

高密度自由羧基氧修饰孔壁的 锌基金属有机骨架靶向电化学传感对乙酰氨基酚

续璐¹ 张丞雨¹ 籍文娟^{*1} 杨海英^{*2} 付云龙^{*1}

(¹山西师范大学化学与材料科学学院,磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室,太原 030032)

(²运城学院应用化学系,运城 044000)

摘要: 基于刚性苯多羧酸 H₄BPTC(联苯-3,3',5,5'-四甲酸),构筑了一例孔壁修饰高密度自由羧基氧的三维刚性锌基金属有机骨架: {[Zn₂(BPTC)(H₂O)(DMF)₂]·DMF·H₂O}_n (SXNU-5-Zn)。SXNU-5-Zn 具有好的酸碱稳定性(pH=3~8)和热稳定性。以 SXNU-5-Zn 构建了基于纯 MOFs 材料的电化学传感器(SXNU-5-Zn/GCE),其可高灵敏、选择性的检测对乙酰氨基酚(AC),检测的线性范围宽(0.02~765 μmol·L⁻¹),检测限低至 0.013 8 μmol·L⁻¹(S/N=3)。此外,所制备的 SXNU-5-Zn/GCE 传感器已成功应用于实际样品复方对乙酰氨基酚片中 AC 含量的检测。

关键词: 金属有机骨架; 锌; 电化学传感器; 对乙酰氨基酚

中图分类号: O614.24¹; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2024)05-0907-12

DOI: 10.11862/CJIC.20230431

Zinc metal-organic framework with high-density free carboxyl oxygen functionalized pore walls for targeted electrochemical sensing of paracetamol

XU Lu¹ ZHANG Chengyu¹ JI Wenjuan^{*1} YANG Haiying^{*2} FU Yunlong^{*1}

(¹Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information Materials, Ministry of Education,
College of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030032, China)

(²Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng, Shanxi 044000, China)

Abstract: Based on the rigid benzene polycarboxylic acid H₄BPTC (biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid), a 3D rigid zinc-based metal-organic framework with high-density free carboxyl oxygen modified pore walls, {[Zn₂(BPTC)(H₂O)(DMF)₂]·DMF·H₂O}_n (SXNU-5-Zn), has been constructed. SXNU-5-Zn exhibited good acid-base stability within a pH range of 3-8 and excellent thermal stability. An electrochemical sensor, SXNU-5-Zn/GCE, based on a pure MOF material was constructed, which can detect paracetamol (AC) with high sensitivity and selectivity. The linear detection range spans from 0.02 to 765 μmol·L⁻¹, with a limit of detection as low as 0.013 8 μmol·L⁻¹ (S/N=3). Furthermore, the prepared SXNU-5-Zn/GCE sensor has been successfully utilized to determine the AC content in compound acetaminophen tablets as an actual sample. CCDC: 2320686.

Keywords: metal-organic framework; zinc; electrochemical sensor; paracetamol

对乙酰氨基酚(AC)又称扑热息痛,是一种广泛使用的镇痛药/退热药,可治疗头痛、关节疼痛、牙痛和普通感冒或流感引起的发热^[1-2]。但是,AC也是一

种慢性内分泌干扰物,过量使用可引起急性肝坏死^[3]和肾坏死^[4]。因此,选用高效、灵敏和简单的电化学分析方法检测药物中的 AC 格外重要^[5-6]。

收稿日期:2023-11-14。收修改稿日期:2024-01-30。

运城市科技局基础研究项目(No.YCKJ-2020065)资助。

*通信联系人。E-mail:jiwj@sxnu.edu.cn,hyang@ycu.edu.cn,yunlongfu@sxnu.edu.cn

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)具有大的比表面积、可设计的骨架结构和孔结构,可广泛应用在吸附^[7]、传感^[8]、催化^[9]等领域。最近,MOFs在荧光和电化学传感方面的应用也备受青睐,这是因其具有如下优点:第一,MOFs具有大的比表面积和多样金属簇中心开放的金属位点,使其具有优异的催化性能,促进其在电化学传感平台中的应用^[10],且过渡金属基MOFs还具有低成本优势^[11];第二,MOFs晶态材料具有可调的孔环境(孔径、孔隙、孔窗口)和高的孔隙,能通过尺寸选择特异性筛选目标分析底物^[12-13];第三,可通过后修饰方法为MOFs选用有取代基的配体($-\text{NH}_2$ ^[14]、 $-\text{NO}_2$ ^[15]、 $-\text{OH}$ ^[16])获得多识别位点的孔表面、孔腔和孔壁,能预浓缩目标分析物,并有效提高传感性能。然而,MOFs本身稳定性和导电性较差,这就限制了其在酸碱条件下传感目标分析物的应用^[17]。而选用刚性苯多酸配体可提高MOFs材料的酸碱稳定性和导电性^[18-19]。其中,联苯-3,3',5,5'-四甲酸(H_4BPTC)配体的2个苯环通过C—C单键连接,使其具有不同方向延伸的4个羧基,并可构建多样的三维刚性框架^[20]。例如:选用 H_4BPTC 构筑的JXUST-33,就是一例具有好的稳定性的荧光传感器,并能灵敏地检测乙酰丙酮、水杨醛和苯甲醛^[21]。

基于此,我们选用配位模式丰富的刚性配体 H_4BPTC ,与易配位的Zn离子构筑出孔壁上修饰有丰富的自由羧基O的三维刚性MOF: $\{[\text{Zn}_2(\text{BPTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_2]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (SXNU-5-Zn),并直接修饰在玻碳电极(GCE)上,构建电化学传感器(SXNU-5-Zn/GCE),并研究其在电化学检测AC方面的应用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器有BRUKER D8 venture X射线单晶衍射仪(德国布鲁克公司)、VARIAN 660-IR傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国瓦里安公司)、Ultima IV-185粉末X射线衍射仪(PXRD,日本理学公司,日本理学公司,辐射源 $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$,工作电压40 kV,电流40 mA,扫描范围 $5^\circ\sim 50^\circ$)、TGA/DSC 1同步热分析仪(瑞士梅特勒托利多)、CHI 760E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、202型电热恒温干燥箱(北京科伟)、HJ-2-85-2型磁力加热搅拌器(上海斯乐仪器公司)。

H_4BPTC 购自济南恒化科技有限公司。全氟磺

酸-聚四氟乙烯共聚物(Nafion, 5%)购自苏州晟尔诺科技有限公司。 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)均购自天津市科密欧化学试剂有限公司。磷酸盐缓冲液(PBS)购自上海康仪有限公司。AC购自上海泰坦科技股份有限公司。氯化钾(KCl)和六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氧化铝(Al_2O_3)粉购自上海中冶新材料有限公司。无水乙醇购自天津永大化学试剂有限公司。实验用水均为超纯水($18.25\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 SXNU-5-Zn的制备

SXNU-5-Zn的合成方法如下:将0.035 g的硝酸锌和0.010 g的 H_4BPTC 加入到含1.5 mL DMF、1 mL去离子水、1.5 mL乙醇的瓶子中,搅拌至溶液分散均匀,在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下加热5 d后取出,冷却至室温,得到白色块状晶体SXNU-5-Zn。

1.3 SXNU-5-Zn分散液的制备

将SXNU-5-Zn(2.0 mg)分散在1 mL乙醇和Nafion(0.5%)的混合物中,超声处理10 min,得到均匀悬浮液。

1.4 SXNU-5-Zn/GCE传感器的制备

首先,使用不同尺寸(1.0、0.3和 $0.05\ \mu\text{m}$)的 Al_2O_3 粉对GCE表面进行抛光,然后依次用 H_2O 、乙醇超声洗涤,备用。取 $6.0\ \mu\text{L}$ SXNU-5-Zn悬浮液滴涂到抛光好的GCE上,晾干后得到SXNU-5-Zn/GCE传感器。

