

光电化学传感器在新污染物检测领域的应用

刘天豪^{1,2}, 欧阳细莲^{1,2}, 程星洋^{1,2}, 汤晶^{1,2}, 汤琳^{1,2,*}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 湖南长沙 410082; 2. 湖南大学环境生物与控制教育部重点实验室, 湖南长沙 410082)

摘要:近年来,各种新污染物因其潜在的毒性,对生态环境、生物体、人体健康造成了严重的威胁,已经被越来越多的研究者所关注。尽管传统的检测方法具有较高的灵敏度与准确性,但它们往往依赖于大型且昂贵的检测设备以及复杂的操作过程。因此,对新污染物进行快速、精确、便捷的检测是环境污染防控的一个重要环节。在众多检测方法中,光电化学(PEC)传感器因其较低的背景信号,良好的灵敏度以及易于小型化等优点成为了新污染物检测领域的研究热点之一。本文系统详细的综述了PEC传感器的检测机理及其在新污染物检测领域的应用研究。介绍了目前PEC传感器常用的检测策略、识别策略、以及光电活性材料的改性策略。讨论了PEC对多类新污染物检测的研究进展。最后,对PEC传感器在新污染物检测领域的发展给出了一些建议和展望,提出了一些潜在的问题与可能的改进方法,以促进PEC传感器在新污染物检测领域的进一步发展与应用。

关键词:光电化学技术;传感器;新污染物;快速检测

中图分类号:X83

文献标识码:A

Applications of photoelectrochemical sensors for the detection of emerging contaminants

LIU Tianhao^{1,2}, OUYANG Xilian^{1,2}, CHENG Xingyang^{1,2}, TANG Jing^{1,2}, TANG Lin^{1,2,*}

(1. *College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Hunan 410082, China;*
2. *Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Hunan 410082, China)*

Abstract: In recent years, various emerging contaminants have caused serious threats to the ecological environment, organisms, and human health due to their potential toxicity, which have attracted more and more attention by researchers. Although traditional detection methods have high sensitivity and accuracy, they often rely on large and expensive detection equipment and complex operational procedures. Therefore, rapid, accurate, and convenient detection of emerging contaminants is of vital importance as an important link in the prevention and control of environmental pollution. Among many detection methods, the photoelectrochemical (PEC) sensors have become one of the research hotspots in the field of emerging contaminant detection due to its advantages of low background signal, good sensitivity, and easy miniaturization. This paper systematically reviews the detection mechanism of the PEC sensors and their applications in the field of emerging contaminant detection. The detection strategies, identification strategies of PEC sensors, and modification strategies of photoelectric active materials used in PEC sensors are introduced. The research progress of PEC for the detection of many kinds of emerging contaminants is discussed. Finally, some suggestions and prospects for the development of PEC sensors in the

收稿日期:2023-06-24

DOI:10.20078/j.eep.20230707

基金项目:国家自然科学基金项目(U22A20617)

作者简介:刘天豪(2000—),男,湖南长沙人,硕士研究生,主要研究方向为环境污染动态传感监测。E-mail: liutianhao_6@163.com

通讯作者:汤琳(1979—),女,安徽六安人,教授,主要研究方向为固体废物资源化、环境污染动态传感监测等。

E-mail: tanglin@hnu.edu.cn

field of emerging contaminant detection are put forward, and some potential problems and possible improvement methods are proposed to promote the further development and application of PEC sensors in the field of emerging contaminant detection.

Keywords: Photoelectrochemical technology; Sensor; Emerging contaminants; Fast detection

0 引言

城市化、工业化和农业生产现代化过程往往会向环境中输入一些有毒有害物质,这些污染物严重影响了生态环境,威胁着动物、植物、和人类的健康。其中,许多新污染物因其在环境中广泛存在且具有潜在的毒性,已经成为近些年来重要的研究热点。新污染物通常指的是已经被人类检测到的,具有潜在有害影响,但尚未纳入监管框架或国家/国际法出台的监管标准的一类污染物,典型的有药品与个人护理产品(PPCPs)、微塑料、内分泌干扰物(EDCs)、全氟化合物(PFCs)、溴代阻燃剂(BRPs)等^[1]。目前,许多研究表明这些新污染物已广泛出现在地表水、废水、地下水、饮用水、土壤等环境中^[2-3]。它们可能通过食物链转移给人和动物,引起生殖缺陷、免疫缺陷、耐药细菌的产生等危害,对生态环境和人类健康造成威胁^[4-5]。然而到目前为止,大多数国家的水质立法、环境检测标准或保护政策还没有系统地将环境新污染物纳入监管范围。这主要是因为新污染物存在环境基质干扰效应明显、分析过程复杂等难以跨越的障碍,且人们依旧缺乏对其污染源、迁移途径、理化性质以及分析检测技术的知识,导致无法确立统一管控标准。因此,为了摸清环境中新污染物的分布情况,并为建立统一的监管标准提供数据支撑和技术保障,发展高效便捷的新污染物痕量分析测定技术至关重要。

