

电化学沉积纳米金和石墨烯修饰 离子液体碳糊电极检测芦丁的研究

孙伟^{*12} 王丹² 张媛媛² 鞠晓媚² 杨海旭¹ 陈奕新¹ 孙振范¹

¹(海南师范大学化学与化工学院,海口 571158) ²(青岛科技大学化学与分子工程学院,青岛 266042)

摘 要 以六氟磷酸正己基吡啶为粘合剂和修饰剂,制备了离子液体修饰碳糊电极(CILE)。用电化学方法依次将纳米金和石墨烯(GR)电沉积在 CILE 表面制备了相应的修饰电极(GR/Au/CILE)。电极表面纳米金和 GR 的存在极大地提高了电极的电化学性能。进一步用循环伏安法、示差脉冲伏安法和计时库仑法等电化学方法研究了芦丁在 GR/Au/CILE 上的电化学行为,求解了相关的电化学参数。在最佳实验条件下,芦丁的氧化峰电流与其浓度在 $8.0 \times 10^{-8} \sim 8.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内呈现良好的线性关系,检出限为 2.55×10^{-8} mol/L (3σ)。将本方法应用于复方芦丁片样品的测定,结果令人满意。

关键词 离子液体修饰碳糊电极; 石墨烯; 纳米金; 芦丁; 电化学

1 引言

芦丁是一种主要分布在植物体内的类黄酮化合物,有较好的抗氧化性,能够维持并且恢复毛细血管弹性,增强毛细血管的抵抗力,促进其细胞增生和防止血细胞凝集,是一种常用药物。目前,测定芦丁的方法有高效液相色谱法、毛细管电泳法、分光光度法、化学发光法和电化学方法等^[1~4]。电化学方法具有灵敏度高、仪器价格便宜、重现性好和成本低廉的优点。芦丁分子中含有 4 个酚羟基,具有电化学活性,因此可用电分析化学方法对其进行检测,其不同类型化学修饰电极上的电化学研究及测定均有报道^[5~7]。

离子液体修饰碳糊电极(CILE)是以离子液体为修饰剂和粘合剂的一种化学修饰碳糊电极,在电分析化学中得到了较多的应用^[8~10]。它具有电化学窗口宽、导电性好、具有一定催化能力等特点,被应用于测定多种电化学活性物质。本课题组也将不同类型的 CILE 应用于多种电活性物质(如单磷酸腺苷^[11]、ssDNA^[12]等)的测定,取得了较好的结果。近年来,纳米材料修饰电极已被应用于电化学传感器的研究。纳米金是一种常用的金属纳米材料,具有导电性高、生物相容性好等特点,已被广泛应用于化学修饰电极的制备与应用^[13]。石墨烯(GR)是一种具有二维平面结构的碳材料,力学、热学和电化学性质优异,近年来在电化学和电分析化学中得到了广泛应用^[14,15]。如 Wu 等制备了基于 GR 的电化学传感器并用于 NO 的检测^[16]; Xu 等研究了血红蛋白在 GR 和 ZnO 复合材料修饰金电极上的电化学行为^[17]; Ruan 等研究了肌红蛋白在 GR 和离子液体复合材料中的电化学行为,并应用于三氯乙酸的电催化检测^[18]。

本研究以 CILE 为基底电极,利用电化学沉积的方法将纳米金和 GR 分步沉积到 CILE 表面制备了修饰电极。此修饰电极综合了 CILE、纳米金和 GR 的优点:具有导电性好、电化学窗口宽、稳定性好等优点,离子液体的存在为其提供了良好的反应界面,非常有利于电化学沉积反应的进行;纳米金在 CILE 表面的电沉积能够形成一个比表面积大、导电性好的电极界面;而进一步电沉积 GR 在纳米金的表面又可以形成一个三维的纳米复合材料修饰电极。利用此修饰电极对芦丁的电化学行为进行了研究,建立了一种检测芦丁的电化学分析新方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CHI 750B 型电化学工作站(上海辰华仪器公司),三电极系统: GR/Au/CILE 为工作电极($\Phi = 4.0$ mm),

2012-10-19 收稿; 2012-12-31 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21075071)资助

* E-mail: swyy26@hotmail.com

饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝为辅助电极;JSM-6700F型扫描电子显微镜(日本电子公司)。