1.5 晶体结构测定

使用晶体显微镜挑选出颗粒大小适中、形状相对规则、较透亮且无裂纹的晶体。取直径与所选晶体大小相近的玻璃丝将其固定在单晶仪的样品架上。单晶样品具体尺寸约为 $0.15\ \text{cm}\times 0.1\ \text{cm}\times 0.13\ \text{cm}$ 。在室温下,使用CCD面探测器($\text{Mo K}\alpha$, $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)的单晶衍射仪上收集化合物SXNU-5-Zn的单晶X射线衍射数据,并使用SADABS程序对数据进行经验吸收校正。晶体结构采用SHELXS程序中的直接法求解,并用SHELXL程序对所有非氢原子坐标及其温度因子进行全矩阵最小二乘法(F^2)精修^[22]。所有的非氢原子都采用连续微分傅里叶法进行各向异性精修。SXNU-5-Zn的晶体学数据列于表1,主要键长和键角列于表2。

CCDC: 2320686。

1.6 电化学测试

电化学测试均在CHI760工作站进行,采用三电

表1 SXNU-5-Zn的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of SXNU-5-Zn

Parameter	SXNU-5-Zn	Parameter	SXNU-5-Zn
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₉ Zn ₂ N ₃ O ₁₃	<i>Z</i>	4
Formula weight	710.25	<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.438
Crystal system	Monoclinic	<i>μ</i> / mm ⁻¹	1.525
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Reflection collected	71 097
<i>T</i> / K	293(2)	Unique reflection	6 444
<i>a</i> / nm	1.433 54(5)	<i>R</i> _{int}	0.044 7
<i>b</i> / nm	1.294 64(5)	GOF	1.089
<i>c</i> / nm	1.777 02(6)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.041 9, 0.123 9
<i>β</i> / (°)	95.776 0(10)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.050 9, 0.131 4
<i>V</i> / nm ³	3.281 3(2)		

表2 SXNU-5-Zn的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of SXNU-5-Zn

Zn1—O1	0.198 7(2)	Zn1A—O7A	0.245 9(3)	Zn1A—O8	0.202 9(2)
Zn1—O4D	0.195 9(2)	Zn1—O7A	0.245 9(3)	Zn2—O2	0.206 0(2)
Zn2B—O3	0.209 9(2)	Zn2A—O8	0.218 2(2)	Zn2—O3D	0.209 9(2)
O1—Zn1—O7A	160.16(9)	O5E—Zn1—O8A	125.80(10)	O8A—Zn1—O7A	57.63(9)
O2—Zn2—O3D	96.42(11)	O2—Zn2—O8A	88.31(10)	O2—Zn2—O9	174.35(12)
O2—Zn2—O10	92.35(13)	O2—Zn2—O11	83.64(11)	O5E—Zn1—O1	104.86(11)
O3D—Zn1—O11	176.55(12)	O3D—Zn1—O8A	89.67(9)	O5E—Zn1—O7	88.95(11)
O2—Zn2—O3B	96.50(10)				

Symmetry codes: A: -*x*, 1-*y*, 1-*z*; B: 1/2-*x*, 1/2+*y*, 1/2-*z*; D: 1/2+*x*, 1/2-*y*, 1/2+*z*; E: 1/2-*x*, -1/2+*y*, 1/2-*z*.

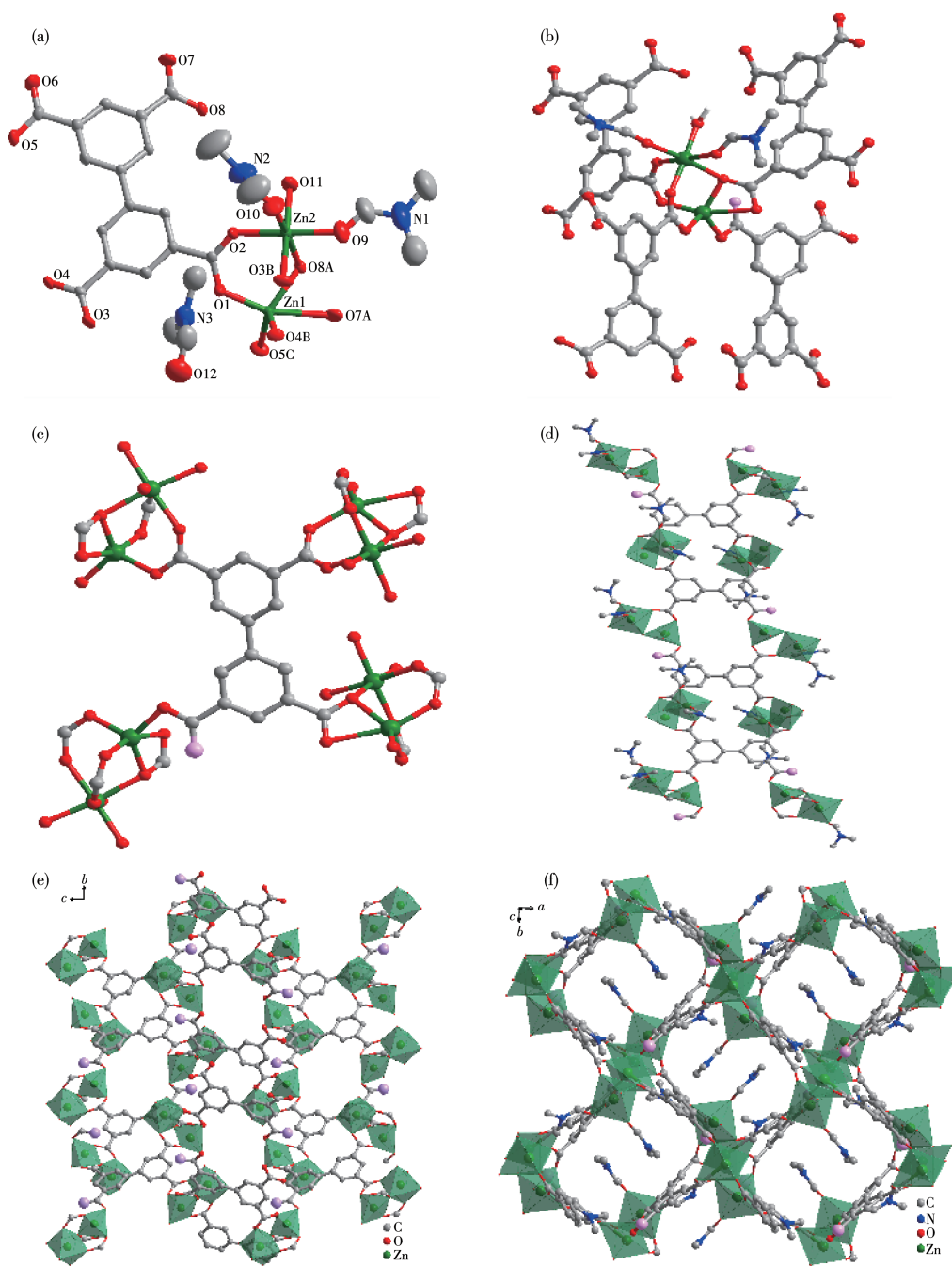
极体系,其中汞/氧化汞电极(Hg/HgO)为参比电极,Pt丝电极为辅助电极,Nafion/GCE或SXNU-5-Zn/GCE为工作电极。在10 mmol·L⁻¹的氯化六氨合钌([Ru(NH₃)₆]Cl₃)和0.1 mol·L⁻¹ KCl溶液中,对Nafion/GCE和SXNU-5-Zn/GCE修饰电极进行循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试。在扫描速率100 mV·s⁻¹、电压范围-0.5~0.3 V内获得了CV曲线。EIS测试在0.01 Hz~100 kHz范围内进行,信号幅值为5 mV。采用CV法和差分脉冲伏安(DPV)法研究SXNU-5-Zn/GCE电极对AC的传感,利用PBS调节溶液的pH。其中CV电位扫描范围为0~1.0 V,扫描速率为100 mV·s⁻¹;DPV电位扫描范围为0~1.0 V,脉冲幅度为0.05 V,脉冲宽度0.06 s。