目前,许多研究者针对环境新污染物的分析检测做了很多工作。传统的新污染物检测方法主要有气相色谱(GC)分析方法^[6]、高效液相色谱(HPLC)分析方法^[7]和毛细管电泳(CE)分析方法^[8]。这些传统分析方法精确可靠,但通常需要较为繁琐的样品预处理(一般包括提取、过滤和衍生化)和昂贵的仪器支持^[9]。因此,快速、灵敏、低成本的新型分析方法成为新污染物检测技术的最具有前景的方向之一。光电化学(PEC)传感器因其良好的性能和稳定性已经成为了新污染物检测领域的研究热点。PEC传感方法是基于光催化与电化学技术发展起来的新型分析方法。通过记录

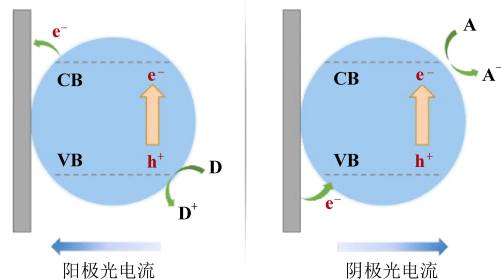
特异性识别元件与相应目标物之间的相互作用直接/间接引起的电流/电压信号变化,来实现目标物的定量检测^[10-11]。基于PEC方法发展的传感器自然继承了光催化技术的高效、低耗,和电化学技术的灵敏、快速、易微型化等优势,在检测领域具有良好的发展潜力^[12-13]。

针对PEC传感技术,本文全面综述了PEC传感技术的检测策略、光电化学活性材料以及PEC传感器特异性识别策略。此外,还综述了近几年PEC传感器在检测新污染物方面的应用,包括PPCPs、EDCs、PFCs和BRPs。最后,对PEC传感技术的发展提出了建议与展望。

1 光电化学传感技术

1.1 光电化学传感技术的概况

PEC技术以半导体材料为基础,结合了光催化技术与电化学分析技术的双重特性。PEC过程是指光电活性材料在光照射下,激发电子-空穴分离和载流子迁移的光电转换过程。具体来说,光电活性材料受到大于其带隙能量的光照射时,吸收光子并激发体相电荷分离和转移,在界面处形成电子-空穴对。光生载流子的转移引起体系内氧化还原反应的发生,从而导致输出的电信号发生改变,实现能量转换^[14]。图1中阐述了基于半导体材料的PEC过程,并图示了其光电流信号产生方式。



CB: 导带; VB: 价带; e^- : 电子; h^+ : 空穴; D: 电子供体; A: 电子受体

图1 阳极光电流和阴极光电流的产生原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the production principle of anodic photocurrent and cathodic photocurrent

图2中展示了PEC传感器的装置与工作原理,它通常由光源、单色仪、三电极系统、电化学工

作站和信号采集系统组成。特异性识别元件(探针)用来捕获待测目标物并将其生化信息转化成特定因子的变化,光电活性材料(光敏层)充当换能器将其转换成光电流/光电位,由电化学工作站记录,信号采集系统显示检测结果^[15]。相比于传统的电化学传感器,PEC 传感器具有更低的背景信号和更高的灵敏度,且其通常受益于电子-空穴对的氧化还原特性,减少了对应用电位的依赖;与需要昂贵复杂设备的光学检测技术相比,PEC 传感器更加简单、便宜,更易于小型化。无论是在检测效率还是能耗方面,PEC 传感器都具有显著的优势,在未来的分析领域,将会为环境污染物的快速、准确检测开辟新平台。