六氟磷酸正己基吡啶(HPPF₆,纯度>99%,中科院兰州化物所绿色化学与催化中心);氯金酸(上海化学试剂研究所);石墨粉(上海胶体化工厂,颗粒度≤30 μm);芦丁(国药集团化学试剂有限公司);芦丁片(山西云鹏制药有限公司,B080302);复方芦丁片(上海朝晖药业有限公司,090904);0.2 mol/L 磷酸盐缓冲液(PBS)。其它试剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水。

2.2 修饰电极的制备

将石墨粉和 HPPF₆ 以质量比 2:1 混合,研磨均匀后取适量碳糊填入玻璃管中,后接铜丝作为导线,即可得到 CILE,使用前在称量纸上打磨至镜面。将制备好的 CILE 放入 5.0 mmol/L HAuCl₄ 溶液中,循环伏安法沉积纳米金,得到 Au/CILE,沉积参数为电位窗口-1.5~0 V,扫描圈数 20,扫速 0.1 V/s。电化学还原沉积制备 GR 的方法参考文献[19],氧化石墨烯(GO)按照 Hummer's 方法合成,将 Au/CILE 放入 1.0 g/L GO 溶液中,沉积电位为-1.3 V,沉积时间 600 s,利用恒电位还原的方法在电极表面生成 GR,即可得到 GR/Au/CILE。

2.3 实验方法

利用循环伏安法和电化学交流阻抗法表征修饰电极,循环伏安法在 1.0 mmol/L K₃Fe(CN)₆ 和 0.5 mol/L KCl 溶液中进行,交流阻抗法在 10.0 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 和 0.1 mol/L KCl 溶液中进行。

将三电极系统插入 10 mL 含一定浓度芦丁的 0.2 mol/L PBS (pH 2.5) 中进行电化学实验,进而考察芦丁的电化学行为,所有实验均在室温通氮气的条件下进行。

3 结果与讨论

3.1 修饰电极的表征

利用扫描电子显微镜(SEM)观察了 Au/CILE 和 GR/Au/CILE 的表面形貌,结果如图 1 所示。在 Au/CILE 表面可见花状结构的纳米金颗粒,其存在增加了电极的有效面积(图 1A),而在 GR/Au/CILE 上可见薄层状物体覆盖在电极表面(图 1B),说明在电极表面形成了 GR。电化学还原法是一种制备 GR 的新方法,具有制备过程快速可控、无污染、效率高等优点^[19~21],层状 GR 的存在能够进一步增加电极的比表面积,形成一个良好的电化学界面。

利用电化学交流阻抗谱(EIS)对电极表面修饰过程中阻抗的变化进行了研究,图 1C 为不同修饰电极在 10.0 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 溶液中的 EIS 曲线。谱线 a 为 CILE 的阻抗谱,其电子传递电阻(R_{et})为 379.7 Ω;谱线 b 是 Au/CILE 的阻抗谱,该阻抗谱在所有频率范围内近似呈一条直线,表明电极表面导电性好,[Fe(CN)₆]^{3-/4-} 氧化还原电对非常容易到达电极表面,发生氧化还原反应,这是由于高导电

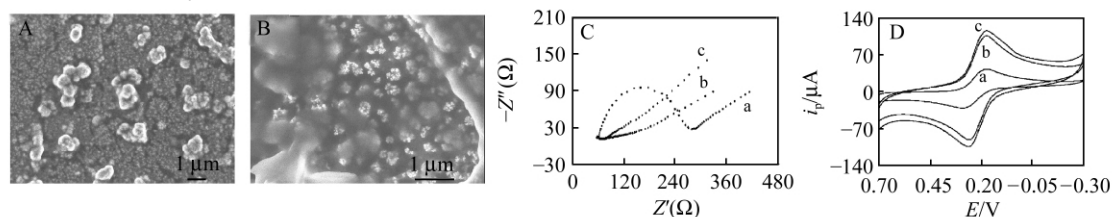


图 1 (A) Au/CILE 和(B) GR/Au/CILE 的 SEM 图; (C) 不同修饰电极在 10.0 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 和 0.1 mol/L KCl 溶液中的电化学交流阻抗图(频率范围为 10⁴~1.0 Hz); (D) 不同修饰电极在 1.0 mmol/L K₃Fe(CN)₆ 和 0.5 mol/L KCl 溶液中的循环伏安图(扫描速率 100 mV/s); 电极从 a 到 c 依次为 CILE, Au/CILE 和 GR/Au/CILE

Fig. 1 SEM images of (A) Au/carbon ionic liquid electrode (CILE) and (B) graphene (GR)/Au/CILE; (C) Electrochemical impedance spectra of different modified electrodes in 10.0 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} containing 0.1 mol/L KCl with the frequencies from 10⁴ to 1.0 Hz; (D) Cyclic voltammograms of different modified electrodes in 1.0 mmol/L K₃Fe(CN)₆ and 0.5 mol/L KCl solution with scan rate as 100 mV/s.

