成的水凝胶基纳米复合材料具有较好的均匀性。然而，纳米粒子在水凝胶基质中生长的范围有限，难以控制其尺寸，这是该方法的一个明显缺陷，使得在电化学传感器中的应用受到极大限制。

2.4 水凝胶与纳米材料的同步合成

传统的水凝胶在合成过程中往往存在交联点分布不均匀的问题。有研究报道，使用纳米材料作为交联剂可以解决这一限制（图 1d）。如 Liu

等^[13]通过首先制备金属有机-骨架 MOF 配体双网络水凝胶前驱体，然后 UV 固化、原位 MOF 生长和离子交叉连接，创建了可定制的 3D MOF 水凝胶形状。通过实验证明了在双网络水凝胶中 MOF 粒子分布相对均匀，分散性高，并且具有优良的染料吸收性能，能够用于 3D 打印。Ren 等^[14]采用原位合成的方法制备了具有氧化锌（ZnO）/二氧化硅（SiO₂）异质结的纤维素基复合水凝胶，其中 SiO₂ 不仅作为交联剂提高了水凝胶的机械强度和稳定性，而且由于其表面状态，通过转移电子-空穴对促进了 ZnO 的光催化性能。该方法合成的水凝胶基纳米材料交联较好，均匀性好。然而，通常需要纳米材料表面有特殊的官能团，对纳米材料的要求较高。



注：(a) 将纳米粒子嵌入到水凝胶中；(b) 在水凝胶的合成过程中引入纳米颗粒；(c) 水凝胶内原位生长纳米材料；(d) 水凝胶与纳米材料的同步合成。

Note: (a) Nanoparticles are embedded in a hydrogel; (b) After the gel is formed, nanomaterials are introduced into the hydrogels; (c) Nanomaterials are formed in hydrogels by using nanomaterial precursors; (d) Simultaneous synthesis of hydrogels and nanomaterials.

图 1 通过各种合成途径形成纳米材料掺入水凝胶

Fig.1 Nanomaterials are formed and mixed into hydrogels through various synthetic ways

3 水凝胶基纳米材料在食品有害物的电化学检测中的应用

由于水凝胶的三维矩阵具有相同的基本特性（多孔结构、高亲水性、良好的生物相容性和良好的化学稳定性等）可以为传感器提供较高的灵敏度和长期的稳定性，水凝胶基纳米复合材料被

广泛用于电化学传感器的构建。此外，水凝胶具有独特的特性，如可膨胀性、增强的分子水平灵敏度和调节基质中分子扩散行为的能力，这也是它们应用于不同的高效传感器的重要基础。近年来，将纳米复合材料与水凝胶结合成功地解决了识别微量目标物的分析问题。更重要的是，通过适当的交联或固定方法，将各种生物分子或纳米

材料融合到聚合物基体中, 制备了各种水凝胶基电化学传感器, 实现了食品中生物毒素、重金属、农兽药残留、食品添加剂和其他污染物的高灵敏检测^[15-20]。

表 1 总结了用于测定各种食品有害物质的水凝胶纳米复合材料基电化学传感策略。在水凝胶中加入纳米材料为电化学检测痕量目标分析物提供了可能。

表 1 水凝胶基电化学传感器在食品有害物质快速检测中的应用
 Table 1 Hydrogels-based electrochemical sensors for the rapid detection of food harmful substances

团队	修饰电极	目标物	分析性能	参考文献
Peng 等	鸟苷基小分子水凝胶	呕吐毒素	线性范围: 0.001~0.5 ng/mL 检出限: 0.43 pg/mL	[15]
Li 等	壳聚糖/二肽纳米纤维水凝胶	赭曲霉毒素 A	线性范围: 0.1~100 ng/mL 检出限: 0.03 ng/mL	[16]
Ghorbanizamani 等	离子液体水凝胶	甲基苯丙胺	线性范围: 5.0~1 000 ng/mL 检出限: 0.56 ng/mL	[17]
Danish 等	棉布/壳聚糖/CeO ₂ -Co ₂ O ₃ 水凝胶	对硝基苯酚	线性范围: 11.80~48.75 μM 检出限: 0.46 μM	[18]
Wu 等	金纳米粒子-聚多巴胺水凝胶	对氧磷	线性范围: 0.5~1 000 ng/L 检出限: 0.185 ng/L	[19]
Zhang 等	壳聚糖水凝胶	苯酚	线性范围: > 2 μM 检出限: 10 nM	[20]

