

2011-08-28

## Study on the Electrochemical Behaviors of GC Electrode Modified with Carbon Nanotube-Polyelectrolytes and its Application for Rutin Detection

Liang HUA

Xia-Qin WU

Rong WANG

---

### Recommended Citation

Liang HUA, Xia-Qin WU, Rong WANG. Study on the Electrochemical Behaviors of GC Electrode Modified with Carbon Nanotube-Polyelectrolytes and its Application for Rutin Detection[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(3): Article 8.

DOI: 10.61558/2993-074X.2841

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss3/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 碳纳米管和聚电解质修饰玻碳电极的电化学行为及对芦丁的检测

华亮, 吴霞琴\*, 王荣

(上海师范大学化学系, 上海 200234)

**摘要:** 研究了芦丁和抗坏血酸在碳纳米管与聚电解质复合材料修饰电极(PDDA/SWCNTs/GC)上的电化学生行为。循环伏安测试结果表明,在该修饰电极上芦丁的电子传递反应受吸附控制。在碳纳米管和PDDA的共同作用下,芦丁和抗坏血酸的氧化峰电位分离大于200 mV。利用微分脉冲伏安法测定了不同浓度芦丁的电流响应,线性范围为 $2.5 \sim 110 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检出限 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。即使抗坏血酸浓度较高时,氧化峰电流与芦丁的浓度仍然呈良好的线性关系。该修饰电极制作简便,可应用于药物中芦丁含量的直接检测。

**关键词:** 芦丁; 抗坏血酸; 聚电解质; 碳纳米管; 修饰电极

**中图分类号:** O657.1

**文献标识码:** A

芦丁是一种广泛存在于植物中的黄酮类物质,具有抗肿瘤、抗过敏、抗病毒等特性<sup>[1]</sup>,其检测方法已引起科研工作者的广泛关注。目前,常用的检测方法主要有高效液相色谱法<sup>[2]</sup>,毛细管电泳法<sup>[3]</sup>,流动注射法<sup>[4]</sup>,化学发光法<sup>[5]</sup>等。电化学方法检测芦丁具有快速、低成本、操作简便等优点,因而,近年来也已有相关的研究报道<sup>[6]</sup>。但是,由于含芦丁的天然植物以及含芦丁复方药剂中常含有抗坏血酸,其氧化电位与芦丁的氧化电位非常接近,极易对实际检测造成干扰。本研究室曾利用分子自组装技术制备了氨基乙硫醇修饰的金电极,实现了有抗坏血酸共存时的芦丁检测,检测下限为 $3.2 \mu\text{mol/L}$ <sup>[7]</sup>。

碳纳米管具有独特的物理性质和催化特性<sup>[8]</sup>,可以有效地降低被检测物的过电位,并提高检测灵敏度,被认为是制备生物传感器的理想材料之一。以碳纳米管构建的生物传感器已被用于神经递质、蛋白质、生物小分子和DNA的检测<sup>[9]</sup>。

导电聚合物具有良好的稳定性和多种活性位点,可提高电子传递速率,并能为生物分子提供均一性的环境,也被广泛地用于修饰电极的制备<sup>[10]</sup>。

为了进一步提高芦丁检测的灵敏度,本文尝

试制备以单壁碳纳米管与聚电解质修饰的玻碳电极,应用循环伏安法和微分脉冲伏安法研究了抗坏血酸存在时该修饰电极的电化学行为和对芦丁的检测。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

单壁碳纳米管(SWCNTs,直径 $<10 \text{ nm}$ ,长度 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,纯度 $\geq 95\%$ ,深圳碳纳米港),使用前先经羧基化处理<sup>[11]</sup>,并用二甲基甲酰胺作分散剂。聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA, MW 90000, Sigma-Aldrich公司)。

芦丁标样:(+)-Rutin trihydrate(97%, Alfa Aesar公司);实际样品由复方芦丁片(上海朝晖药业有限公司)制得;抗坏血酸(AA,上海青析化工科技有限公司);芦丁和AA等测试液均用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸缓冲溶液(PBS, pH=7)配制。

其它试剂均为分析纯,实验溶液均用超纯水(Heal Force超纯水器,上海康雷分析仪器有限公司)配制。

循环伏安(CV)和微分脉冲伏安(DPV)测试使用CHI 650电化学工作站(上海辰华);三电极

体系,以玻碳电极(GCE,  $\phi = 3 \text{ mm}$ )及其修饰电极作工作电极,铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极. 实验前,溶液均通入高纯氮气除氧.