Electrodes from a to c were CILE, Au/CILE and GR/Au/CILE, respectively.

性的纳米金的存在加快了电子传递速率; 谱线 c 是 GR/Au/CILE 的阻抗谱, 同样表现为一条直线, 说明高导电性的 GR 在电极表面的存在同样加快了电子转移。以循环伏安法对修饰电极进行了表征, 结果如图 1D 所示。在 CILE 上出现一对峰形良好的氧化还原峰(曲线 a), 其峰电位差(ΔE) 为 0.118 V; 在 Au/CILE 上氧化还原峰电流明显增大(曲线 b), 峰电位差(ΔE) 为 0.085 V, 说明在电极表面纳米金的存在能够有效地提高导电率, 加快电子转移速率; 在 GR/Au/CILE 上的氧化还原峰电流响应进一步增加(曲线 c), 说明 GR 的存在能够进一步促进电子转移速率, 增加电化学响应。

3.2 芦丁在不同电极上的循环伏安图

在 0.1 mol/L PBS (pH 2.5) 中, 研究了 1.0×10^{-5} mol/L 芦丁在不同修饰电极上的循环伏安曲线, 结果如图 2 所示。在 CILE 上芦丁出现一对氧化还原峰(曲线 a), 其峰电位差(ΔE) 为 0.096 V, 峰电流之比(i_{pa}/i_{pc}) 为 0.87。在 Au/CILE 上可观察到一对峰形良好的氧化还原峰(曲线 b), 且电流响应明显增加, 峰电位差为 0.073 V, i_{pa}/i_{pc} 为 0.98, 表明在 Au/CILE 上发生准可逆的电极反应过程。在 GR/Au/CILE 上的氧化还原峰电流响应进一步增加(曲线 c), 其峰电位差为 0.070 V, i_{pa}/i_{pc} 为 0.99。峰电流增大和过电位降低是电催化效应的两个重要因素, 表明 GR/Au/CILE 能有效地催化芦丁发生电化学反应。

3.3 电化学行为的研究

考察了缓冲溶液 pH 值对芦丁电化学行为的影响, 在 pH 1.5 ~ 6.0 范围内的循环伏安图如图 3A 所示。缓冲溶液 pH 值的变化对芦丁的氧化还原峰电流和峰电位都有较大影响。随着 pH 值的增大, 氧化还原峰电流逐渐降低, 这表明芦丁的电极反应需要有质子参与。芦丁分子中具有 4 个酚羟基, 在碱性条件下由于质子的缺失难以发生电化学反应。当缓冲液的 pH = 2.5 时, 响应电流最大, 因此选择 pH 2.5 的 PBS 作为支持电解质。氧化还原峰电位随着 pH 值的变化均发生负移, 其式电位($E^{0'}$) 与 pH 值呈良好的线性关系, 线性回归方程为 $E^{0'}(\text{V}) = -0.65 \text{ pH} - 0.57$ ($r = 0.999$), 其斜率为 -65 mV/pH , 与理论值 -59 mV/pH 相近, 表明芦丁的电极反应为等电子等质子参与的氧化还原过程。

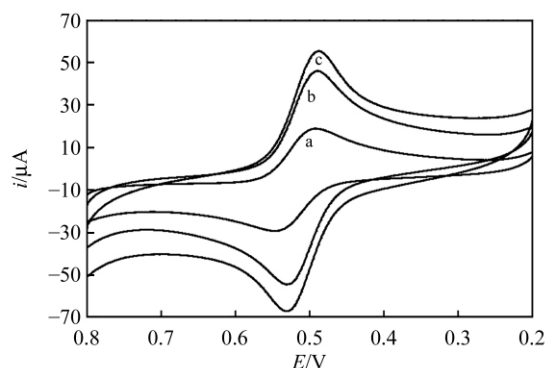


图2 pH 2.5 PBS 中 1.0×10^{-5} mol/L 芦丁在 (a) CILE (b) Au/CILE 和 (c) GR/Au/CILE 上的循环伏安图, 扫速为 100 mV/s