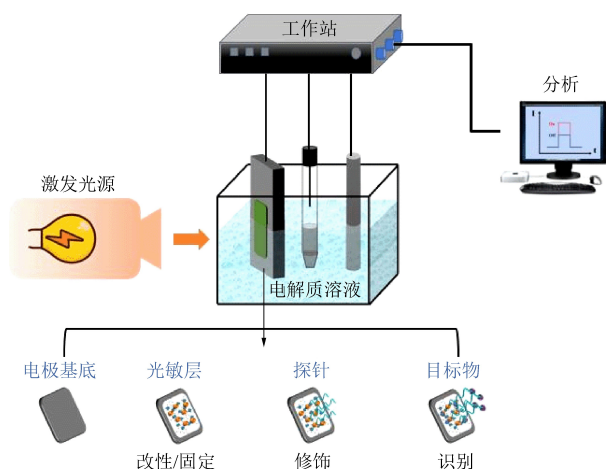


图 2 PEC 传感器的装置示意图

Fig. 2 The instrument of PEC detection system

1.2 光电化学传感器的检测策略

随着纳米技术和材料科学的进步,一系列新型 PEC 传感器被研发。光电流/光电压信号是基于电极/溶液界面上的 PEC 过程产生的,与体系内的电子供体/受体、光电极修饰材料及界面能量转移密切相关,因此,可以通过多种检测策略有效控制待测目标物和电信号之间的传导机制。考虑到影响 PEC 过程的因素较多,在此,将其分为三个主要的类别:基于电子供体/受体的检测策略,空间位阻效应型策略和能量转移式策略。

(1) 基于电子供体/受体的检测策略

在 PEC 传感体系中,电子供体/受体的反应影响着光电流/光电压信号的输出。通过电子供体/受体的原位消耗/产生或光活性物种的引入/释放,可以影响体系内的氧化还原反应,从而对信号输出造成影响。对此进行深入的探究可研发多种传感策略,例如电子供体/受体的原位消耗/产生^[16-17]和光活性物质的引入/释放^[18]。

(2) 空间位阻效应型传感策略

空间位阻能够有效地抑制电子供体/受体向光电极表面的转移和扩散,从而引起电信号的相应变化。特异性识别行为、生物催化沉淀是常用的引起空间位阻效应的方法^[19]。目前,基于空间位阻效应开发的 PEC 传感器在任何检测策略中都属于信号降低模式,其策略的变化灵活度有限。

(3) 能量转移式策略

PEC 反应过程涉及到能量的转换与传递,目前,有三种有效的方法可以用于能量转移式的 PEC 传感策略的设计,分别是共振能量传递^[20],表面等离子共振^[21]和基于化学发光的能量转移^[22]。

1.3 光电化学传感器特异性识别策略

灵敏的光电活性材料可以为 PEC 传感器信号的产生提供基础,但由于其可以诱导许多化学反应,无法从复杂的环境中选择性捕获目标分子,导致所构建的 PEC 传感系统缺乏选择性。为了解决这一问题,引入各种具有特定识别能力的识别元件,包括抗原/抗体、生物酶及模拟酶、分子印迹聚合物(MIP)、核酸适配体等^[23-25],可以极大地提高分析过程的抗干扰能力,为 PEC 传感器的实际应用打好基础。

2 光电化学活性材料

光电活性材料改性的光电极通常在 PEC 传感器中发挥着换能器的核心作用,可将光能转化为与目标分析物生化信息有关的电信号。在光电极改性材料的选择过程中,既要考虑光电转换效率,又要考虑固定特异性识别元件的能力。迄今为止,人们已经探索了各种具有独特物理和化学性质的光电活性材料。一般来说,这些光活性材料可分为无机半导体(金属氧化物/硫化物、量子点、氮化碳)^[26]、有机半导体(卟啉^[27]、酞菁^[28]、聚吡咯^[29]及其衍生物等有机物种)、复合半导体^[30]和其他光电活性材料。光电转换涉及复杂的动力学和热力学过程,转换效率直接决定了 PEC 传感器的性能高低。基于半导体理论,光电转换效率主要由半导体材料吸光性能、载流子的分离与传递效率共同决定。因此,为获得高性能的 PEC 传感器,研究者们主要集中在光电活性材料或光电极的改性这两个方面。

2.1 提升光吸收能力

光活性材料的光吸收是实现光电转换的第一

步,优异的光吸收能力对高性能 PEC 传感器的应用具有重要意义^[31]。因此,研究者在调节光活性材料的光吸收和光电转换效率方面付出了巨大的努力。目前,表面敏化^[32-33]、等离子体金属修饰^[34-35]和元素掺杂^[36]是三种最常见的策略。