2 结果与讨论

2.1 单晶结构表征

单晶X射线衍射分析表明,SXNU-5-Zn晶体属于单斜晶系,*P*2₁/*n*空间群。如图1a所示,在不对称

结构单元中有2个晶体学独立的Zn(II)离子、1个BPTC⁴⁻配体、2个DMF配体、1个H₂O配体、1个溶剂DMF分子、1个溶剂H₂O分子。其中Zn1采用五配位模式,5个氧均来自BPTC⁴⁻配体,形成变形四方锥结构;Zn2采用六配位模式,其中3个氧来自BPTC⁴⁻配体,2个氧来自DMF配体,1个氧来自H₂O配体,形成正八面体构型。SXNU-5-Zn中Zn—O键的键长为0.195 92~0.245 93 nm,O—Zn—O的键角为57.63°~176.55°。Zn1与Zn2通过2个BPTC⁴⁻配体桥联而成Zn的双核簇[Zn₂(COO)₃]⁻,双核簇中的3个羧基来自3个不同的配体,其中1个羧基氧为μ₃-O模式。该双核簇[Zn₂(COO)₃]⁻周围连接有4个BPTC⁴⁻配体、3个DMF配体和2个H₂O配体(图1b)。另外,如图1c所示,每个BPTC⁴⁻配体周围连接4个双核Zn簇之后,剩余1个未配位的羧基氧(图中用粉紫色标识)。双核Zn簇之间通过BPTC⁴⁻配体连接,形成一维链(图1d),一维链之间通过BPTC⁴⁻配体拓展成二维层(图1e),再通过配体构筑三维孔道结构(图1f)。



Ellipsoidal probability level: 50%; Symmetry codes: A: $-x, 1-y, 1-z$; B: $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; C: $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$.

图1 (a) SXNU-5-Zn、(b) 金属簇和(c) 配体的配位环境图; SXNU-5-Zn 的(d) 一维链状结构、(e) 二维层状结构和(f) 三维孔道结构

Fig.1 Coordination environment diagram of (a) SXNU-5-Zn, (b) metal clusters, and (c) the ligand; (d) 1D chain structure, (e) 2D Layered structure, and (f) 3D channel structure of SXNU-5-Zn

2.2 FTIR、PXRD 表征和热重分析

采用 FTIR、PXRD 和热重(TG)等技术对合成的 SXNU-5-Zn 进行了晶相、化学结构和热稳定性的表征。SXNU-5-Zn 的红外光谱如图 2a 所示,在 $3\,414\text{ cm}^{-1}$ 出现的特征峰为 —OH 的伸缩振动; $1\,651\sim$

$1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰为芳环中 $\text{C}=\text{C}$ 的特征峰和 $\text{C}=\text{O}$ 的骨架振动峰;在 $1\,252$ 和 $1\,107\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰为 C—H 的弯曲振动和 C—C 的骨架振动峰;在 585 cm^{-1} 附近出现了 Zn—O 的振动峰,表明 —COOH 与金属发生了配位反应。SXNU-5-Zn 的 PXRD 图(图

2b)与模拟图能很好地匹配,证实了其良好的晶体纯度。将合成的SXNU-5-Zn浸泡在不同pH(pH=3、4、5、6、7、8)的PBS中,得到的PXRD图与SXNU-5-Zn基本一致,证明该材料在不同pH中具有良好的稳定性,这为其作为电化学传感器材料提供了必要的前提。

在氮气气氛下,对SXNU-5-Zn进行热稳定性的测试。从TG曲线(图3a)中可以看出,从30到

200 °C,主要发生的是材料孔道内DMF和水分子的失去,失重约35.22%(理论值:35.94%);从200到730 °C,BPTC⁴⁻逐渐分解,晶体结构逐渐坍塌,失重约40.18%(理论值:41.25%),最终的残留物是ZnO(实验值:24.6%,理论值:22.81%)。对热重分析后的产物进行XRD测试,所测结果与ZnO标准卡片(PDF No.99-0111)一致(图3b),也证明了最终残留物是ZnO。

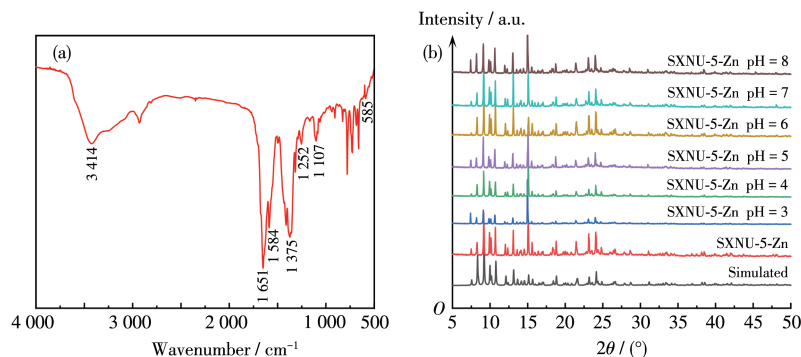


图2 (a) SXNU-5-Zn的红外谱图; (b) SXNU-5-Zn的模拟和实测PXRD图及其在不同pH的PBS溶液中浸泡后的PXRD图
Fig.2 (a) FTIR spectrum of SXNU-5-Zn; (b) Simulated and experimental PXRD patterns of SXNU-5-Zn and PXRD patterns of SXNU-5-Zn after immersion in PBS with different pH values

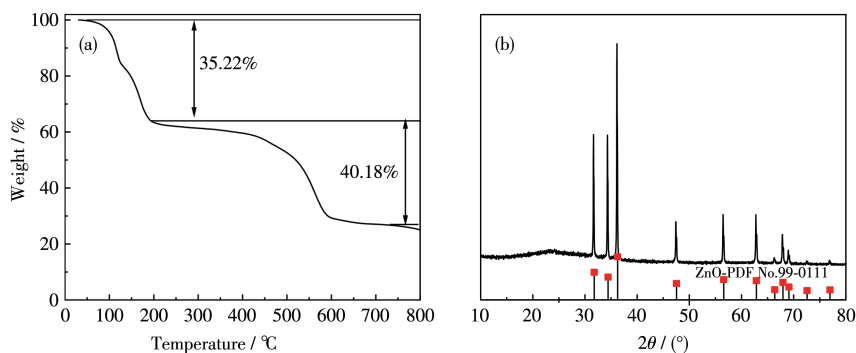


图3 (a) SXNU-5-Zn的TG曲线; (b) TG分析后产物的模拟和实测PXRD图
Fig.3 (a) TG curve of SXNU-5-Zn; (b) Simulated and experimental PXRD patterns of the residue after TG analysis

2.3 SXNU-5-Zn/GCE 电化学传感性能

2.3.1 电极修饰过程的电化学表征

以 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$) 为探针,分别采用EIS法^[23-25]和CV法探究Nafion/GCE与SXNU-5-Zn/GCE的电化学性能。如图4a所示,SXNU-5-Zn/GCE电极的电荷转移电阻比Nafion/GCE电极更小,说明制得的SXNU-5-Zn/GCE电极具有良好的导电性,可有效降低溶液与电极之间的电子转移电阻,提高电子转移效率。CV表征结果也证实了这一点。如图4b所示,SXNU-5-Zn/GCE电极的氧化还原峰电流明显高于Nafion/GCE电极,表明

SXNU-5-Zn修饰后的电极可能具有更大的表面积,电子转移能力也进一步增强。

为了进一步探究SXNU-5-Zn/GCE电极的电化学活性面积(ECSA),在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl)溶液中对SXNU-5-Zn/GCE与Nafion/GCE电极进行CV测试(图5a和5c),扫描速率设置在 $50 \sim 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间,并得到氧化峰电流(I_{pa})与扫描速率的平方根成良好的线性关系(图5b和5d)。根据Randles-Sevcik方程^[26],计算得到SXNU-5-Zn/GCE电极的ECSA约为 0.011 cm^2 ,是Nafion/GCE的ECSA(0.0098 cm^2)的1.12倍,表明SXNU-5-Zn修