Fig. 2 Cyclic voltammograms of 1.0×10^{-5} mol/L rutin on (a) CILE, (b) Au/CILE and (c) GR/Au/CILE in pH 2.5 PBS at scan rate of 100 mV/s

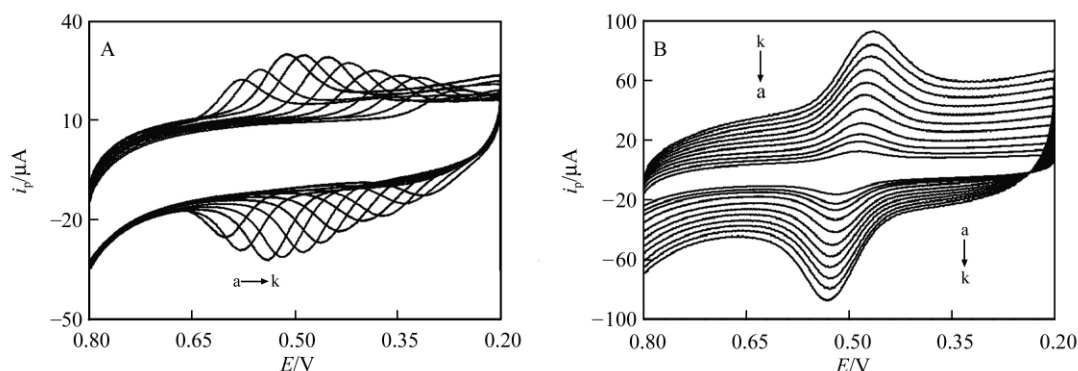


图3 1.0×10^{-5} mol/L 的芦丁在 GR/Au/CILE 上的循环伏安图 (A) 在不同 pH 值的缓冲溶液中 (pH 从 a 到 k 依次为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0); (B) 在不同扫速下 (扫速从 a 到 k 依次为 50, 70, 90, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, 400 mV/s)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of 1.0×10^{-5} mol/L rutin on GR/Au/CILE with (A) different pH PBS (from a to k are 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0) and (B) different scan rate (from a to k are 50, 70, 90, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, 400 mV/s).

考察了扫描速度对 1.0×10^{-5} mol/L 芦丁在 GR/Au/CILE 上电化学行为的影响,结果如图 3B 所示。在 50 ~ 400 mV/s 范围内,随着扫速的增加氧化还原峰电流逐渐增大,且峰电位差逐渐增加,表明是一个准可逆的电极过程。氧化还原峰电流与扫速的二分之一次方 ($v^{1/2}$) 呈良好的线性关系,线性回归方程分别为 $i_{pc}(\mu A) = 89v^{1/2}(\text{V/s}) - 14.81$ ($r = 0.998$) 和 $i_{pa}(\mu A) = -100.63v^{1/2}(\text{V/s}) + 14.95$ ($r = 0.998$)。这表明在该扫速范围内电极反应是扩散控制过程。考察了氧化还原峰电位与 $\ln v$ 的线性关系,线性回归方程分别为 $E_{pc}(\text{V}) = -0.012\ln v + 0.46$ ($r = 0.999$) 和 $E_{pa}(\text{V}) = 0.011\ln v + 0.54$ ($r = 0.998$)。根据公式^[22]可计算出电子转移数(n),电子传递系数(α)和电极反应速率常数(k_s)分别为 2.2, 0.478 和 2.54 s^{-1} 。

由于电极反应过程为扩散控制,通过计时库仑法可以计算出芦丁在 GR/Au/CILE 上的扩散系数(D)。根据 Anson 公式^[23]: $Q = 2nFAD^{1/2}ct^{1/2}/\pi^{1/2} + Q_{dl} + Q_{ads}$,记录了 1.0×10^{-5} mol/L 芦丁溶液的计时库仑曲线,进而计算出 Q 和 $t^{1/2}$ 之间的线性回归方程为 $Q(\mu C) = 102.73t^{1/2} + 83.9$ ($r = 0.999$),根据 Q 与 $t^{1/2}$ 的斜率可求得芦丁的扩散系数 $D = 1.38 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$,大于文献值 ($2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[24],说明芦丁在该电极上发生了较快的电极反应。