2.2 提升载流子分离和传递

光生电子-空穴对会不可避免地以多种方式进行重组,这些重组是影响电极表面光活性材料光电转换效率的另一个关键因素。因此,研究者们开发了多种不同的策略来抑制光生电子-空穴对的重组,使光生载流子在不同组分的界面区域可以有效地分离和转移。最常见的策略是设计和构建异质结,可分为半导体-半导体异质结^[37],半导体-碳异质结^[38]和多组分异质结^[39-40]。

3 光电化学传感检测新污染物的应用

如图 3 所示,PEC 传感器已被成功应用于多种新污染物的检测,包括 PPCPs、EDCs、PFCs、BFRs。

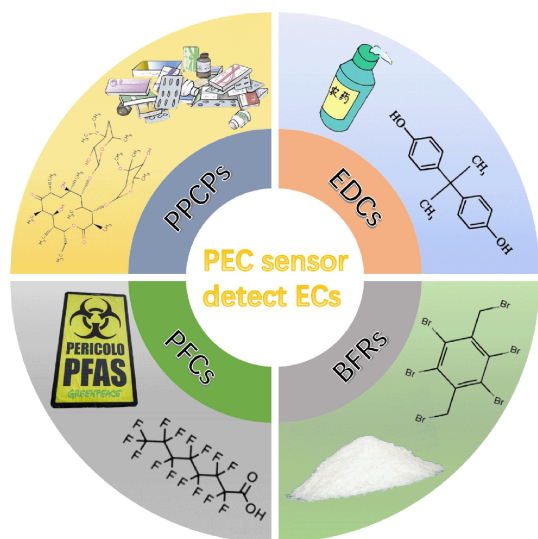


图 3 PEC 传感器检测新污染物的应用

Fig. 3 Application of PEC sensors for the detection of emerging contaminants

3.1 药品与个人护理产品

近年来,PPCPs 作为一类主要的新污染物受到了公众的广泛关注。药品包括各种人类用药、兽药,如抗生素、镇痛药、消炎药等,而个人护理产品指的是各种用于健康、美容和清洁的普通家用化学品,如化妆品、护肤品、护发产品、清洁产品和香水等^[1,41]。截至目前,已有许多利用 PEC 传感器检测 PPCPs 的相关研究被报道。其中,最常用的策略是采用适配体为识别元件,使 PEC 传感器具有能特异性识别 PPCPs 的能力。例如,Zhang

等^[42]利用磷掺杂空心管状 $g-C_3N_4/Bi/BiVO_4$ ($PT-C_3N_4/Bi/BiVO_4$) 作为光电活性材料制备了一种 PEC 适配体传感器用于妥布霉素 (TOB) 的检测。因为 Bi 的表面等离子体共振效应和 $PT-C_3N_4$ 独特的空心管结构,所制备的 PEC 传感器具有增强的光电流和良好的 TOB 检测响应。该 PEC 传感器具有自供电特性,无需外加电源输入即可在光驱动下实现河水和牛奶样品中 TOB 浓度的有效检测。Guo 等^[43]设计了一种新型的 Z 型异质结光敏材料 ($CdTe-BiOBr$),并基于此构建了一种 PEC 适配体传感器用于四环素的检测。得益于 $BiOBr$ 纳米花上的 $CdTe$ 量子点的敏化作用,所制备的 $CdTe-BiOBr$ 异质结比 $BiOBr$ 和 $CdTe$ 单体有更高的光电流强度。这是因为该 Z 型异质结的电子-空穴复合率低,可见光利用效率高,且载流子密度高。通过与传统的高效液相色谱-二极管阵列检测器测定方法对比,验证了该传感器对土壤中四环素浓度的检测准确性,为高效准确检测四环素提供了一种新方法。

3.2 内分泌干扰物

EDCs 是干扰生物合成、代谢或内源性激素相互作用的一类化学物质,如邻苯二甲酸酯类、双酚类、农药类和烷基酚类等^[44-45]。已有不少研究表明 PEC 传感器可以有效地检测 EDCs,且大多利用基于酶或纳米酶的检测策略。例如,Zhuo 等^[46]利用纳米酶催化的 PEC 燃料电池设计了一种适配体传感器用于水胺硫磷的检测。通过在 $g-C_3N_4$ 修饰的 TiO_2 纳米管阵列 ($TNA/g-C_3N_4$) 上原位组装具有优异的葡萄糖脱氢酶模拟性能的 ZIF-67 纳米酶,制备了 $TNA/g-C_3N_4/ZIF-67$ 光阳极。通过与传统的高效液相色谱法对比,验证了该 PEC 传感器对水胺硫磷具有良好的检测灵敏度和选择性。Wang 等^[47]利用 $Bi_2S_3@Bi_2Sn_2O_7$ 异质结作为光活性材料构建了一种基于碱性磷酸酶介导的均相 PEC 传感器用于氧化乐果的检测。与传统的用于检测有机磷农药的 PEC 传感器相比,该均相 PEC 传感器避免了因固定化生物分子引起的固定化过程、共价标记、分离以及位阻效应,实现了较高的识别效率,减少了分析时间。此外,该 PEC 传感器在实际样品的检测中也展现出了良好的灵敏度和抗干扰能力。