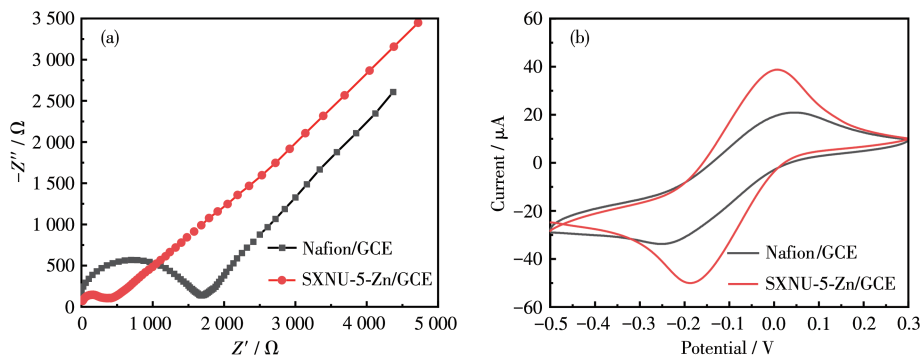


图4 不同修饰电极在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 溶液中的 EIS (a) 和 CV (b) 曲线

Fig.4 EIS (a) and CV (b) curves of different modified electrodes in $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ solution

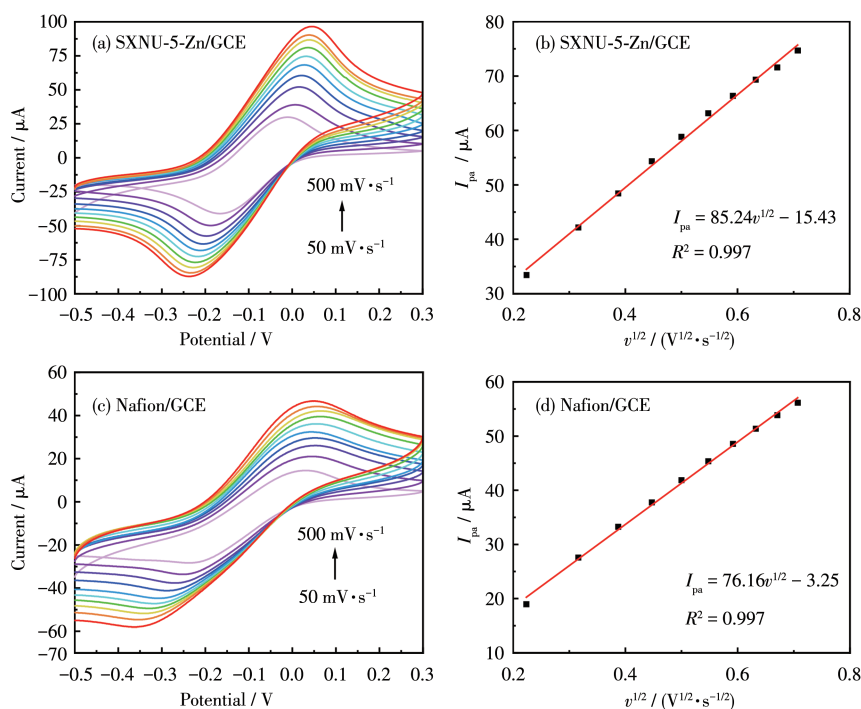


图5 SXNU-5-Zn/GCE 和 Nafion/GCE 在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 溶液中不同扫描速率下的 CV 曲线 (a, c)

及对应的氧化峰值电流与扫描速率平方根的线性拟合 (b, d)

Fig.5 CV curves (a, c) of SXNU-5-Zn/GCE and Nafion/GCE at different scanning rates in $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ solution and corresponding linear fittings (b, d) of the peak oxidation current vs the square root of the scanning rate

饰后的电极具有较大的活性表面积。

2.3.2 对 AC 的电化学响应

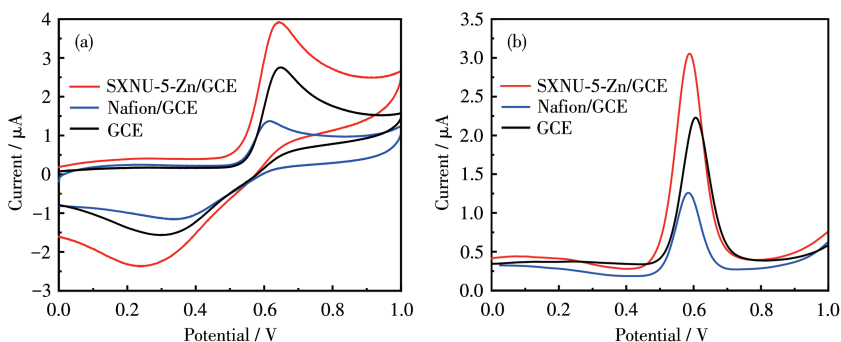
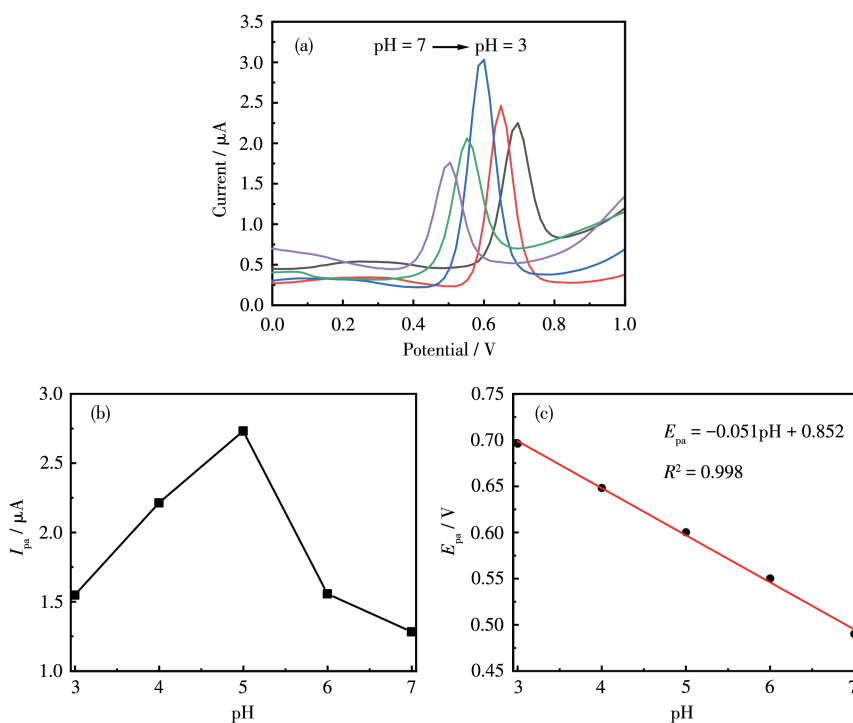
为考察 SXNU-5-Zn/GCE 电化学传感器检测 AC 的可行性,对比了 GCE、Nafion/GCE 和 SXNU-5-Zn/GCE 电极在含有 $74 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AC 的 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS (pH=5.0) 中的 CV 和 DPV 响应。如图 6a 所示, SXNU-5-Zn/GCE 电极上 AC 的特征峰电流明显大于 GCE 和 Nafion/GCE 电极。这与 DPV 图中 SXNU-5-Zn/GCE 相比于 GCE 和 Nafion/GCE 具有明显增强的氧化峰电流相吻合(图 6b),表明 SXNU-5-Zn/GCE 电极对 AC