3.4 工作曲线

在最佳实验条件下,用示差脉冲伏安法对不同浓度的芦丁进行了电化学检测,结果如图 4 所示。芦丁的氧化峰电流值随其浓度的增加而增大,氧化峰电流与芦丁的浓度在 $8.0 \times 10^{-8} \sim 8.0 \times 10^{-6}$ mol/L 和 $8.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-5}$ mol/L 的范围内呈良好的线性关系,线性回归方程分别为 $i_{pa}(\mu A) = 1.83C(\mu\text{mol/L}) + 1.39$ ($r = 0.998$) 和 $i_{pa}(\mu A) = 0.26C(\mu\text{mol/L}) + 14.39$ ($r = 0.997$),检出限为 2.55×10^{-8} mol/L (3σ)。

3.5 分析应用

准确称取市售芦丁片两片(20 mg/片),置于玛瑙研钵内,研磨粉碎后,用无水乙醇溶解并定容到 10 mL 比色管中,作为样品溶液。取适量样品溶液,按照实验方法与缓冲液混合后,进行电化学测定,测定结果如表 1 所示。采用标准加入法求解回收率(表 1),测定结果令人满意。

表 1 芦丁片中芦丁的含量测定及回收率结果

Table 1 Determination results of rutin in tablet samples and recovery

样品 Sample No.	标定值 Marked value ($\mu\text{mol/L}$)	测定值 Found ($\mu\text{mol/L}$)	加标值 Added ($\mu\text{mol/L}$)	测得值 Total found ($\mu\text{mol/L}$)	RSD (% $n=3$)	回收率 Recovery (%)
B080302	60.2	59.2	30.0	89.1	1.29	99.67 $\pm$ 0.16
090904	60.2	60.1	30.0	89.5	2.47	98.00 $\pm$ 0.25

考察了一些常见物质对测定 1.0×10^{-5} mol/L 芦丁的影响。结果表明,在误差 5% 的范围内, 1.0×10^{-3} mol/L 的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、葡萄糖、甘氨酸、柠檬酸及精氨酸等的存在均不干扰测定,说明此修饰电极有较好的选择性。本电极制备简单,有灵敏度高,可以用于电化学活性物质的测定。

References

- Liu Q, Cai W, Shao X. *Talanta*, **2008**, 77(2): 679–683
- Chen G, Zhang J X, Ye J N. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 923: 255–262

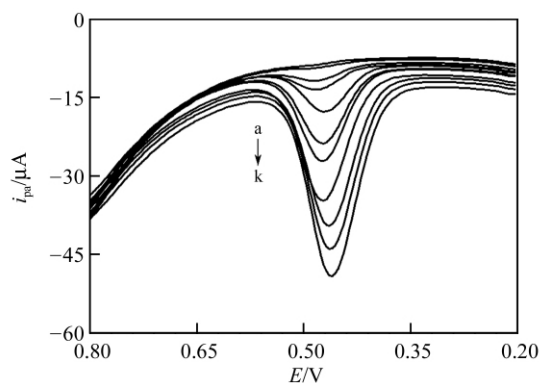


图 4 不同浓度芦丁在 GR/Au/CILE 上的示差脉冲伏安曲线(从 a 到 k 浓度依次为 8.0×10^{-8} , 1.0×10^{-7} , 4.0×10^{-7} , 8.0×10^{-7} , 1.0×10^{-6} , 4.0×10^{-6} , 8.0×10^{-6} , 1.0×10^{-5} , 4.0×10^{-5} , 6.0×10^{-5} , 8.0×10^{-5} mol/L)

Fig. 4 Differential pulse voltammograms of various concentrations rutin on GR/Au/CILE. (from a to k: 8.0×10^{-8} , 1.0×10^{-7} , 4.0×10^{-7} , 8.0×10^{-7} , 1.0×10^{-6} , 4.0×10^{-6} , 8.0×10^{-6} , 1.0×10^{-5} , 4.0×10^{-5} , 6.0×10^{-5} , 8.0×10^{-5} mol/L)