3.3 全氟化合物

PFCs 是指所有与碳原子相连的氢都被氟取代的有机化合物。PFCs 大量的碳氟键使其具有

疏水性、耐高温和耐化学性,因此,其化学性质非常稳定,被广泛应用于化学电镀、炊具涂层、纺织制造、食品包装等领域^[48]。目前,利用 PEC 传感器检测 PFCs 的相关研究相对较少,主要为采用 MIP 识别策略的 PEC 传感器。例如, Li 等^[49]利用 BiOI 纳米片阵列构建了一种分子印迹 PEC 传感器用于全氟辛烷磺酰氟 (PFOSF) 的检测。该 PEC 传感器特殊的三维互联框架使其与目标分析物 PFOSF 之间的界面位阻效应有快速响应。该传感器具有良好的线性响应范围,检测限低至 0.01 ppb,并且成功用于实际水样中 PFOSF 的检测。Gong 等^[50]设计了一种 MIP 修饰的 AgI 纳米颗粒-BiOI 纳米片阵列 (AgI-BiOINFs) 光活性电极,基于此构建了一种 PEC 传感器用于全氟辛酸的检测。通过简单的连续离子层吸附反应法原位合成了独特的 AgI-BiOINFs 纳米结构杂化物,然后将其作为基质接枝 MIP 识别元件。通过与传统的液相色谱串联质谱法对比,证明了该传感器对全氟辛酸有较高的灵敏度和较好的选择性。同时,该传感器可以有效检测实际水样中的全氟辛酸。

3.4 溴代阻燃剂

为了防止火灾,阻燃剂被广泛应用于许多行业,如塑料、纺织品、电子设备和建筑材料。在多种阻燃剂中, BFRs 因其阻燃效率高、有效用量少、成本低而被认为是最有效、最适用的阻燃剂^[51]。由于一些 BFRs 是添加剂性 BFRs,在生产和使用过程中很容易被释放到水、土壤、室内灰尘等多种环境中^[52]。已有部分研究成功开发了能用于 BFRs 检测的 PEC 传感器。其中,许多研究利用 MIP、抗体等生物识别元件来特异性识别 BFRs。例如, Li 等^[53]设计了一种 TiO₂-Au-rGO 光电活性材料并基于此构建了一种分子印迹 PEC 传感器用于四溴双酚 A (TBBPA) 的检测。在该研究中,单粒子光致发光光谱证明了分子印迹表面有助于 TBBPA 的高电荷分离和传感光电流响应。该传感器在对 TBBPA 的检测中表现出了较高的灵敏度和较好的选择性,响应时间短且可重复性好,三次对实际样品的测定相对标准偏差均小于 7.0%。此外,也有不少研究采用与部分 BFRs 化学结构相似的转甲状腺素 (TTR) 为识别元件,特异性识别 BFRs。例如, Wang 等^[54]利用十二面体金纳米晶体 (AuNCs)/MoS₂ 纳米复合材料作为光电活性材料构建了一种 PEC 传感器用于检测 TBBPA。该研究中,涂在玻碳电极表面的 AuNCs/

MoS₂ 形成了 TTR 固定化界面,可以特异性识别与甲状腺素有相似化学结构的 TBBPA。该 PEC 传感器具有良好的灵敏度、较低的检测限和较宽的线性范围,可以有效地检测实际水样中 TBBPA。

4 总结与展望

本文综述了 PEC 传感器在新污染物检测方面的最新研究进展,对 PEC 传感器的检测机理,特异性识别策略等进行了讨论。PEC 传感器的技术理论已经相对成熟,许多研究重点在于光电活性材料性能的提升上。在新污染物检测的应用方面,关于 PPCPs 和 EDCs 的研究较多,但对于其他类型新污染物检测的应用较少,如微塑料等。此外,目前对 PEC 传感器的研究更多聚焦于对其检测性能的提升,对于设备化、集成化、微型化等方面的研究较少。在未来的研究中,应继续开发具有高稳定性和优异光电性能的光电活性材料,并扩大 PEC 传感器对新污染物检测的应用范围,构建能同时检测多种新污染物的 PEC 传感器。此外,可以结合微流控、物联网等技术,以保证其能更好的大规模生产并应用于新污染物的实际检测。

