

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.S0.035

芦丁在石墨烯/离子液体复合膜上的电化学行为研究*

王辉^{1,2} 王志强³ 刘刚^{1,2} 张志豪^{1,2}

(1. 中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 农业部农业信息获取技术重点实验室, 北京 100083; 3. 山东理工大学计算机科学与技术学院, 淄博 255049)

摘要: 研究了 N-辛基吡啶六氟磷酸盐 (N-octylpyridinium hexafluorophosphate, OPFP) 离子液体与新型碳纳米材料石墨烯 (Graphene, GR) 复合膜修饰玻碳电极, 制备了一种新型的 IL/GR/GCE 电极用于检测芦丁香茶和药片中芦丁的浓度。并通过循环伏安法、阻抗谱和方波伏安法研究芦丁在 IL/GR/GCE 的电化学性能, 表明离子液体优良的导电和粘合性能及石墨烯纳米材料大比表面积、高电子传递能力和强催化能力, 极大地提高了电极电化学性能和检测响应。在最优检测条件下, 方波伏安法测定发现其峰电流与芦丁浓度在 0.05 ~ 11 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系, 线性相关系数 0.997, 检测下限为 0.01 $\mu\text{mol/L}$ (S/N 为 3)。将该修饰电极用于检测实际样品中芦丁的含量, 表现出较强的抗干扰能力和良好的稳定性。

关键词: 芦丁 离子液体 石墨烯 电化学

中图分类号: S132; O657.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)S0-0219-06

引言

芦丁是一种常见的黄酮类化合物, 分布在多种植物的茎、叶和果实中^[1-2], 是一些茶和中草药的有效成分, 具有抗氧化、抗感染、降血糖、抗酯化、抗菌等特性, 具有降低毛细血管通透性、恢复毛细血管的正常弹性、促进其细胞增生、防止血细胞凝集和炎症等功效^[3-6]。目前, 检测芦丁含量的主要方法有化学发光法^[7]、高效液相分析^[8]、毛细管电泳分析^[9]、紫外分光光度^[10]和电化学分析^[11-13]。其中电化学检测相比其他方法具有速度快、准确度高、价格便宜等优点, 因此研究开发制作简单、灵敏高、抗干扰能力强的电极用于检测芦丁具有重要的意义。

石墨烯^[14-15]是一种由碳原子以 sp^2 杂化构成的新材料, 基本结构为有机材料中最稳定的苯六元环, 理论厚度仅为一个碳原子的厚度, 是目前所发现的最薄的二维材料。这种特殊的结构使石墨烯具有很多优异的物理化学性质: 如优良的导电性, 主要由于碳原子的 P 电子可在多个原子之间形成大 π 键, π 电子自由移动使电子能够以极高的效率在石墨烯内部迁移, 使电子的传导速率达到了光速的 1/300, 导点密度约为铜的 100 万倍; 另外还具有高热导率和大比表面积, 单层石墨烯理论比表面为 263 m^2/g ,

被广泛应用在检测传感器上^[16-18]。离子液体^[19-20]是由正负离子组成、室温下为液体的盐, 由于阴阳离子数目相等, 因而整体上显示中性。具有熔点低、液程宽、静电场强、电化学窗口宽、离子导电性和导热性良好、热容高和热能储存密度大、热稳定性高、选择性溶解力强的特点, 被广泛应用于测定电化学活性物质^[21-23]。

本文将离子液体和石墨烯纳米材料的优点有效集合起来, 将 N-辛基吡啶六氟磷酸盐 (OPFP) 和石墨烯 (GR) 共同修饰到玻碳电极表面, 制备一种用于检测芦丁的电化学传感器。利用修饰电极对芦丁的电化学行为进行研究, 为检测实际样品中芦丁的含量提供一种方法。

1 实验

1.1 仪器与试剂

CHI-660D 型电化学工作站及配套的软件 (上海辰华仪器有限公司); PHS-3C 型精密酸度计 (上海雷磁仪器厂); BSA224S 型电子天平 (赛多利斯科学仪器有限公司); HLH-1 型红外灯 (重庆华伦弘力实业有限公司); KQ5200 型超声清洗仪 (昆山舒美超声仪器有限公司)。电化学实验采用三电极系统: 修饰玻碳电极为工作电极 ($\Phi = 3 \text{ mm}$), Ag/AgCl

收稿日期: 2014-07-21 修回日期: 2014-08-20

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (20120008110033)