有着更好的电化学响应,因而可用于 AC 的检测。

2.3.3 实验条件的优化

材料的电化学传感性能受溶液 pH、电极表面材料的负载量和负载浓度等参数的影响。为了提高所研究电极的性能,对这些参数进行了优化。

在不同 pH 的 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 中,采用 DPV 法探究溶液 pH 对 AC 在 SXNU-5-Zn/GCE 电极上的电化学过程的影响。结果如图 7a 所示,当 pH 从 3 增加到 7 时,峰值电流先增加再减小,在 pH=5 时, SXNU-5-Zn/GCE 传感器的电流响应达到最大(图 7b)。且峰

图6 在含有 $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC 的 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS(pH=5.0)中不同电极的 CV (a)和 DPV (b)曲线Fig.6 CV (a) and DPV (b) curves of different electrodes in $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH=5.0) with $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC图7 (a) 在含 $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS(pH=3、4、5、6、7)中, SXNU-5-Zn/GCE 的随 pH 变化的 DPV 曲线;(b) 溶液 pH 对 AC($74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)氧化峰电流的影响; (c) 溶液 pH 与氧化峰电位之间的关系曲线Fig.7 (a) DPV curves of SXNU-5-Zn/GCE in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH=3, 4, 5, 6, 7) containing $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC with pH variation;(b) Effect of pH on oxidation peak current of AC ($74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (c) Relationship between oxidation peak potential and pH

电位随着溶液 pH 值升高而逐渐向低电位方向移动^[27],图 7c 为 AC 的氧化峰电位与溶液 pH 的线性关系,线性方程为 $E_{\text{pa}} = -0.051\text{pH} + 0.852$ ($R^2 = 0.998$)。斜率为 0.051 V ,接近 Nernst 方程的标准值(0.059 V),证实了 AC 在 SXNU-5-Zn/GCE 电极上的氧化过程中所转移的质子数与电子数相等^[28]。

为提高检测的灵敏度,对电极表面 SXNU-5-Zn 的负载量进行了研究。采用 DPV 法研究 SXNU-5-Zn 的不同负载量对 AC 峰值电流的影响。如图 8a 和 8b 所示,当 GCE 表面的 SXNU-5-Zn($0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)负

载量从 $4 \mu\text{L}$ 增加到 $6 \mu\text{L}$ 时,氧化峰电流明显增加,而当体积继续增加到 $8 \mu\text{L}$ 时,峰电流显著降低,这主要是由于修饰材料的厚度增加,阻碍了电子转移过程^[29]。据此,为了使传感器获得较高的电化学性能,本研究选择悬浮液($0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)的最佳用量为 $6 \mu\text{L}$ 。

为进一步考察 SXNU-5-Zn 浓度对 AC 检测性能的影响,采用 DPV 法研究了不同负载浓度(0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 和 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)的 SXNU-5-Zn/GCE 对 AC 的检测信号的影响(图 8c 和 8d)。结果发现,当负载浓

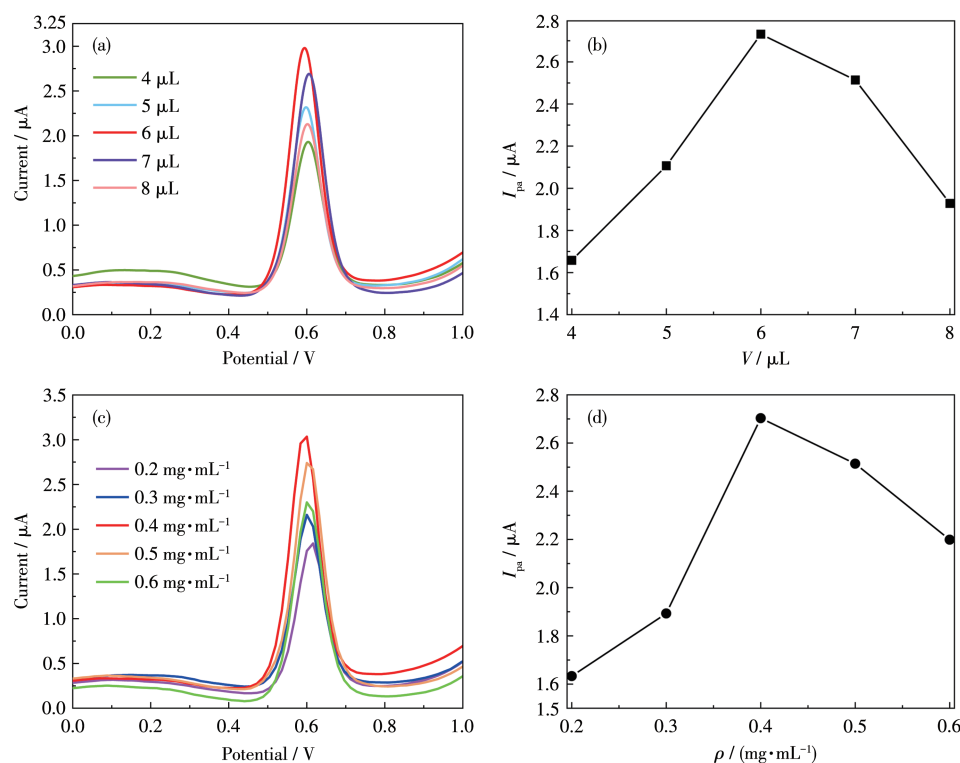


图8 在含有 $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC 的 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH=5.0) 中, 不同负载量的 SXNU-5-Zn/GCE 的 DPV 曲线 (a) 和负载量对 AC 氧化峰值电流的影响 (b); 不同负载浓度的 SXNU-5-Zn/GCE 的 DPV 曲线 (c) 和负载浓度对 AC 氧化峰值电流的影响 (d)

Fig.8 DPV curves of SXNU-5-Zn/GCE with different load volumes in $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH=5.0) containing $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC (a), and effect of load volume on oxidation peak current of AC (b); DPV curves of SXNU-5-Zn/GCE with different load concentrations (c), and effect of load concentration on oxidation peak current of AC (d)

度在 $0.2\sim 0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围时, 电流随着浓度的增加而增大。而当负载浓度进一步增加到 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 峰值电流减小到最大值的 0.8 倍, 这可能是在较高的浓度下, SXNU-5-Zn 的饱和导致部分活性位点被覆盖, 从而降低了灵敏度^[30]。因此, 选择 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 作为制备 SXNU-5-Zn/GCE 传感器的最佳负载浓度, 并用于后续实验。

2.3.4 电化学传感的动力学过程

采用 CV 法进一步研究 SXNU-5-Zn/GCE 电极上 AC 氧化还原反应的动力学特性。图 9a 显示了 SXNU-5-Zn/GCE 在不同扫速 ($50\sim 500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下对 $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC 的电流响应。结果表明, 随着扫速的增加, 氧化峰和还原峰分别向正、负电位区域移动, 且峰电流随之增加。如图 9b 所示, 氧化峰电流 I_{pa} 与扫速的平方根之间存在良好的线性关系 ($I_{\text{pa}}=0.196v^{1/2}+1.459, R^2=0.999$), 表明 AC 在 SXNU-5-Zn/GCE 电极上的电化学反应是扩散控制过程^[31-32]。此外, 氧化峰电位 E_{pa} 与 $\ln v$ 也存在一定的线性关系。如图 9c 所示,

其线性回归方程为 $E_{\text{pa}}=0.022\ln v+0.543 (R^2=0.998)$, 根据 Laviron 方程 $E_{\text{pa}}=E_0+RT\ln v/[(1-\alpha)nF]$ ^[33], 可以估算阳极氧化过程的电子数和电子转移系数, 其中 E_0 是由线性拟合得到的截距, R 为摩尔气体常数 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T 为常温 (298.15 K), α 为电子转移系数, n 为电子转移数, F 为法拉第常数 ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), v 为扫描速率 ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)。一般假定 AC 氧化过程的电子转移系数 α 为 0.5, 则计算所得其电子转移数 $n\approx 2.3$, 接近于 2, 表明 AC 的氧化还原反应涉及 2 个电子转移 (Scheme 1)^[34]。