### 1.2 修饰电极的制备

依次用  $0.3 \text{ }\mu\text{m}$  和  $0.05 \text{ }\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末将玻碳电极抛光至镜面,再分别用乙醇、超纯水超声清洗  $2 \text{ min}$ . 在预处理的玻碳电极表面滴加  $5 \text{ }\mu\text{L}$  碳纳米管分散液( $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),室温干燥后再滴加  $5 \text{ }\mu\text{L}$  PDDA 溶液( $1\%$ ,  $\text{kg/L}$ ),室温干燥,即制得 PDDA/SWCNTs/GC 修饰电极.

### 1.3 样品的制备及测定

标样:称取芦丁标准品  $20 \text{ mg}$ ,用  $\text{pH} = 7$  的磷酸缓冲溶液配制成浓度为  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液. 按实验要求经稀释后作 DPV 测定.

实际样品:取复方芦丁片(每片标示含芦丁  $20 \text{ mg}$ ,抗坏血酸  $50 \text{ mg}$ )  $5$  片,用研钵研成细粉. 准确称取相当于  $1$  片的质量,置于乙醇与  $\text{pH} = 7.0$  的磷酸缓冲溶液的混合液中,超声助溶  $5 \text{ min}$ . 经滤纸过滤后,定容于  $100 \text{ mL}$  的容量瓶中,即制得复方芦丁测试样品.

回收率测量:吸取上述实际样品溶液  $3$  份(每份  $10 \text{ mL}$ ),再分别加入  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  芦丁标准溶液  $10 \text{ mL}$ ,混合成待测溶液,由 DPV 法作回收率试验.

## 2 结果和讨论

### 2.1 芦丁在 PDDA/SWCNTs/GC 修饰电极上的电化行为

图 1 示出经 PDDA/SWCNTs 修饰(b)和未修饰(a)的玻碳电极在含  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  芦丁的磷酸缓冲溶液中的循环伏安曲线. 由图可见,曲线 a, b 均呈现一对氧化还原峰,修饰电极(b)的氧化和还原电流峰分别位于  $240 \text{ mV}$  和  $280 \text{ mV}$ ,比裸玻碳电极(a)的均正移了  $60 \text{ mV}$ ,这就为 AA 存在时实现芦丁的测定提供了依据.

图 2 给出扫描速率对芦丁氧化还原峰电流的影响. 在  $10 \sim 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内,氧化还原峰电流随扫描速率的增加而增大,且峰电流和扫描速率之间呈现良好的线性关系. 线性回归方程为  $I_{pa} = 182.135v + 3.928 (r = 0.9995)$ ;  $I_{pc} = -164.194v - 0.920 (r = 0.9994)$ ,表明芦丁在修饰电极上发生的氧化还原反应是受吸附控制的.

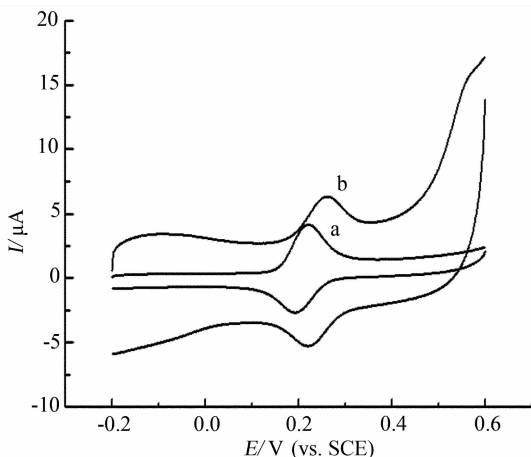


图 1 GC 电极(a)和 PDDA/SWCNTs/GC 电极(b)在  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  芦丁溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 CVs of a bare GC electrode (a) and PDDA/SWCNTs/GC electrode (b) in  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  rutin solution scan rate:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