作者简介: 王辉, 博士生, 主要从事农产品检测与传感器开发研究, E-mail: wanghui_lunwen@163.com

通讯作者: 刘刚, 教授, 博士生导师, 主要从事精细农业系统集成和传感器开发研究, E-mail: pac@cau.edu.cn

电极(饱和 KCl 溶液)为参比电极,铂电极为对电极。

N-辛基吡啶六氟磷酸盐(OPFP,纯度大于99%,上海成捷化学有限公司);石墨烯(南京先丰纳米材料科技有限公司);二甲基甲酰胺(北京化工厂);芦丁(国药集团化学试剂有限公司);彝家山寨黑苦荞芦丁香茶(成都荞香情贸易有限公司)。实验用水为高纯水,其他试剂为分析纯。

1.2 修饰电极的制作

称取 1.0 mg 石墨烯、20 mg 的 OPFP,分别加入 5 mL 的二甲基甲酰胺,超声振荡使其均匀分散到溶液中,得到 0.2 g/L 石墨烯溶液与 4 g/L 的 OPFP 溶液;将玻碳电极依次用 0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光至镜面,用乙醇和超纯水超声清洗,氮气环境下吹干;然后依次取 2 μL 的石墨烯溶液、OPFP 溶液滴涂到玻碳电极表面,用红外烤灯干燥;最后,将晾干后的电极放置到 75 $^\circ\text{C}$ 的恒温箱内热固化 30 min。

1.3 芦丁浸提

取市售芦丁 6 片(20 mg/片),用玛瑙研钵将其研磨为均匀粉末,称取 60 mg 加入一定量的无水甲醇超声处理使芦丁得到充分的溶解、过滤,并多次冲洗不溶物,最终将其定容到 100 mL 的容量瓶。取市售苦荞芦丁香茶干燥至恒质量,准确称取 3 g,用玛瑙研钵研磨为均匀的粉末,加入水超声处理 60 min,使样品中的芦丁充分溶解;滤器、调节 pH 值到 2.0 并定容到 100 mL 的容量瓶。

1.4 实验方法

将三电极系统分别插入 5.0 mmol/L 的 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 混合溶液以及加入一定量芦丁的 PBS 缓冲液(pH 值为 2.0)中进行电化学实验,进而采用循环伏安法(CV)、阻抗谱(EIS)和方波伏安法(SWV)考察电极的芦丁电化学反应。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法

采用循环伏安法对电极的电化学特性进行分析。图 1 为不同电极在 5.0 mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 混合溶液中的循环伏安响应,扫描速率为 50 mV/s。图中可以看出,GCE 在 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中出现了一对可逆氧化还原电流峰,其峰电流约为 38 μA ,氧化峰与还原峰之间的峰电位差(ΔE)为 108 mV,说明在玻碳电极上的电子转移能力较强,电极可逆性较好;在玻碳电极表面修饰一层离子液体 IL/GCE,电极上的氧化还原峰电

流略有下降并且峰电位差约减小 80 mV,可能是由于玻碳材料的导电性能优于 OPFP 离子液体,离子液体修饰膜阻止电子在电极表面的传输速率,降低了电极的导电性。而采用石墨烯和离子液体复合膜修饰电极时,IL/GR/GCE 电极上表现出增强的氧化还原峰电流信号以及较小的氧化还原峰电位差,这说明石墨烯大比表面积、良好电子传递速率及 OPFP 离子液体优良导电性与粘合性提高了电极的活性位点,使电极表面的电子导电性以及电化学反应的可逆性均得到了一定程度的提高。