2.3.5 AC 的定量检测

在上述优化的实验条件下, 研究了基于 SXNU-5-Zn/GCE 修饰电极的电化学传感器对不同浓度 AC 的 DPV 响应。从图 10a 中可以看出, 在 $0.02\sim 765 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 峰电流 I_{pa} 随着 AC 浓度的增加而逐渐增大, 且二者呈现出良好的线性关系 (图 10b), 线性方程为 $I_{\text{pa}}=0.0333c+0.077 (R^2=0.991)$, 根据检测限 (LOD) 计算公式 $\text{LOD}=3S_0/S$ ^[35] (其中 S_0 表示标准差, S

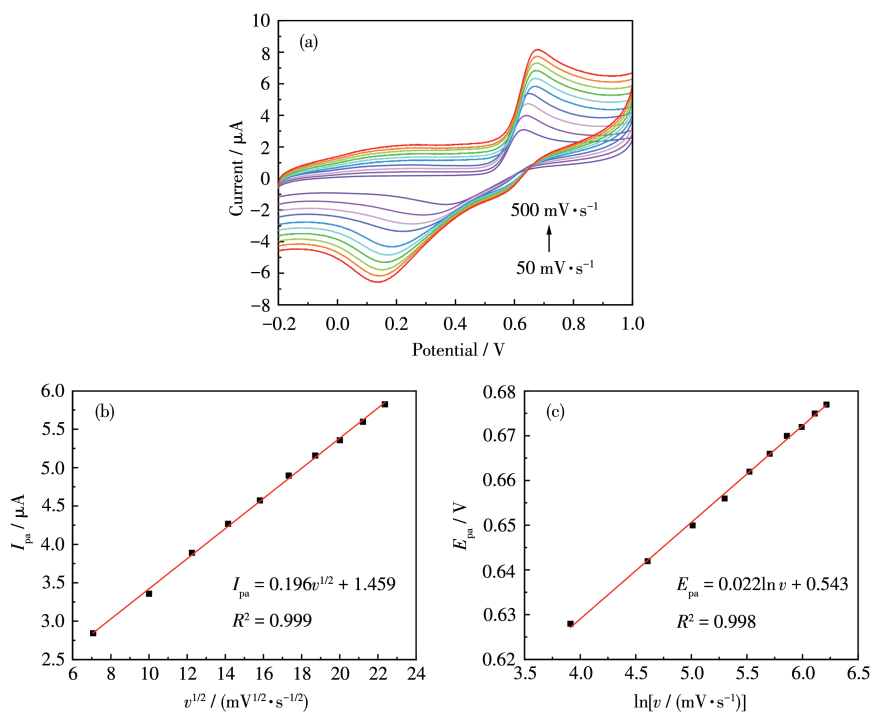
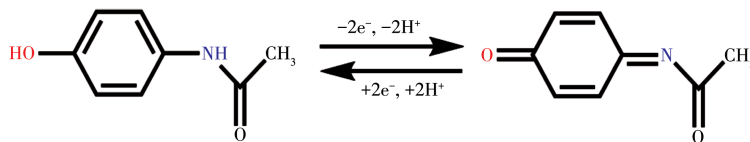


图9 (a) 在含有 $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC 的 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS(pH=5.0)中, SXNU-5-Zn/GCE 在不同扫速下获得的 CV 响应;

(b) 氧化峰电流 I_{pa} 与 $v^{1/2}$ 之间的线性拟合; (c) 氧化峰电位 E_{pa} 与 $\ln v$ 之间的线性拟合

Fig.9 (a) CV responses of SXNU-5-Zn/GCE at different sweep rates in $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH=5.0) containing $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC;

(b) Linear fitting between oxidation peak current I_{pa} and $v^{1/2}$; (c) Linear fitting between oxidation peak potential E_{pa} and $\ln v$



Scheme 1 Redox reaction of AC in electrochemical sensor detection

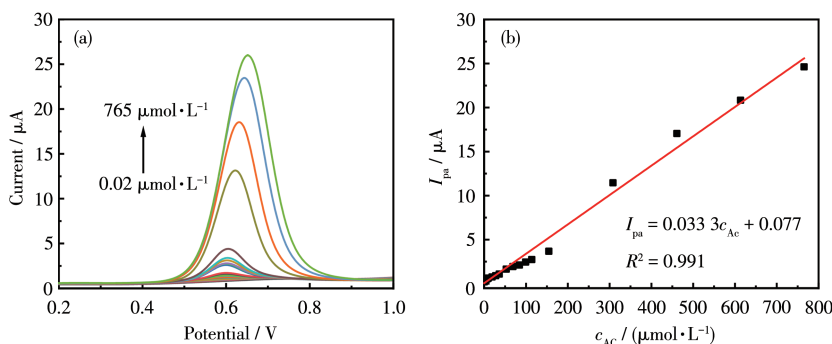


图10 (a) SXNU-5-Zn/GCE 对不同浓度 AC 的 DPV 响应; (b) 峰电流 I_{pa} 与 AC 浓度之间的线性拟合

Fig.10 (a) DPV responses of SXNU-5-Zn/GCE in the presence of different concentrations of AC; (b) Linear fitting between oxidation peak current I_{pa} and concentration of AC

表示灵敏度), AC 的检测限为 $0.0138 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N=3$)。与其他文献中报道的检测 AC 的传感器相比(表 3), 本传感器具有更宽的线性范围和较低的检测限。

2.3.6 重现性、稳定性和选择性

对 SXNU-5-Zn/GCE 传感器的重现性、稳定性和选择性进行了研究。如图 11a 和 11b 所示, 在含有 $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC 的 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS(pH=5.0) 中对同一根电极 SXNU-5-Zn/GCE 进行了 5 次平行测试; 同

表3 不同修饰电极电化学检测AC的性能

Table 3 Performance of electrochemical detection of AC with different modified electrodes

Modified electrode	Detection method	pH	Linear range / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ref.
PTTPm/GCE	DPV	4	0.16-1 300	0.06	[36]
Cu-MOF/HNTs/rGO	DPV	7	0.5-250	0.15	[37]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NPs}/\text{GCE}$	DPV	7	2-170	1.16	[38]
ZrO_2/GCE	CV	7.4	10-60	0.68	[39]
Phosphorus-doped graphene/GCE	DPV	7.4	1.5-120	0.36	[40]
Fe-Mg-MOF-BPN/GCE	DPV	7	0.002-700	0.003 8	[41]
SXNU-5-Zn/GCE	DPV	5	0.02-765	0.013 8	This work

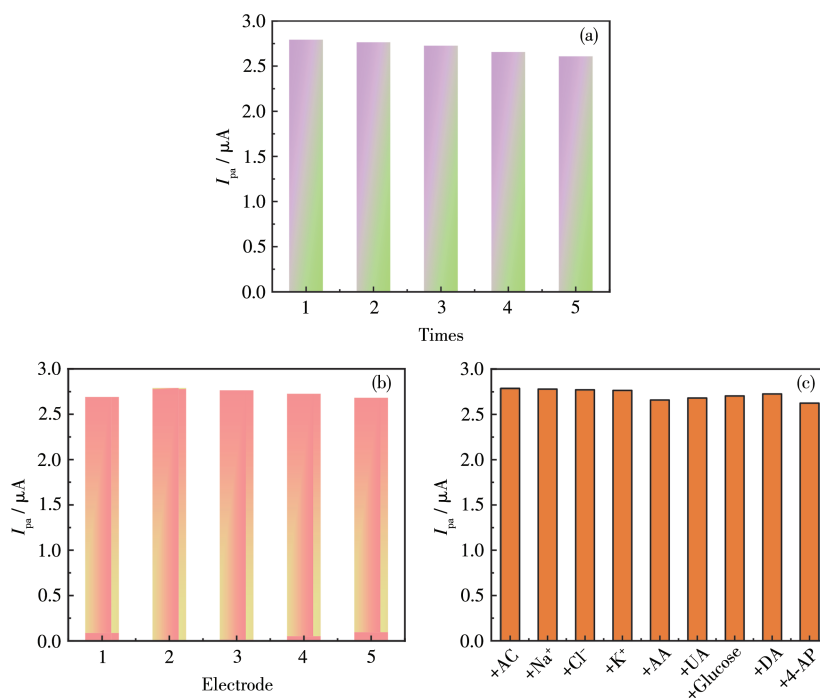


图11 (a) 同一根SXNU-5-Zn/GCE 5次重复测得的DPV响应值; (b) 五根SXNU-5-Zn/GCE相同条件下测得的DPV响应值; (c) SXNU-5-Zn/GCE在存在不同干扰物质的AC溶液中测得的DPV响应值