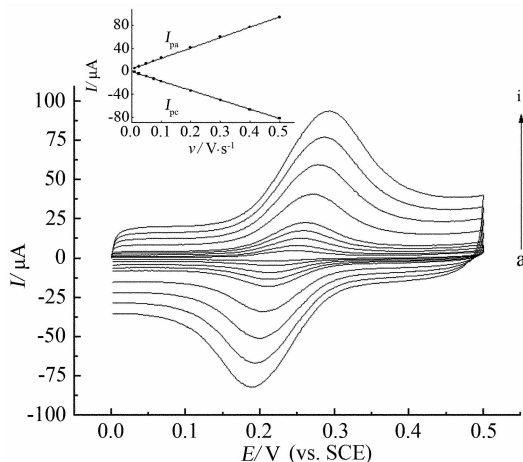


图 2 芦丁在 PDDA/SWCNTs/GC 电极上的循环伏安曲线(插图为氧化还原峰电流随扫速变化的关系)

Fig. 2 CVs of a PDDA/SWCNTs/GC electrode in  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  rutin solution with different scan rates (inset is the plot of redox peak current versus scan rate) scan rate (a ~ i)/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ : 0; 25; 50; 75; 100; 200; 300; 400; 500

### 2.2 抗坏血酸在 PDDA/SWCNTs/GC 修饰电极上的电化行为

抗坏血酸(AA)是与芦丁常见共存的电活性物质,本文同时测定了 AA 在 PDDA/SWCNTs/GC 修饰电极上的电化行为. 图 3 示出未修饰的玻碳电极与修饰的 PDDA/SWCNTs/GC 电极在  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  AA 溶液中的循环伏安曲线. 由图可见,在裸玻碳电极上于  $250 \text{ mV}$  处出现一个较宽的氧化电

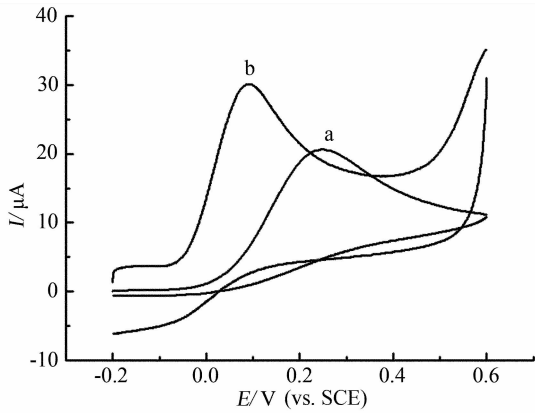


图 3 GC 电极(a)和 PDDA/SWCNTs/GC 电极(b)在 10 mmol · L<sup>-1</sup> AA 溶液中 (pH = 7) 的循环伏安曲线

Fig. 3 CVs of a bare GCE (a) and a PDDA/SWCNTs/GCE (b) in 10 mmol · L<sup>-1</sup> AA solution scan rate: 100 mV · s<sup>-1</sup>

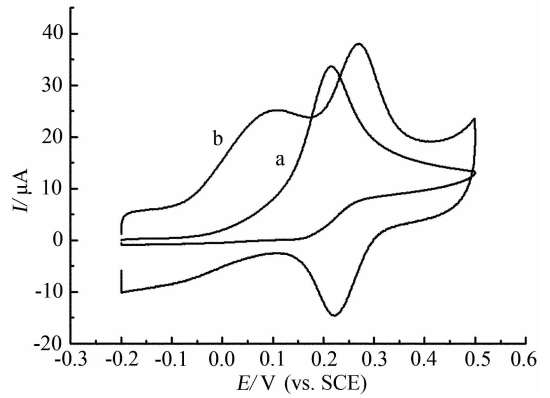


图 4 GC 电极(a)和 PDDA/SWCNTs/GC 电极(b)在芦丁浓度为 0.1 mmol · L<sup>-1</sup> 和抗坏血酸浓度为 10 mmol · L<sup>-1</sup> 的 PBS (pH = ) 中的循环伏安曲线