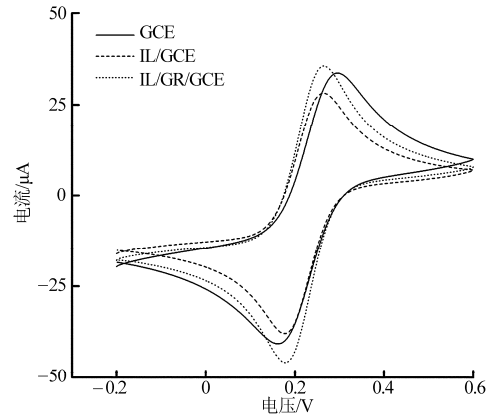


图 1 不同电极的循环伏安响应

Fig. 1 Cyclic voltammetric response of different electrodes

2.2 阻抗谱

采用电化学交流阻抗谱进一步研究修饰电极表面电化学反应的动力学信息。图 2 为不同电极在 5.0 mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 混合溶液中的阻抗谱图,频率范围为 1 ~ 10⁶ Hz。图中分别为 GCE、IL/GCE、IL/GR/GCE 电极的交流阻抗谱,其电子传递电阻(R_{ct})分别为 81、102、58 Ω ;在 IL/GCE 电极上,阻抗谱高频区域上半圆弧半径较大,说明修饰离子体后电极表面电子传递电阻略有增大,电子动力学性能变差;而在 IL/GR/GCE 电极上,阻抗谱中的高频谱图的半圆弧半径明显比未修

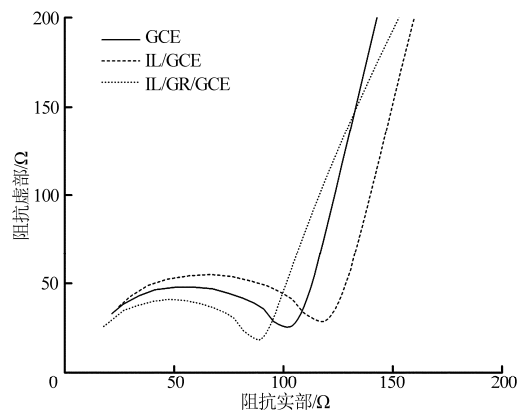


图 2 不同电极的阻抗谱

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra of different electrodes

饰的电极半径小,这说明离子液体与石墨烯形成了一种新的复合膜,该复合膜具有良好的电化学稳定性、高电子传导率以及快电化学反应速率,降低了表面双电层厚度,加快了修饰电极表面的电子转移速率,使 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 氧化还原电子对非常容易到达电极表面,发生氧化还原反应。

2.3 修饰电极性能比较

为研究芦丁在修饰电极上电化学响应行为,采用不同修饰电极检测 $1 \mu\text{mol/L}$ 的芦丁,扫描速率为 100 mV/s ,结果如图 3 所示。GCE 对缓冲液中芦丁在 0.562 V 和 0.585 V 处有微弱的响应,出现一对微弱的准可逆氧化还原峰;在 IL/GCE 电极上,芦丁在 0.576 V 和 0.593 V 出现了一对良好的氧化还原反应峰电流且峰电流较 GCE 明显增加,其峰电流比 (I_{pa}/I_{pc}) 为 0.83 ,峰电位差约为 17 mV ;芦丁在 IL/GR/GCE 电极上反应过程是准可逆的,氧化还原峰电流响应进一步增大,其氧化峰电流是 IL/GCE 电极的 2.2 倍,峰面积增加了一倍多,表明离子液体与石墨烯复合膜增大了电极表面有效反应面积,增多了电极表面反应的活性位点,增强了对芦丁的吸附能力和降低了反应的背景电流,提高了电极对芦丁的响应。

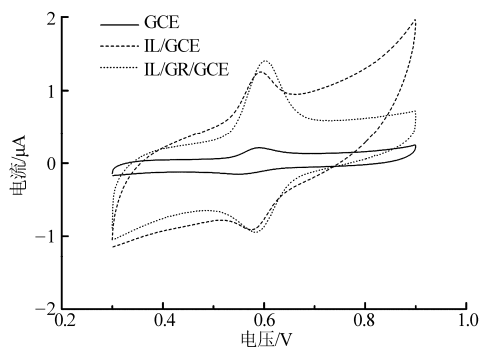


图 3 不同电极检测在 pH 2.0 的 PBS 缓冲液中 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 芦丁的循环伏安响应

Fig. 3 Cyclic voltammogram response of $1.0 \mu\text{mol/L}$ rutin in pH 2.0 PBS buffer solution at different electrodes

2.4 pH 值的影响

研究 IL/GR/GCE 在不同酸碱环境下对芦丁响应的的影响,用修饰电极检测 $2 \mu\text{mol/L}$ 的芦丁,扫描速率为 100 mV/s ,结果如图 4 所示。从图 4a 可知 PBS 缓冲溶液的 pH 值对芦丁的氧化还原峰电位和峰电流都有较大影响:随着 pH 值的减少,氧化还原峰电位负向移动(图 4b),线性回归方程为 $E_{pa} = 0.749 - 0.072D_{\text{pH}}$ ($r = 0.998$),斜率为 -72 mV ,与理论值 -59 mV 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。芦丁氧化还原峰电流随着 pH 值的减小逐渐减小,这说明 H^+ 参与了化学反应(图 4c)。由于 pH 值的减小,缓冲溶液中