Fig.11 (a) DPV responses obtained by five repeated measurements of the same SXNU-5-Zn/GCE electrode; (b) DPV responses obtained at five SXNU-5-Zn/GCE electrodes under the same conditions; (c) DPV responses obtained at SXNU-5-Zn/GCE with different interfering substances in AC solution

时,构建了5根SXNU-5-Zn/GCE电极,在相同的条件下测其对AC的电流响应。得到电流响应的相对标准偏差(RSD)分别为2.812%和1.706%,说明该电极的重现性良好。将SXNU-5-Zn/GCE电极放入冰箱中避光保存1周后,电流响应为初始响应的94.7%,表明制备的电化学传感器具有良好的稳定性。对SXNU-5-Zn/GCE进行抗干扰测试,来验证传感器对AC的选择性。这一实验是在干扰物质与 $74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AC共存的条件下进行的。在加入10倍的 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)、葡萄糖(Glucose)、多巴胺(DA)、4-氨基酚(4-AP)干扰物质后,如图11c

所示,发现传感器对AC的电流响应变化均小于10%,表明所制备的传感器具有良好的抗干扰能力。

2.3.7 实际样品分析

采用DPV标准添加法评价SXNU-5-Zn/GCE传感器检测实际药物中AC的实用性能。首先将1片复方对乙酰氨基酚片(126 mg)捻碎成粉末,分散在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS(pH=5.0)中,然后稀释到适当的浓度范围进行电化学分析。同样,制备与实际样品等效的AC标准溶液,通过在实际样品溶液中加入不同浓度的标准溶液,记录SXNU-5-Zn/GCE的DPV电流响应。实验数据如表4所示,在实际药物中的回

收率在 96.80%~102.40% 之间,表明 SXNU-5-Zn/GCE 传感器对片剂中 AC 的检测具有较高的准确度和可靠性。

表 4 复方对乙酰氨基酚片中 AC 的测定
Table 4 Determination of AC in compound
paracetamol tablets

$c_{AC} / (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		Recovery / %	RSD / %
Added	Found		
10	10.24	102.40	1.34
20	19.85	99.25	1.82
30	29.38	97.93	2.43
40	38.72	96.80	1.67

3 结 论

在本研究中,采用简单的水热法成功合成了一种三维 SXNU-5-Zn 多孔材料,将该材料修饰在玻碳电极表面,所制备的修饰电极对传感 AC 表现出良好的电催化活性。基于此构建了 SXNU-5-Zn/GCE 电化学传感器,采用 DPV 法对 AC 进行检测,表现出较低检测限($0.013\ 8\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、较宽线性范围($0.02\sim 765\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)以及良好的抗干扰能力和稳定性,且对复方对乙酰氨基酚片中 AC 的测定有效,回收率在 96.80% 以上。因此,所开发的传感器可以成功地应用于低成本的 AC 传感检测。

参考文献:

- [1] Bateman D N, Dear J W. Acetylcysteine in paracetamol poisoning: A perspective of 45 years of use. *Toxicology*, **2019**,**8**(4):489-498
- [2] McCrae J C, Morrison E E, MacIntyre I M, Dear J W, Webb D J. Long-term adverse effects of paracetamol—A review. *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **2018**,**84**(10):2218-2230
- [3] Wang P, Yuan X X, Cui Z, Xu C Y, Sun Z L, Li J H, Liu J S, Tian Y, Li H D. A nanometer-sized graphite/boron-doped diamond electrochemical sensor for sensitive detection of acetaminophen. *ACS Omega*, **2021**,**6**(9):6326-6334
- [4] Fan Y, Liu J H, Lu H T, Zhang Q. Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO₂-graphene modified glassy carbon electrode. *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, **2011**,**85**(2):289-292
- [5] Chen Y X, Wu X, Huang K J. A sandwich-type electrochemical biosensing platform for microRNA-21 detection using carbon sphere-MoS₂ and catalyzed hairpin assembly for signal amplification. *Sens. Actuator B-Chem.*, **2018**,**270**:179-186
- [6] Wang Y H, He L L, Huang K J, Chen Y X, Wang S Y, Liu Z H, Li D. Recent advances in nanomaterial-based electrochemical and optical

sensing platforms for microRNA assays. *Analyst*, **2019**,**144**(9):2849-2866

- [7] Qin L, Zheng Q M, Hu Q, Dou Y, Ni G, Ye T Q, Zhang M D. Selectively sensing and dye adsorption properties of one Zn(II) architecture based on a rigid biphenyltetracarboxylate ligand. *J. Solid State Chem.*, **2020**,**284**:121216
- [8] 陈小莉, 刘露, 商璐, 蔡苗, 崔华莉, 杨华, 王记江. 一种高灵敏、多响应的 Zn-MOF 荧光传感器对 Fe³⁺、2,4,6-三硝基苯酚和奥硝唑的检测. *无机化学学报*, **2022**,**38**(4):735-744
- CHEN X L, LIU L, SHANG L, CAI M, CUI H L, YANG H, WANG J J. A highly sensitive and multi-responsive Zn-MOF fluorescent sensor for detection of Fe³⁺, 2, 4, 6-trinitrophenol, and ornidazole. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(4):735-744
- [9] Chen L Y, Rangan S, Li J, Jiang H F, Li Y W. A molecular Pd(II) complex incorporated into a MOF as a highly active single-site heterogeneous catalyst for C-Cl bond activation. *Green Chem.*, **2014**,**16**(8):3978-3985
- [10] Mohan B, Singh G, Chauhan A, Pombeiro A J, Ren P. Metal-organic frameworks (MOFs) based luminescent and electrochemical sensors for food contaminant detection. *J. Hazard. Mater.*, **2023**,**453**:131324
- [11] Hu X W, Yin Y H, Liu W, Zhang X W, Zhang H X. Cobalt phosphide nanocage@ferric-zinc mixed-metal phosphide nanotube hierarchical nanocomposites for enhanced overall water splitting. *Chin. J. Catal.*, **2019**,**40**(7):1085-1092
- [12] Ma B L, Guo H, Wang M Y, Li L, Jia X Y, Chen H Q, Xue R, Yang W. Electrocatalysis of Cu-MOF/graphene composite and its sensing application for electrochemical simultaneous determination of dopamine and paracetamol. *Electroanalysis*, **2019**,**31**(6):1002-1008
- [13] Yao M S, Lv X J, Fu Z H, Li W H, Deng W H, Wu G D, Xu G. Layer-by-layer assembled conductive metal-organic framework nanofilms for room-temperature chemiresistive sensing. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(52):16510-16514
- [14] Sharma A, Lim J, Jeong S, Won S, Seong J, Lee S, Lah M S. Superprotonic conductivity of MOF-808 achieved by controlling the binding mode of grafted sulfamate. *Angew. Chem.*, **2021**,**133**(26):14455-14459
- [15] Gao W, Huang H, Zhou A M, Wei H, Liu J P, Zhang X M. Three 3D Ln^{III}-MOFs based on a nitro-functionalized biphenyltricarboxylate ligand: Syntheses, structures, and magnetic properties. *CrystEngComm*, **2020**,**22**(2):267-274
- [16] Del Castillo-Velilla I, Sousaraei A, Romero-Muñiz I, Castillo-Blas C, SJ Méndez A, Oropeza F E, Platero-Prats A E. Synergistic binding sites in a metal-organic framework for the optical sensing of nitrogen dioxide. *Nat. Commun.*, **2023**,**14**(1):2506
- [17] Tang J, Liu Y, Hu J Q, Zheng S B, Wang X C, Zhou H P, Jin B K. Co-based metal-organic framework nanopinnas composite doped with Ag nanoparticles: A sensitive electrochemical sensing platform for simultaneous determination of dopamine and acetaminophen. *Microchem. J.*, **2020**,**155**:104759
- [18] Liu W L, Ye L H, Liu X F, Yuan L M, Jiang J X, Yan C G. Hydrothermal syntheses, structures and luminescent properties of d¹⁰ metal-