Fig. 4 CVs of a bare GCE (a) and a PDDA/SWCNTs/GCE (b) in PBS containing 0.1 mmol · L<sup>-1</sup> rutin and 10 mmol · L<sup>-1</sup> AA at pH 7.0 scan rate: 100 mV · s<sup>-1</sup>

流峰(曲线 a). 而在 PDDA/SWCNTs/GC 电极上显示氧化电流峰则位于 70 mV(曲线 b)处, 不仅负移了约 180 mV, 而且峰电流较之裸玻碳电极也明显增加. 可能的原因是, 碳纳米管有效地降低了 AA 的氧化过电位, 而且电催化效应也显著增强了 AA 的电流响应. 另一方面, AA 的 pK<sub>a</sub> 为 4. 10, 在 pH = 7 的磷酸缓冲溶液中是以阴离子的形式存在的, 容易受到修饰电极上荷正电的 PDDA 的吸引, 导致其氧化电位负移.

### 2.3 PDDA/SWCNTs/GC 电极上芦丁与抗坏血酸共存时的电化学行为

图 4 给出玻碳电极和 PDDA/SWCNTs/GC 修饰电极在同时含有芦丁和 AA 的磷酸缓冲溶液中的循环伏安曲线. 如图, 前者(a) 仅于 200 mV 处呈现 1 个氧化峰, 可指认为芦丁和 AA 共同的贡献. 原因是两者的氧化电位很接近, 况且先期氧化的芦丁产物——半醌又很容易被 AA 再还原, 致使电流峰相互重叠. 而在 PDDA/SWCNTs/GC 电极上, 对照图 1 和图 3, 即使 AA 的浓度为芦丁的 100 倍, 在 70 mV 和 285 mV 附近仍可见两个清晰的氧化峰, 分别对应于 AA 和芦丁在电极上的氧化. 显然,

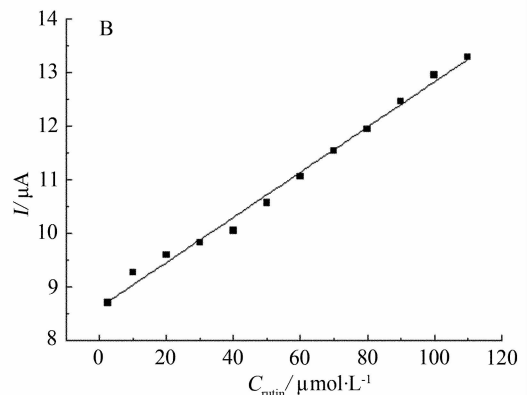
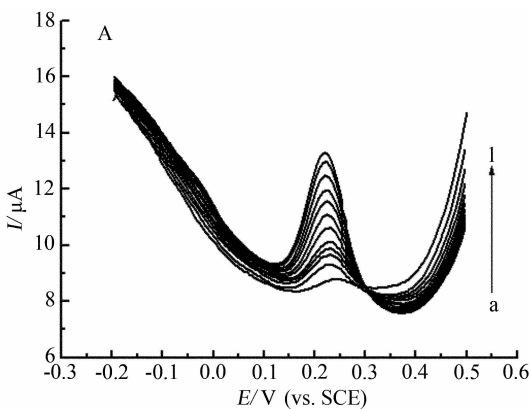


图 5 不同浓度的芦丁在 PDDA/SWCNTs/GC 修饰电极上的微分脉冲伏安曲线(A)及其氧化峰电流随芦丁浓度变化图(B)

Fig. 5 DPVs of a PDDA/SWCNTs/GC electrode in solutions containing various concentrations of rutin(A) and the plots of  $I_p$  vs.  $C_{rutin}$  (B)

$C_{rutin}$  (a ~ 1)/mol · L<sup>-1</sup>: 2. 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110

在碳纳米管和 PDDA 的共同作用下,两者之间的峰电位相差超过了 200 mV,可为 AA 存在下芦丁的直接测定消除干扰.