H^+ 迅速减少阻碍了反应进行。当缓冲液的 pH 值为 2.0 时,检测芦丁的氧化还原峰电流达到最大。因此选择 pH 值为 2.0 的 PBS 缓冲液作为支持电解质。

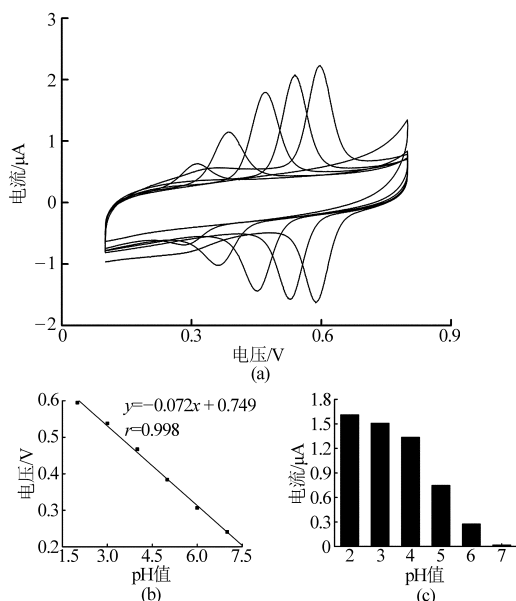


图 4 IL/GR/GCE 电极在不同酸碱环境下对芦丁的响应
Fig. 4 Cyclic voltammogram response of rutin at IL/GR/GCE at different pH values

(a) 循环伏安响应 (b) pH 值与峰电位关系

(c) pH 值与峰电流关系

2.5 扫描速率

为研究扫描速率变化对修饰电极的电化学响应影响,采用 IL/GR/GCE 电极检测 $2 \mu\text{mol/L}$ 的芦丁,扫描速率变化从 10 mV/s 到 600 mV/s ,结果如图 5 所示。从图 5a 中可知,随着扫描速率逐渐增大,芦