参考文献 (References):

- [1] OUDA M, KADADOU D, SWAIDAN B, et al. Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142177.
- [2] RATHI B S, KUMAR P S, SHOW PL. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124413.
- [3] 竺美, 唐文雅, 黄冬梅, 等. 地表水环境中抗生素残留及其环境效应研究进展[J]. *绿色科技*, 2022, 24(2): 63-67. ZHU Mei, TANG Wenya, HUANG Dongmei, et al. Research progress of antibiotic residues and environmental impacts in surface water[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2022, 24(2): 63-67.
- [4] KHAN S, NAUSHAD M, GOVARTHANAN M, et al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research[J]. *Environmental Research*, 2022, 207: 112609.
- [5] 王航, 张李一, 张蕴晖. 主要环境内分泌干扰物疾病负担的研究进展[J]. *环境与职业医学*, 2021, 38(9): 1033-1043. WANG Hang, ZHANG Liyi, ZHANG Yunhui. Research progress on disease burdens of major environmental endocrine disruptors[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2021, 38(9): 1033-1043.
- [6] TOGOLA A, BUDZINSKI H. Multi-residue analysis of pharma-

- ceutical compounds in aqueous samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1177(1): 150–158.
- [7] AGUERA A, MARTINEZ BUENO M J, FERNANDEZ ALBA A R. New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(6): 3496–3515.
- [8] AHRER W, SCHERWENK E, BUCHBERGER W. Determination of drug residues in water by the combination of liquid chromatography or capillary electrophoresis with electrospray mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 910(1): 69–78.
- [9] ZHANG Z, ZENG K, LIU J. Immunochemical detection of emerging organic contaminants in environmental waters [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 87: 49–57.
- [10] PENG B, TANG L, ZENG G, et al. Self-powered photoelectrochemical aptasensor based on phosphorus doped porous ultrathin $g-C_3N_4$ nanosheets enhanced by surface plasmon resonance effect [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 121: 19–26.
- [11] 方凯, 姜磊, 杨丽敏. 低背景信号的高级生物分析方法: 光电化学生物分析 [J]. *化学通报*, 2021, 84(10): 1031–1039.
FANG Kai, JIANG Lei, YANG Limin. Advanced bioanalysis methods with low background signal: Photoelectrochemical bioanalysis [J]. *Chemistry*, 2021, 84(10): 1031–1039.
- [12] OUYANG X, FENG C, ZHU X, et al. 3D printed bionic self-powered sensing device based on fern-shaped nitrogen doped $BiVO_4$ photoanode with enriched oxygen vacancies [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 220: 114817.
- [13] 赵伟伟, 马征远, 徐静娟, 等. 光电化学免疫分析研究进展 [J]. *科学通报*, 2014, 59(2): 122–132.
ZHAO Weiwei, MA Zhengyuan, XU Jingjuan, et al. Progress in photoelectrochemical immunoassay [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(2): 122–132.
- [14] 朱圆城. 基于三维电极的光电化学生物传感新方法研究 [D]. 南京: 南京大学, 2020: 1–2.
ZHU Yuancheng. Novel photoelectrochemical bioanalysis based on threedimensional electrodes [D]. Nanjing: Nanjing University, 2020: 1–2.
- [15] 任伟, 李静. 光电化学生物传感器研究 [J]. *发光学报*, 2019, 40(1): 58–66.
REN Wei, LI Jing. Research of photoelectrochemical biosensors [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(1): 58–66.
- [16] LUO S, LIU F, GU S, et al. Nanozyme-mediated signal amplification for ultrasensitive photoelectrochemical sensing of *Staphylococcus aureus* based on $Cu-C_3N_4-TiO_2$ heterostructure [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 216: 114593.