## 2.4 微分脉冲伏安法检测芦丁

在选定的实验条件下,应用 DPV 法测定不同浓度芦丁的电流响应(如图 5 所示).

结果表明,芦丁浓度在  $2.5 \sim 110 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内与峰电流呈良好的线性关系(B),回归方程为  $I_p (\mu\text{A}) = 0.0421 \times C_{\text{rutin}} (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 8.6143$ ,检出限为  $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,相关系数  $r = 0.9914$ .

图 6 是溶液中 AA 浓度保持恒定的条件下,改变芦丁浓度测定的结果.可以清楚地看到,与 CV 法测得的结果相比,AA 的氧化峰电位负移了近 120 mV,即移至  $-50 \text{ mV}$  处,而芦丁的氧化峰电位移至  $240 \text{ mV}$ .在 DPV 法中,两者的氧化峰电位进一步分离,更有利于共存情况下芦丁的直接测定.此外,AA 的氧化峰电流还基本不随芦丁浓度的变

化而变化.这一结果更加说明了,该修饰电极可以在大量 AA 存在时作芦丁的直接检测,检测下限达  $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## 2.5 样品回收率的测定

芦丁片剂中含量回收率测定如表 1 所列,给出回收率  $99.6\% \sim 101.8\%$ .实验同时证明,片剂中的辅料糊精、淀粉等不干扰测定.

## 2.6 修饰电极的重现性

按前述实验方法,在  $\text{pH} = 7.0$  的 PBS 溶液中作芦丁样品于修饰电极上的循环伏安重复扫描测试,发现 CV 曲线相应于芦丁的氧化峰电流随扫描次数的增加而急剧降低,直至完全消失.然后,再于同一浓度的芦丁样品溶液中进行伏安扫描,测试值几乎不变.表明该修饰电极具有良好的重现性.

## 3 结 论

利用单壁碳纳米管和聚二烯丙基二甲基氯化

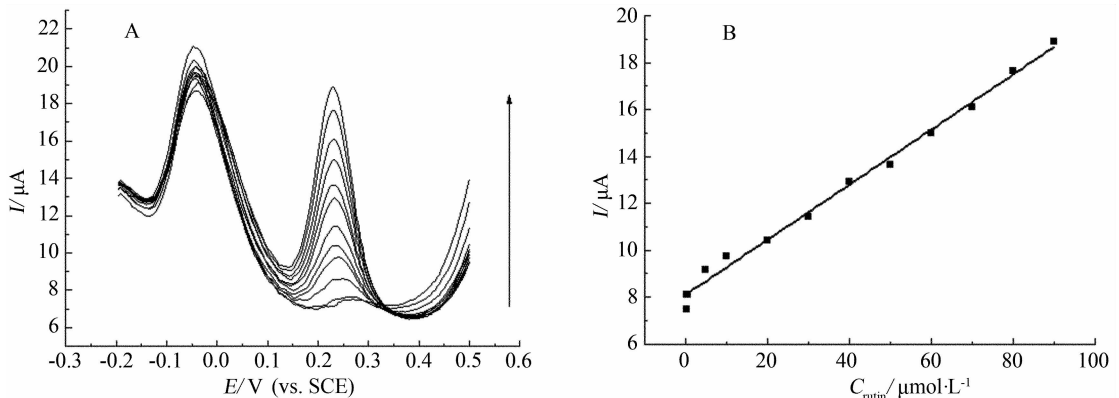


图 6  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  AA 和不同浓度的芦丁在 PDDA/SWCNTs/GC 修饰电极上的微分脉冲伏安曲线(A)及其峰电流随芦丁浓度的变化图(B)

Fig. 6 DPVs of a PDDA/SWCNTs/GC electrode in  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  AA solutions containing  $0.25, 0.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$  and  $90 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  rutin (A) and the plots of  $I_p$  vs. concentration of rutin (B)

表 1 芦丁片剂回收率测定( $n=3$ )

Tab. 1 The recovery test of rutin sample( $n=3$ )

Sample	Measured value $/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Added amount $/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Total value $/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Rutin content $/\text{mg} \cdot \text{tablet}^{-1}$	Recovery/ $\%$
1	29.76	30	59.74	19.92	99.6
2	30.08	30	60.70	20.35	101.8
3	30.13	30	60.43	20.14	100.7