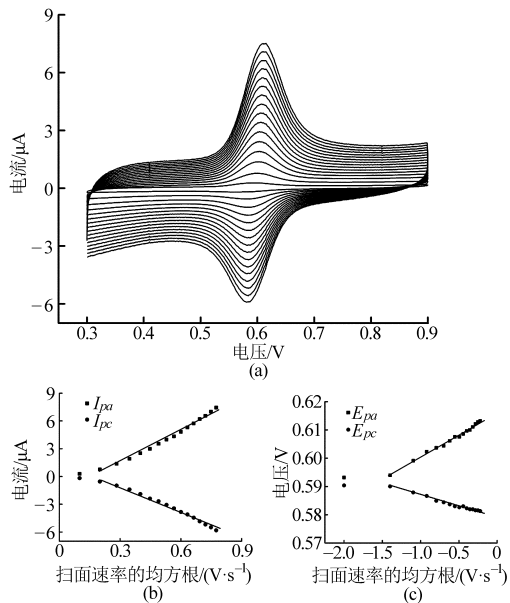


图 5 不同扫描速率下 IL/GR/GCE 电极在芦丁溶液中的响应

Fig. 5 Response of rutin with different scan rates on IL/GR/GCE

IL/GR/GCE

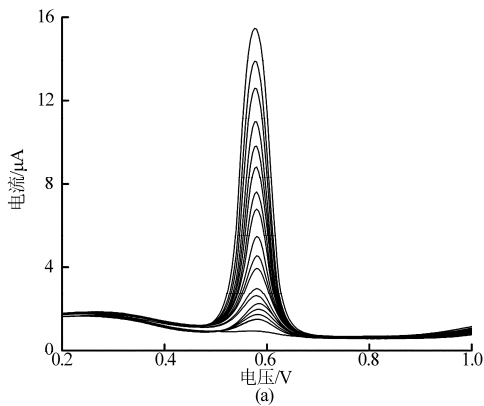
(a) 循环伏安响应 (b) 扫描速率与峰电流关系

(c) 扫描速率与峰电位关系

丁在 IL/GR/GCE 上的氧化还原峰电流也随扫描速率的增大而增大,与 $v^{1/2}$ 呈现良好的线性关系(图 5b),线性回归方程为 $I_{pa} = 11.87v^{1/2} + 0.024$ ($r=0.994$) 和 $I_{pc} = -9.463v^{1/2} + 1.766$ ($r=0.995$),这说明修饰电极在 40 ~ 600 mV/s 范围内的反应是扩散控制过程。另外,氧化峰电位也慢慢地增大、还原峰电位慢慢地降低,与 $\lg v$ 呈现出良好的线性关系(图 5c),其线性回归方程为 $E_{pa} = 0.015\lg v + 0.616$ ($r=0.995$) 和 $E_{pc} = -0.007\lg v + 0.579$ ($r=0.992$)。根据 Laviron's 公式可计算出电子转移数约为 2,电子传递系数为 0.47,电极反应速率常数为 0.525 s^{-1} 。

2.6 抗干扰测试

研究实际样品中杂质对 IL/GR/GCE 电极检测信号的影响,在 $2 \mu\text{mol/L}$ 芦丁溶液中分别含有不同



浓度的杂质。实验表明不同浓度的淀粉、葡萄糖、氨基酸、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等杂质的存在对芦丁的峰电流信号干扰误差小于 6.3%,对检测结果影响很小,这说明该种电极具有较好的选择性和抗干扰能力。

2.7 线性曲线

将 IL/GR/GCE 依次置于不同浓度的芦丁溶液中,用方波伏安法(初始电位 0 V,终止电位 1.0 V,电位增量 0.004 V,振幅 0.025 V,频率 15 Hz,静止时间 2 s)进行检测,结果如图 6a 所示。在不含芦丁的缓冲液中,检测曲线在 0.5 ~ 0.7 V 之间平滑且无检测峰出现;随着芦丁溶液的加入,在 0.57 V 处所对应的峰电流信号随芦丁浓度增加而逐渐变大,并且两者在 0.05 ~ 11 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系(图 6b),检测下限为 0.01 $\mu\text{mol/L}$ (S/N 为 3)。

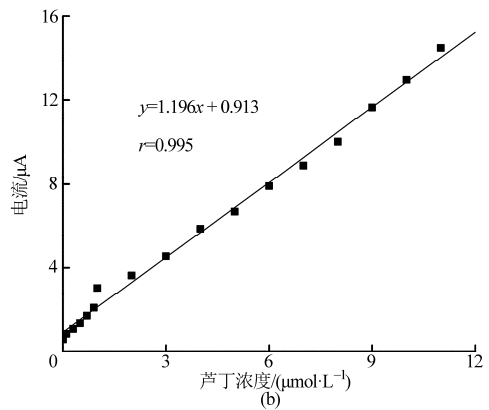


图 6 不同浓度芦丁在 IL/GR/GCE 上的响应

Fig. 6 Response of various concentrations rutin on IL/GR/GCE

(a) 方波溶出伏安曲线 (b) 线性回归曲线

2.8 重复性与稳定性

任意选取一支 IL/GR/GCE 电极,在最优检测条件下测定浓度为 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 的芦丁溶液,平行测量 20 次,所得的方波伏安峰电流的偏差为 4.6%,表明该修饰电极的较好的重现性。将使用后的修饰电极用高纯水清洗后,放置到 4°C 条件下 pH 值为 7.0 的 PBS 中保存 4 周,然后取出测量 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 的芦丁,连续扫描 10 次,检测峰形状保持不变,平均响应电流约为新制备修饰电极的 94.2%,相对标准偏差为 3.5%,表明该电极有较好的稳定性。

3 样品分析

在检测最优条件下,以 pH 值为 2.0 的 PBS 缓冲溶液为底液,加入适量的待测液和加入不同浓度的标准液进行 SWV 测定,结果如表 1 所示。

从表中数据可以看出,GR-ILSPE 电极的加标平均回收率为 104.4%,检测结果较好。另外,将其检测结果与高效液相色谱法的检测结果进行比较,经

检验样本点测量值之间无显著性差异 ($P=0.17673 > 0.05$)。

表 1 芦丁样品中芦丁的含量测定及回收率结果

Tab. 1 Determination results of rutin in tablet samples and recovery

样品	加标值	IL/GR/GCE			高效液相色谱法		
		测定值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD /%	回收 率/%	测定值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD /%	回收 率/%
芦丁片	3	0.92	4.4		0.97	2.3	
	6	3.97	3.2	105.4	3.98	1.8	101.0
	6	7.04	3.7	113.0	6.93	2.6	95.8
芦丁 香茶	3	2.43	5.2		2.62	3.5	
	6	5.35	4.3	96.7	5.57	2.4	98.1
	6	8.49	4.7	102.4	8.60	3.1	99.2