- [17] ZHU X, GAO L, TANG L, et al. Ultrathin PtNi nanozyme based self-powered photoelectrochemical aptasensor for ultrasensitive chloramphenicol detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 146: 111756.
- [18] LI J, HUANG L, HUANG M, et al. A novel photoelectrochemical sensor based on three-dimensional $rGO@Au$ -sensitized cauliflower-like CdS heterojunction for the effective and sensitive detection of copper (II) in pool water [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 190: 108643.
- [19] ZHANG H, KANG Z, ZHU H, et al. ZnO/C nanocomposite grafted molecularly imprinted polymers as photoelectrochemical sensing interface for ultrasensitive and selective detection of chloramphenicol [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 859: 160284.
- [20] ZANG Y, LEI J, HAO Q, et al. "Signal-on" photoelectrochemical sensing strategy based on target-dependent aptamer conformational conversion for selective detection of Lead (II) ion [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18): 15991–15997.
- [21] XU Y, JIANG D, ZHANG M, et al. High-performance photoelectrochemical aptasensor for enrofloxacin based on Bi-doped ultrathin polymeric carbon nitride nanocomposites with SPR effect and carbon vacancies [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 316: 128142.
- [22] WU T, DU Y, DAI L, et al. A direct Z-scheme $AgBr/CuBi_2O_4$ photocathode for ultrasensitive detection of ciprofloxacin and ofloxacin by controlling the release of luminol in self-powered microfluidic photoelectrochemical aptasensors [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(30): 10651–10658.
- [23] ZHU X, TANG J, OUYANG X, et al. Multifunctional $MnCo@C$ yolk-shell nanozymes with smartphone platform for rapid colorimetric analysis of total antioxidant capacity and phenolic compounds [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 216: 114652.
- [24] TAN J, PENG B, TANG L, et al. CuS QDs/ Co_3O_4 polyhedra-driven multiple signal amplifications activated h-BN photoelectrochemical biosensing platform [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(19): 13073–13083.
- [25] ZHAO W W, XU J J, CHEN H Y. Photoelectrochemical bioanalysis: The state of the art [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(3): 729–741.
- [26] 党蓝图, 宋梦梦, 胡成国. 光电化学传感材料的制备及应用进展 [J]. *分析科学学报*, 2018, 34(4): 553–559.
DANG Lantu, SONG Mengmeng, HU Chengguo. Photoelectrochemical sensing materials: Synthesis and application [J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, 34(4): 553–559.
- [27] ZHOU Y, SHI Y, WANG FB, et al. Oriented self-assembled monolayer of $Zn(II)$ -Tetraphenylporphyrin on TiO_2 electrode for photoelectrochemical analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(4): 2759–2767.
- [28] PENG J, LI X, LIU Y, et al. Photoelectrochemical sensor based on zinc phthalocyanine semiconducting polymer dots for ultrasensitive detection of dopamine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 360: 131619.
- [29] ZHAO D, ZHANG Y, JI S, et al. Molecularly imprinted photoelectrochemical sensing based on ZnO /polypyrrole nanocomposites for acrylamide detection [J]. *Biosensors and Bioelec-*