胺自组装膜修饰的玻碳电极可在不同程度上催化抗坏血酸和芦丁的氧化反应,因而使两者的氧化峰电位分离大于 200 mV. AA 存在高于芦丁 100 倍时也不干扰对芦丁的直接测定. 应用 DPV 法可使 PDDA/SWCNTs/GC 电极实现不需预分离而直接、快速地检测药物中芦丁的含量. 此外,该修饰电极制作简便,可在中性条件下进行检测,有望为实际体液中芦丁的检测提供一种灵敏、快速的新技术.

### 参考文献 (References):

- [1] Tomoko Koda, Yoshiki Kuroda, Hideki Imai. Protective effect of rutin against spatial memory impairment induced by trimethyltin in rats [J]. *Nutrition Research*, 2008, 28(9):629-634.
- [2] Kazuo Ishii, Takashi Furuta, Yasuji Kasuya. 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.
- [3] Gang Chen, Hongwei Zhang, Jiannong Ye. Determination of rutin and quercetin in plants by capillary electrophoresis with electrochemical detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 423(1):69-76.
- [4] Legnerová Z, Šatínský D, Solich P. Using on-line solid phase extraction for simultaneous determination of ascorbic acid and rutin trihydrate by sequential injection analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 497(1/2):165-174.

- [5] Song Zhenghua, Hou Shuang. Sensitive determination of sub-nanogram amounts of rutin by its inhibition on chemiluminescence with immobilized reagents [J]. *Talanta*, 2002, 57(1):59-67.
- [6] Zeng Baizhao, Wei Shuhong, Xiao Fei, et al. Voltammetric behavior and determination of rutin at a single-walled carbon nanotubes modified gold electrode [J]. *Sensors and Actuators B*, 2006, 115(1):240-246.
- [7] Xu Qing(徐青), Wang Rong(王荣), Lu Qiuyan(陆秋艳), et al. Direct determination of rutin with Au electrode modified by 2-aminoethanethiol self-assembled monolayer [J]. *Chinese J Anal Chem (分析化学)*, 2006, 6(7):971-974.
- [8] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [J]. *Nature*, 1993, 363:603-605.
- [9] Jacobs Christopher B, Peairs M Jennifer, Venton B Jill. Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 662(2):105-127.
- [10] Gerard Manju, Chaubey Asha, Malhotra B D. Application of conducting polymers to biosensors [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2002, 17(15):345-359.
- [11] Zhang Hong-xia(张红霞), Wu Xia-qin(吴霞琴), Hou Wen-jing(后雯璟), et al. Catalytic chlorination of MCD using chloroperoxidase coated by single-wall carbon nanotubes films on GC electrodes [J]. *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2008, 29(9):1863-1865.

## Electrochemical Behaviors of GC Electrode Modified with Carbon Nanotubes-Polyelectrolytes and its Application for Rutin Detection

HUA Liang, WU Xia-qin\*, WANG Rong

(*Chemistry Department, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China*)

**Abstract:** The electrochemical behaviors of rutin and ascorbic acid on glassy carbon (GC) electrodes modified with single-wall carbon nanotubes and polyelectrolytes (poly-dimethyl-diallylammonium chloride, PDDA) film were investigated. The cyclic voltammetric results showed that the electron transfer of rutin at PDDA/SWCNTs/GC modified electrode is an adsorption-controlled process. The separation of oxidation peak potentials of rutin and ascorbic acid (AA) was more than 200 mV. The detection of rutin in the presence of high concentration AA was made possible by differential pulse voltammetry (DPV) using the PDDA/SWCNTs/GC modified electrode. The DPV results showed a good linearity in the range of 2.5 ~ 110  $\mu\text{mol/L}$  with a correlation coefficient of 0.9914. The detection limit was 0.5  $\mu\text{mol/L}$ . The proposed method had been successfully applied to detect the compound rutin tablets.

**Key words:** rutin; ascorbic acid; polyelectrolytes; carbon nanotubes; modified electrode