- 3 LI Bao-Xin, LIU Wei, ZHANG Zhu-Jun. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2001**, 29(4): 428–430
李保新, 刘伟, 章竹君. 分析化学, **2001**, 29(4): 428–430
- 4 Song Z, Hou S. *Talanta*, **2002**, 57(1): 59–67
- 5 WANG Ming-Yan, ZHANG Dong-En, MA Wei-Xing, TONG Zhi-Wei, XU Xing-You, YANG Xu-Jie. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(10): 1388–1392
王明艳, 张东恩, 马卫兴, 童志伟, 许兴友, 杨绪杰. 分析化学, **2010**, 38(10): 1388–1392
- 6 Zhu Z H, Sun X Y, Zhuang X M, Zeng Y, Sun W, Huang X T. *Thin Solid Films*, **2010**, 519(2): 928–933
- 7 Ana C F, Almir S, Iolanda C V. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2008**, 47: 973–977
- 8 Opallo M, Lesniewski A. *J. Electroanal. Chem.*, **2011**, 656: 2–16
- 9 WANG Huan, YE Xiao-He, CHEN Li-Ming, LU Jia-Xing, HE Ming-Yuan. *Chem. J. Chinese Universities*, **2005**, 26(2): 326–329
王欢, 叶小鹤, 陈黎明, 陆嘉星, 何鸣元. 高等学校化学学报, **2005**, 26(2): 326–329
- 10 RU Shi-Ping, WU Jian, YING Yi-Bin, JI Feng. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(6): 835–840
茹柿平, 吴坚, 应义斌, 季峰. 分析化学, **2012**, 40(6): 835–840
- 11 Gao H W, Xi M Y, Qi X W, Lu M, Zhan T R, Sun W. *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, 664: 88–93
- 12 Sun W, Li Y Z, Yang M X, Liu S F, Jiao K. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(2): 298–301
- 13 Vidotti M, Carvalho R F, Mendes R K. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2011**, 22(1): 3–20
- 14 Pumera M, Ambrosi A, Bonanni A, Chng E L K, Poh H L. *Trends Anal. Chem.*, **2010**, 29(9): 954–965
- 15 Brownson D A C, Banks C E. *Analyst*, **2010**, 135(11): 2768–2778
- 16 Wu J F, Xu M Q, Zhao G C. *Electrochem. Commun.*, **2010**, 12(1): 175–177
- 17 Xu J, Liu C H, Wu Z F. *Microchim. Acta*, **2011**, 172(3–4): 425–430
- 18 Ruan C X, Li T T, Niu Q J, Lu M, Lou J, Gao W M, Sun W. *Electrochim. Acta*, **2012**, 64: 183–189
- 19 Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, Wang F B, Xia X H. *ACS Nano*, **2009**, 3(9): 2653–2659
- 20 Zhou M, Wang Y L, Zhai Y M, Zhai J F, Ren W, Wang F, Dong S J. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15(25): 6116–6120
- 21 Wang Z J, Zhou X Z, Zhang J, Boey F, Zhang H. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(32): 14071–14075
- 22 Laviron E. *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 101: 19–28
- 23 Anson F C. *Anal. Chem.*, **1964**, 36: 932–934
- 24 Zeng B Z, Wei S H, Xiao F, Zhao F Q. *Sens. Actuators B*, **2006**, 115(1): 240–246

Electrodeposited Graphene and Gold Nanoparticle Modified Carbon Ionic Liquid Electrode for Sensitive Detection of Rutin

SUN Wei^{*1,2}, WANG Dan², ZHANG Yuan-Yuan², JU Xiao-Mei², YANG Hai-Xu¹, CHEN Yi-Xin¹, SUN Zhen-Fan¹

¹(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

²(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract A carbon ionic liquid electrode (CILE) was prepared by using ionic liquid 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate (HPPF₆) as the binder and the modifier, and then it was further decorated with gold nanoparticles and graphene (GR) using step by step electrochemical method to get a modified electrode denoted as GR/Au/CILE. Electrochemical performance of GR/Au/CILE was greatly enhanced due to the presence of nano-gold and GR. Different electrochemical methods such as cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and chronocoulometry were used to investigate the electrochemical behaviors of rutin on GR/Au/CILE with the electrochemical parameters calculated. Under the optimal conditions the oxidation peak current of rutin was proportional to its concentration in the range of 8.0×10^{-8} – 8.0×10^{-5} mol/L with the detection limit of 2.55×10^{-8} mol/L (3σ). The proposed method was applied to the analysis of rutin tablet with satisfactory results.

Keywords Carbon ionic liquid electrode; Graphene; Gold nanoparticles; Rutin; Electrochemistry

(Received 19 October 2012; accepted 31 December 2012)