4 结束语

研制了一种采用 OPFP 离子液体和石墨烯纳米材料复合膜修饰的 IL/GR/GCE 电极。该修饰电极制作简单,检测灵敏度高,有较高的电子传递速率和

抗钝化的能力,以及较好的重现性和稳定性。在最 测下限为 $0.01 \mu\text{mol/L}$ (S/N 为 3)。
优检测条件下,其线性范围为 $0.05 \sim 11 \mu\text{mol/L}$,检

参 考 文 献

- 1 Song Jinchun, Yang Ji, Zeng Junfen, et al. Acetylene black nanoparticle modified electrode as an electrochemical sensor for rapid determination of rutin[J]. *Microchimica Acta*, 2010, 171(3-4): 283-287.
- 2 黄艳菲,彭镰心,丁玲,等. 荞麦和商品苦荞茶中芦丁含量的测定[J]. *现代食品科学*, 2012, 28(9): 1219-1221.
Huang Yanfei, Peng Lianxin, Ding Ling, et al. Determination of rutin of fagopyrum and its commodities[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 28(9): 1219-1222. (in Chinese)
- 3 Cui Zhumei, Kong Xiangzhen, Chen Yeming, et al. Effects of rutin incorporation on the physical and oxidative stability of soy protein-stabilized emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 41: 1-9.
- 4 Audrey K, Alexandre D, Xavier F, et al. Encapsulation of rutin and naringenin in multilamellar vesicles for optimum antioxidant activity[J]. *Food Chemistry*, 2014, 159: 12-19.
- 5 张宏芳,盛庆林,郑建斌. 芦丁碳纳米管修饰玻碳电极电催化氧化肼的研究[J]. *电化学*, 2011, 17(1): 107-110.
Zhang Hongfang, Sheng Qinglin, Zheng Jianbin. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at rutin carbon nanotubes modified electrode[J]. *Electrochemistry*, 2011, 17(1): 107-110. (in Chinese)
- 6 Qu Jie, Zhou Qiong, Du Ying, et al. Rutin protects against cognitive deficits and brain damage in rats with chronic cerebral hypoperfusion[J]. *British Journal of Pharmacology*, 2014, 171(15): 3702-3715.
- 7 Song Zhenghua, Hou Shuang. Sensitive determination of sub-nanogram mounts of rut in by it s inhibit ion on chemiluminescence with immobilized reagents[J]. *Talanta*, 2002, 57(1): 59-67.
- 8 Ishii K, Furuta T, Kasuya Y. Determination of rutin in human plasma by high-performance liquid chromatography utilizing solid-phase extraction and ultraviolet detection[J]. *Journal of Chromatography B*, 2001, 759(1): 161-168.
- 9 Shi Qiang, Sui Luzhi, Lu Yuanqi. Research on flavonoids contents in *Fructus sophorae* with capillary zone electrophoresis[J]. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2013, 26(6): 1131-1136.
- 10 Obmann Astrid, Purevsuren Sodnomtseren, Zehl Martin. HPLC determination of flavonoid glycosides in mongolian dianthus versicolor fisch (caryophyllaceae) compared with quantification by UV spectrophotometry[J]. *Phytochemical Analysis*, 2012, 23(3): 254-259.
- 11 董社英,王远,黄廷林,等. 芦丁在离子液体[bmim]BF₄中的电化学行为及其影响因素[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 30(11): 2165-2169.
Dong Sheying, Wang Yuan, Huang Tinglin, et al. Electrochemical behavior of rutin in [bmim]BF₄ ionic liquid and influence factors[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 30(11): 2165-2169. (in Chinese)
- 12 郑艳洁,陈伟,刘爱林,等. 聚刚果红修饰电极直接测定槐米中芦丁[J]. *分析科学学报*, 2013, 29(4): 469-472.
Zheng Yanjie, Chen Wei, Liu Ailin, et al. Determination of rutin in flos sophorae buds at poly(Congo red) modified electrode [J]. *Journal of Analytical Science*, 2013, 29(4): 469-472. (in Chinese)
- 13 洪涛,周群,段德良,等. 曲克芦丁在羧基化单壁碳纳米管修饰电极上的电催化氧化[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(9): 976-982.
Hong Tao, Zhou Qun, Duan Deliang, et al. Electrocatalytic oxidation of troxerutin using single-walled carbon nanotubes with carboxyl modified glassy carbon electrode[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2011, 30(9): 976-982. (in Chinese)
- 14 胡耀娟,金娟,张卉,等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(8): 2073-2086.
Hu Yaojuan, Jin Juan, Zhang Hui, et al. Graphene: synthesis, functionalization and applications in chemistry [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(8): 2073-2086. (in Chinese)
- 15 黄毅,陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用[J]. *中国科学 B 辑:化学*, 2009, 39(9): 887-896.
Huang Yi, Chen Yongsheng. Functionalization of graphene and their applications[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, 39(9): 887-896. (in Chinese)
- 16 Wang Zonghua, Li Feng, Xia Jianfei, et al. An ionic liquid-modified graphene based molecular imprinting electrochemical sensor for sensitive detection of bovine hemoglobin[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 61: 391-396.
- 17 Fei Haojie, Yang Chongyang, Bao Hua, et al. Flexible all-solid-state supercapacitors based on graphene/carbon black nanoparticle film electrodes and cross-linked poly(vinyl alcohol)-H₂SO₄ porous gel electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 266: 488-495.
- 18 Wang Zhiqiang, Wang Hui, Zhang Zhihao, et al. Sensitive electrochemical determination of trace cadmium on a stannum film/poly(p-aminobenzene sulfonic acid)/electrochemically reduced graphene composite modified electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2014 (120): 140-146.
- 19 张庆华,王瑞峰,李作鹏,等. 离子液体在绿色催化和清洁合成中应用的进展[J]. *石油化工*, 2007, 36(10): 975-983.
Zhang Qinghua, Wang Ruifeng, Li Zuopeng, et al. Advances of ionic liquid application in green catalysis and clean synthesis [J]. *Petrochemical Technology*, 2007, 36(10): 975-983. (in Chinese)