- tronics, 2021, 173: 112816.
- [30] LIU D, XU X, SHEN X, et al. Construction of the direct Z-scheme CdTe/APTES-WO₃ heterostructure by interface engineering for cathodic "signal-off" photoelectrochemical aptasensing of streptomycin at sub-nanomole level[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 305: 127210.
- [31] 高晓姗. 基于功能纳米材料的光电信号放大及生物分析新方法研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020: 2.
GAO Xiaoshan. Research on new methods of photoelectric signal amplification and biological analysis based on functional nanomaterials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2020: 2.
- [32] FENG R, ZHANG X, XUE X, et al. [Ru(bpy)₃]²⁺@Ce-UiO-66/Mn; Bi₂S₃ heterojunction and its exceptional photoelectrochemical aptasensing properties for ofloxacin detection [J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(9): 7186-7194.
- [33] PENG B, LU Y, LUO J, et al. Visible light-activated self-powered photoelectrochemical aptasensor for ultrasensitive chloramphenicol detection based on DFT-proved Z-scheme Ag₂CrO₄/g-C₃N₄/graphene oxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123395.
- [34] WU T, YAN T, ZHANG X, et al. A competitive photoelectrochemical immunosensor for the detection of diethylstilbestrol based on an Au/UiO-66(NH₂)/CdS matrix and a direct Z-scheme Melem/CdTe heterojunction as labels [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 117: 575-582.
- [35] OUYANG X, FENG C, TANG L, et al. A flexible photoelectrochemical aptasensor using heterojunction architecture of alpha-Fe₂O₃/d-C₃N₄ for ultrasensitive detection of penbritin [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2022, 197: 113734.
- [36] LI J, XIE W, SHAO R, et al. In situ Ba²⁺ exchange in amorphous TiO₂ hollow sphere for derived photoelectrochemical sensing of sulfur dioxide[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 262: 282-288.
- [37] DAI W X, ZHANG L, ZHAO W W, et al. Hybrid PbS quantum dot/nanoporous NiO film nanostructure; Preparation, characterization, and application for a self-powered cathodic photoelectrochemical biosensor [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(15): 8070-8078.
- [38] XU X, LIU D, LUO L, et al. Photoelectrochemical aptasensor based on CdTe quantum dots-single walled carbon nanohorns for the sensitive detection of streptomycin[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 251: 564-571.
- [39] LYU S, ZHANG K, ZENG Y, et al. Double photosystems-based 'Z-scheme' photoelectrochemical sensing mode for ultrasensitive detection of disease biomarker accompanying three-Dimensional DNA walker[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(11): 7086-7093.
- [40] PENG B, ZHANG Z, TANG L, et al. Self-powered photoelectrochemical aptasensor for oxytetracycline cathodic detection based on a dual Z-scheme WO₃/g-C₃N₄/MnO₂ photoanode[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(26): 9129-9138.
- [41] ZHU X, TANG J, OUYANG X, et al. Hollow NiCo@C nanozyme-embedded paper-based colorimetric aptasensor for highly sensitive antibiotic detection on a smartphone platform [J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(48): 16768-16777.
- [42] ZHANG Y, ZHU Y, ZENG T, et al. Self-powered photoelectrochemical aptasensor based on hollow tubular g-C₃N₄/Bi/BiVO₄ for tobramycin detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2023, 1250: 340951.
- [43] GUO Z, JIANG K, HUIHUI J, et al. Photoelectrochemical aptasensor for sensitive detection of tetracycline in soil based on CdTe - BiOBr heterojunction; Improved photoactivity enabled by Z-scheme electron transfer pathway[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127498.
- [44] TAN J, PENG B, TANG L, et al. Enhanced photoelectric conversion efficiency: A novel h-BN based self-powered photoelectrochemical aptasensor for ultrasensitive detection of diazinon [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 142: 111546.
- [45] YUAN Y, JIA H, XU D, et al. Novel method in emerging environmental contaminants detection: Fiber optic sensors based on microfluidic chips[J]. Science of the Total Environment, 2023, 857: 159563.
- [46] ZHOU C, WEN R, TIAN J, et al. Isocarbophos determination using a nanozyme-catalytic photoelectrochemical fuel cell-based aptasensor [J]. Microchemical Journal, 2023, 190: 108662.
- [47] WANG M, HOU L, CHEN X, et al. Homogeneous photoelectrochemical biosensor for sensitive detection of omethoate via ALP-mediated pesticide assay and Bi₂S₃@Bi₂Sn₂O₇ heterojunction as photoactive material [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2022, 414(24): 7277-7289.
- [48] WANG Y, GUO J, SUMITA, et al. A review of recent advances in detection and treatment technology for perfluorinated compounds[J]. Water, 2022, 14(23): 3919.
- [49] LI X, WANG X, FANG T, et al. Disposable photoelectrochemical sensing strip for highly sensitive determination of perfluorooctane sulfonyl fluoride on functionalized screen-printed carbon electrode [J]. Talanta, 2018, 181: 147-153.
- [50] GONG J, FANG T, PENG D, et al. A highly sensitive photoelectrochemical detection of perfluorooctanoic acid with molecularly imprinted polymer-functionalized nanoarchitected hybrid of AgI-BiOI composite [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 73: 256-263.
- [51] DONG J, LI G, GAO J, et al. Catalytic degradation of brominated flame retardants in the environment; New techniques and research highlights [J]. Science of the Total Environment, 2022, 848: 157695.
- [52] RANI M, KESHU, MEENU, et al. An updated review on environmental occurrence, scientific assessment and removal of brominated flame retardants by engineered nanomaterials[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 321: 115998.
- [53] LI Z, HU J, LOU Z, et al. Molecularly imprinted photoelec-

trochemical sensor for detecting tetrabromobisphenol a in indoor dust and water[J]. *Mikrochim Acta*, 2021, 188(10): 320.

[54] WANG Y, CHEN F, YE X, et al. Photoelectrochemical im-

munosensing of tetrabromobisphenol a based on the enhanced effect of dodecahedral gold nanocrystals/MoS₂ nanosheets[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 245: 205–212.