例如, Wu 等^[19]利用聚多巴胺包封双金属 AuPt 水凝胶固定乙酰胆碱酯酶, 构建了一种基于酶的生物传感器, 用于灵敏检测有机磷化合物。在多巴胺的辅助下, 在水溶液中一步法成功合成了聚多巴胺 (PDA) 封顶的 AuPt 水凝胶 (AuPt-PDA)。PDA 表面功能化的三维多孔纳米线网络使 AuPt-PDA 水凝胶具有良好的生物相容性微环境, 可用于固定乙酰胆碱酯酶并构建酶基生物传感器, 用于检测对硫磷。由于成分之间的协同作用, 加速的传质以及对信号物的优越催化活性使 AuPt-PDA 纳米线网络能够实现电化学信号放大, 从而实现对硫磷的高灵敏度检测。该方法具有较宽的线性范围: 0.5~1 000 ng/L, 检出限可低至 0.185 ng/L。在此项工作中, 生物相容性良好的水凝胶不仅为乙酰胆碱酯酶的固定提供了合适的微环境, 而且包覆的纳米材料解决了单纯的水凝胶导电性差的问题, 实现了对硫磷电化学检测的信号放大。此外, 该酶抑制型生物传感器已成功应用于预处理自来水和湖泊水样中的目标检测, 在环境监测中具有广阔的应用前景。

Zhang 等^[20]报道了一种在丝网印刷碳电极表面制备共价交联壳聚糖薄膜的新方法。在自由扩散的钌配合物 Ru(bpy)₂Cl₂ 的存在下, 可溶性壳聚糖在还原电位的作用下发生不可逆交联, 随后沉积在电极表面形成水凝胶膜, 在恶劣的酸性条件下表现出鲁棒性。交联壳聚糖膜具有良好的促进负电荷氧化还原偶 [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ 在电极

表面的扩散和电子转移过程的能力, 而对正电荷氧化还原偶 [Ru(NH₃)₆]²⁺/[Ru(NH₃)₆]³⁺ 的影响很小。通过类似的机制将酪氨酸酶共价固定在预先形成的交联壳聚糖薄膜中, 构建了具有宽动态范围的灵敏苯酚传感器。该传感器大约在 2~15 μmol/L 呈现动态线性关系, 检出限可低至 10 nM。这种新型电诱导交联法制备壳聚糖水凝胶膜与传统的壳聚糖膜相比更坚固, 并且能够更好的保留酶的特性。在交联壳聚糖薄膜中固定酪氨酸酶构建的安培式苯酚传感器, 在不结合纳米颗粒和氧化还原介质等其他信号放大方法的情况下, 具有高灵敏度和宽动态范围 (3 个数量级)。因此, 这种电诱导交联和固定化方法可能提供了一种简单、快速、可靠和通用的替代现有生物制造技术。

4 结语

水凝胶基纳米复合材料以其优异的物理化学性能、稳定性和导电性成为电化学传感器检测食品中有害物的理想修饰增敏材料。此外, 与未掺杂的水凝胶和裸纳米材料相比, 纳米材料掺入的水凝胶可以改善他们本身的性能, 生成具有新特征的三维网络结构, 这些特性使它们成为开发传感设备的混合智能材料。到目前为止, 尽管水凝胶基纳米材料在食品有害物快速传感方面显示了巨大的潜力, 但仍有一些挑战亟待解决, 如粘附性不好使其在电极表面容易脱落、纳米材料在水凝胶内分散不均匀以及可能对环境造成污染等,

这为未来的研究提供了广阔的空间。

5 展望

为了进一步提高水凝胶基传感器在未来食品安全监测的效率,未来研究可围绕以下领域展开。首先,遵循“绿色环保”理念,采用环保方式合成毒性较小的杂化水凝胶。其次,可利用软件模拟和仿真技术改进水凝胶传感器的结构设计,提高水凝胶基纳米材料的粘附性和均匀性。最后,水凝胶与微型化技术的结合,研发具有更广应用前景的微型、便携式电化学传感器。

参考文献:

- [1] BARHOUM A, SADAK O, RAMIREZ I A, et al. Stimuli-bioresponsive hydrogels as new generation materials for implantable, wearable, and disposable biosensors for medical diagnostics: Principles, opportunities, and challenges[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 317: 102920.
- [2] WANG K Q, SUN D W, PU H B, et al. Two-dimensional Au@Ag nanodot array for sensing dual-fungicides in fruit juices with surface-enhanced Raman spectroscopy technique[J]. *Food Chemistry*, 2020, 310: 125923.
- [3] XU T, LIU K, SHENG N, et al. Biopolymer-based hydrogel electrolytes for advanced energy storage/conversion devices: Properties, applications, and perspectives[J]. *Energy Storage Materials* 2022, 48: 244-262.
- [4] YE Y H, ZHANG Y F, CHEN Y, et al. Cellulose nanofibrils enhanced, strong, stretchable, freezing-tolerant ionic conductive organohydrogel for multi-functional sensors[J]. *Advanced Functional Material*, 2020, 30: 2003430.
- [5] MANICKAM P, VASHIST A, MADHU S, et al. Gold nanocubes embedded biocompatible hybrid hydrogels for electrochemical detection of H₂O₂[J]. *Bioelectrochemistry*, 2020, 131: 107373.
- [6] KIM M, KWON J E, LEE K, et al. Signal-amplifying nanoparticle/hydrogel hybrid microarray biosensor for metal-enhanced fluorescence detection of organophosphorus compounds [J]. *Biofabrication*, 2018, 10: 35002.
- [7] PORTER G C, SCHWASS D R, TOMPKINS G R, et al. AgNP/Alginate Nanocomposite hydrogel for antimicrobial and antibiofilm applications[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2021, 251: 117017.
- [8] LI X B, HE L Z, LI Y F, et al. Healable, degradable, and conductive MXene nanocomposite hydrogel for multifunctional epidermal sensors[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7765-7773.
- [9] WU Y, SUN S M, GENG A B, et al. Using Tempo-oxidized-nanocellulose stabilized carbon nanotubes to make pigskin hydrogel conductive as flexible sensor and supercapacitor electrode: inspired from a Chinese cuisine[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 196: 108226.
- [10] ZHAI D Y, LIU B R, SHI Y, et al. Highly Sensitive glucose sensor based on Pt nanoparticle/polyaniline hydrogel heterostructures[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3540-3546.
- [11] EIVAZZADEH-KEIHAN R, FARROKHI-HAJIABAD F, HAM A, et al. A novel magnetic nanocomposite based on alginate-tannic acid hydrogel embedded with silk fibroin with biological activity and hyperthermia application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 224: 1478-1486.
- [12] LIU F F, LIU X, LIU W T. ROMP synthesis of gallol-containing polymer hydrogels for in situ fabrication of AuNPs and AgNPs composites as recyclable catalysts for the degradation of 4-nitrophenol[J]. *Polymer*, 2021, 219: 123539.
- [13] LIU W Q, EROL O, GRACIAS D H. 3D Printing of an in situ grown MOF hydrogel with tunable mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(29): 33267-33275.
- [14] REN J X, ZHU J L, SHI S C, et al. In-situ structuring a robust cellulose hydrogel with ZnO/SiO₂ heterojunctions for efficient photocatalytic degradation[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2022, 296, 119957.
- [15] PENG Y, GENG L F, LIU X Y, et al. A label-free small molecular hydrogel-based electrochemical immunosensor for ultrasensitive detection of deoxynivalenol[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11: 5948-5952.
- [16] LI X Y, FALCONE N, HOSSAIN M N, et al. Development of a novel label-free impedimetric electrochemical sensor based on hydrogel/chitosan for the detection of ochratoxin A[J]. *Talanta*, 2021, 226: 122183.
- [17] GHORBANIZAMANI F, MOULAHOUH H, CELIKELIK E G, et al. Ionic liquid-hydrogel hybrid material for enhanced electron transfer and sensitivity towards electrochemical detection of methamphetamine[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 361: 119627.
- [18] DANISH E Y, BAKHSH E M, AKHTAR K. Design of chitosan nanocomposite hydrogel for sensitive detection and removal of organic pollutants[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 159: 276-286.
- [19] WU Y, JIAO L, XU W Q, et al. Polydopamine-capped bimetallic AuPt hydrogels enable robust biosensor for organophosphorus pesticide detection[J]. *Small*, 2019, 15(17): 1900632.
- [20] ZHANG Y C, JI C. Electro-induced covalent cross-linking of chitosan and formation of chitosan hydrogel films: its application as an enzyme immobilization matrix for use in a phenol sensor[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82: 5275-5281. 

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。