- 20 玉山江·哈斯木,刘瑞泉,米红宇. 离子液体[BMIM]PF₆中铬的电沉积行为[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(1): 140 - 145.
Hasimu Yushanjiang, Liu Ruiquan, Mi Hongyu. Electrodeposition behavior of chromium in ionic liquid [BMIM]PF₆ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(1): 140 - 145. (in Chinese)
- 21 Niloofar Moheimanian, Jahan Bakhsh Raouf, Afsaneh Safavi, et al. Nitrite electrochemical sensor for food analysis based on direct immobilization of hemoglobin on multi-walled carbon nanotube ionic liquid electrode[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2014, 11(4): 1217 - 1222.
- 22 Maryam Najafia, Mohammad A Khalilzadeha, Hassan Karimi-Malehb. A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples[J]. Food Chemistry, 2014, 158: 125 - 131.
- 23 Wang Zhiqiang, Liu Gang, Zhang Linan, et al. A bismuth modified hybrid binder carbon paste electrode for electrochemical stripping detection of trace heavy metals in soil[J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2012, 7(12): 12326 - 12339.

Electrochemical Behavior of Rutin on Graphene and Ionic Liquids Composite Film Modified Electrode

Wang Hui^{1,2} Wang Zhiqiang³ Liu Gang^{1,2} Zhang Zhihao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture, Beijing 100083, China

3. College of Computer Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: An electrode for the detection of rutin in tea and pill was produced and fabricated, which was modified by the glass carbon electrode (GCE) surface by graphene (GR) nanometer materials and n-octylpyridinium hexafluorophosphate (OPFP). Different electrochemical methods such as cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and square wave voltammetry were used to investigate the electrochemical behaviors of rutin on IL/GR/GCE, indicating that greatly improved the electrochemical performance and detection response due to ionic conductivity and adhesiveness of room temperature and the large specific surface area and high electron transfer of graphene. Under the optimal conditions using square wave voltammetry, the rutin oxidative peak current was linearly related to its concentration in the range from 0.05 $\mu\text{mol/L}$ to 11 $\mu\text{mol/L}$ with the detection limit estimated to 0.01 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N = 3$) and the linear regression coefficient was 0.997. Finally, the developed electrode was successfully applied to detect the content of rutin in real samples, which displays good stability and excellent anti-interference ability.

Key words: Rutin Ionic liquids Graphene Electrochemistry