- organic frameworks based on rigid 3, 3', 5, 5'-azobenzene-tetracarboxylic acid. *CrystEngComm*, **2008**, *10*(10):1395-1403
- [19]Chen Z F, Zhang Z L, Tan Y H, Tang Y Z, Fun H K, Zhou Z Y, Abrahams B F, Liang H. Coordination polymers constructed by linking metal ions with azodibenzoate anions. *CrystEngComm*, **2008**, *10*(2): 217-231
- [20]Lin X, Jia J H, Zhao X B, Thomas K M, Blake A J, Walker G S, Champness N R, Hubberstey P, Schröder M. High H₂ adsorption by coordination - framework materials. *Angew. Chem.*, **2006**, *118*(44): 7518-7524
- [21]Zhang R J, Wang J J, Xu H, Zhu Z H, Zheng T F, Peng Y, Chen J L, Liu S J, Wen H R. Stable Cd^{II}-based metal-organic framework as a multiresponsive luminescent sensor for acetylacetone, salicylaldehyde, and benzaldehyde with high sensitivity and selectivity. *Cryst. Growth Des.*, **2023**, *23*:5564-5570
- [22](a)Spek A L. *PLATON, A multipurpose crystallographic tool*. Utrecht University, The Netherlands, **2002**.
(b)Spek A L. Single - crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, *36*:7-13
- [23]Wang X Q, Yang N N, Li Q Q, He F, Yang Y F, Wu B H, Chu J, Zhou A N, Xiong S X. Solvothermal synthesis of flower-string-like NiCo-MOF/MWCNT composites as a high-performance supercapacitor electrode material. *J. Solid State Chem.*, **2019**, *277*:575-586
- [24]Zhang J, Ma J L, Zhang S B, Wang W C, Chen Z D. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres. *Sens. Actuator B-Chem.*, **2015**, *211*:385-391
- [25]Cui H F, Ye J S, Zhang W D, Li C M, Luong J H T, Sheu F S. Selective and sensitive electrochemical detection of glucose in neutral solution using platinum - lead alloy nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, *594*(2):175-183
- [26]Rajendrachari S, Adimule V, Gulen M, Khosravi F, Somashekharappa K K. Synthesis and characterization of high entropy alloy 23Fe-21Cr - 18Ni - 20Ti - 18Mn for electrochemical sensor applications. *Materials*, **2022**, *15*(21):7591
- [27]Fernández L, Borrás C, Carrero H. Electrochemical behavior of phenol in alkaline media at hydrotalcite-like clay/anionic surfactants/glassy carbon modified electrode. *Electrochim. Acta*, **2006**, *52*(3):872-884
- [28]Kalambate P K, Sanghavi B J, Karna S P, Srivastava A K. Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and domperidone based on a graphene/platinum nanoparticles/Nafion composite modified glassy carbon electrode. *Sens. Actuator B-Chem.*, **2015**, *213*:285-294
- [29]杨光伟, 李建平. 双金属有机框架 MOF-808(Zr/Ce)模拟酶电化学传感器检测丙溴磷. *分析化学*, **2023**, *51*(7):1112-1121
YANG G W, LI J P. Determination of profenofos by bimetal-organic framework MOF-808 (Zr/Ce) mimic enzyme electrochemical sensor. *Chin. J. Anal. Chem.*, **2023**, *51*(7):1112-1121
- [30]Shalauddin M, Akhter S, Basirun W J, Lee V S, Marlinda A R, Ahmed S R, Rajabzadeh A R, Srinivasan S. Bimetallic metal organic framework anchored multi-layer black phosphorous nanosheets with enhanced electrochemical activity for paracetamol detection. *Electrochim. Acta*, **2023**, *454*:142423
- [31]Karimi-Maleh H, Yola M L, Atar N, Orooji Y, Karimi F, Kumar P S, Rouhi J, Baghayeri M. A novel detection method for organophosphorus insecticide fenamiphos: Molecularly imprinted electrochemical sensor based on core - shell Co₃O₄@ MOF - 74 nanocomposite. *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *592*:174-185
- [32]Guo L N, Hao L, Zhang Y F, Yang X M, Wang Q Q, Wang Z, Wang C. Metal - organic framework precursors derived Ni - doping porous carbon spheres for sensitive electrochemical detection of acetaminophen. *Talanta*, **2021**, *228*:122228
- [33]Zahed M A, Barman S C, Toyabur R M, Sharifuzzaman M, Xuan X, Nah J, Park J Y. *Ex situ* hybridized hexagonal cobalt oxide nanosheets and RGO@ MWCNT based nanocomposite for ultra-selective electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, *166*(6):B304-B311
- [34]Shalauddin M, Akhter S, Basirun W J, Lee V S, Johan M R. A metal free nanosensor based on nanocellulose-polypyrrole matrix and single-walled carbon nanotube: Experimental study and electroanalytical application for determination of paracetamol and ciprofloxacin. *Environ. Technol.*, **2022**, *18*:100691
- [35]Wang H Y, Xie A J, Li S J, Wang J J, Chen K X, Su Z L, Song N N, Luo S P. Three-dimensional g-C₃N₄/MWNTs/GO hybrid electrode as electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Anal. Chim. Acta*, **2022**, *1211*:339907
- [36]Jamal R, Liu Y C, Abdurexiti A, Sawut N, Yan Y Q, Ali A, Abdiryim T. Electrochemical sensor for detection of paracetamol based on pendent nitrogen heterocyclic ring - functionalized polyterthiophene derivatives. *ChemistrySelect*, **2021**, *6*(18):4473-4481
- [37]Manoj D, Rajendran S, Hoang T K, Ansar S, Joo S W, Vassegghian Y, Soto-Moscato M. *In-situ* growth of 3D Cu - MOF on 1D halloysite nanotubes/reduced graphene oxide nanocomposite for simultaneous sensing of dopamine and paracetamol. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2022**, *112*: 287-295
- [38]Vinay M M, Nayaka Y A. Iron oxide (Fe₂O₃) nanoparticles modified carbon paste electrode as an advanced material for electrochemical investigation of paracetamol and dopamine. *J. Sci. Adv. Mater. Dev.*, **2019**, *4*(3):442-450
- [39]Matt S B, Raghavendra S, Shivanna M, Sidlinganahalli M, Siddalingappa D M. Electrochemical detection of paracetamol by voltammetry techniques using pure zirconium oxide nanoparticle based modified carbon paste electrode. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2021**, *31*: 511-519
- [40]Zhang X, Wang K P, Zhang L N, Zhang Y C, Shen L. Phosphorus-doped graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of acetaminophen. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, *1036*:26-32
- [41]Shalauddin M, Akhter S, Basirun W J, Lee V S, Marlinda A R, Ahmed S R, Rajabzadeh A R, Srinivasan S. Bimetallic metal organic framework anchored multi-layer black phosphorous nanosheets with enhanced electrochemical activity for paracetamol detection. *Electrochim. Acta*, **2023**, *454*:142423