

# 石墨烯/离子液体修饰丝网印刷电极检测药品中芦丁的含量

王辉<sup>1</sup>, 刘刚<sup>1</sup>, 王志强<sup>1, 2</sup>, 张志豪<sup>1</sup>

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

**摘要:** 研究了一种采用N-辛基吡啶六氟磷酸盐 (n-octylpyridinium hexafluorophosphate, OPFP) 离子液体为电极粘合剂和石墨烯 (graphene, GR) 纳米材料为电极表面修饰剂的新型丝网印刷电极 (GR-ILSPE), 用于检测药品中芦丁的含量。该新型电极结合了丝网印刷电极制作成本的低廉, 离子液体在室温下优良的离子导电性、粘合性和电化学稳定性, 以及石墨烯大的比表面积、高的电子传递和强的催化性能, 极大的提高了电极的实用价值和电化学性能。并通过循环伏安法、阻抗谱和差脉冲伏安法等电化学方法研究了芦丁在GR-ILSPE的电化学行为, 优化了检测参数。在最佳检测条件下, 芦丁的浓度在 $5 \times 10^{-8}$ ~ $5.5 \times 10^{-6}$  mol/L与其对应的氧化峰电流呈现良好的线性关系, 检测下限为 $2.5 \times 10^{-8}$  mol/L, 线性回归方程为 $I(\mu A) = 1.01C(\mu mol/L) - 0.024$ , 线性相关系数0.999。将该新型的丝网印刷电极用于检测药片中芦丁的含量, 表现出良好的选择性和高的稳定性。

**关键词:** 丝网印刷电极; 芦丁; 石墨烯; 电化学

文章编号: 1673-9078(2014)7-292-297

## A Graphene/Ionic Liquid Modified Screen-printed Electrode for Detection of Rutin in Medicine

WANG Hui<sup>1</sup>, LIU Gang<sup>1</sup>, WANG Zhi-qiang<sup>1, 2</sup>, ZHANG Zhi-hao<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, and Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture, China Agricultural University, Beijing 100083, China) (2. College of Computer Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**Abstract:** In this paper, a novel screen-sprinted electrode (GR-ILSPE) modified by n-octylpyridinium hexafluorophosphate (OPFP) and graphene (GR) was fabricated and used for sensitive detection of rutin in medicine. The novel screen-sprinted electrode produced with low costs combined with good advantages of ionic conductivity, adhesiveness and electrochemical stability that existed at room temperature, and also with good performances of the large specific surface area, high electron transfer and catalytic ability of graphene that greatly enhanced the practical value and electrochemical properties. Different electrochemical methods such as cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and differential pulse voltammetry were used to investigate the electrochemical behaviors of rutin on GR-ILSPE, and the electrochemical parameters were optimized. Under the optimal conditions, the oxidative peak current was linearly related to its concentration in the range from  $5 \times 10^{-8}$  to  $5.5 \times 10^{-6}$  mol/L with the detection limit estimated to  $2.5 \times 10^{-8}$  mol/L, and the linear regression equation was  $I(\mu A) = 1.01C(\mu mol/L) - 0.024$  ( $r=0.99$ ). Finally, the developed electrode was successfully applied to detect the content of rutin in tablet, which displayed excellent selectivity and good stability.

**Key words:** screen-printed electrode; rutin; graphene; electrochemical

芦丁 (Rutin) 具有抗脂质过氧化、抗病毒、抗急

收稿日期: 2014-03-05

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20120008110033)

作者简介: 王辉 (1988-), 男, 在读博士, 研究方向: 电化学检测

通讯作者: 刘刚 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 精细农业系统集成及传感器研究

性胰腺炎, 降低毛细血管通透性、恢复毛细血管的正常弹性、防治高血压、脑溢血、糖尿病、视网膜出血、出血性紫癜、肿瘤和炎症等功效<sup>[1-2]</sup>, 具有重要的药用价值。目前, 检测芦丁含量的方法主要有高效液相分析 (HPLC)<sup>[3]</sup>、毛细管电泳分析 (CE)<sup>[4]</sup>、紫外分光光度 (UV)<sup>[5]</sup>等; 这些方法的优点在于检测精度高,

缺点是检测所需要的设备昂贵、操作复杂、检测耗时长,无法实现快速低成本检测。电化学方法具有检测成本低、灵敏度高、响应快速、仪器小巧等优点<sup>[6]</sup>,因而日益得到人们的重视。由于芦丁分子中含有的酚羟基具有电化学活性<sup>[7]</sup>,所以才用电化学方法对其进行检测,如 Duan 等<sup>[8]</sup>研究采用牛血清蛋白作为粘合剂将碳化镍纳米修饰到玻碳电极用于检测芦丁,Wei 等<sup>[9]</sup>制备了氧化铈纳米颗粒修饰的传感器检测芦丁。

丝网印刷电极因价格便宜、使用方便、重现性好、检测灵敏度高、微型化等优点而成为研究热点,如甄生航等<sup>[10]</sup>采用多壁碳纳米管修饰丝网印刷电极用于检测血乙醇。离子液体在常温下粘度大、溶解性强、非挥发性、优良的导电性、化学稳定性及电化学窗口宽等独特的性质<sup>[11]</sup>,被广泛的应用到电化学传感器修饰,Ping 等<sup>[12]</sup>研究用离子液体修饰丝网印刷电极检测多巴胺、儿茶酚等物质,Wang 等<sup>[13]</sup>用 DNA 修饰离子液体与石蜡油制作的碳糊电极测芦丁。石墨烯是一种新型二维碳纳米材料,具有电子迁移率高、良好的导电性、优异的量子隧道效应、较大的比表面积和较好的生物相容性,被大量的用在传感器信号放大和电化学催化,如孙伟等<sup>[14]</sup>研究了壳聚糖、金纳米及石墨烯修饰的玻碳电极;Liu 等<sup>[15]</sup>采用纳米金、石墨烯和二茂铁修饰到玻碳电极检测芦丁;Yin 等<sup>[16]</sup>研究了采用石墨烯、壳聚糖及聚氨基酸修饰修饰电极检测药品中的芦丁含量。

本研究采用 OPFP 离子液体与石墨烯纳米材料为丝网印刷电极的粘合剂和修饰剂,使检测电极集上述三项技术优点。离子液体给电极提供了良好的导电性和反应界面,促进了芦丁在电极表面的电化学沉积反应进行;石墨烯纳米材料在电极表面形成一个比表面积大的二维导电催化界面,丝网印刷电极的廉价和制备方便。利用此修饰电极对芦丁的电化学行为进行了研究,提供一种快速检测药品中芦丁的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI-660D 电化学工作站及配套的软件,上海辰华仪器有限公司;BSA224S 电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;HLH-1 红外灯,重庆华伦弘力实业有限公司;KQ5200 超声清洗仪,昆山舒美超声仪器有限公司;丝网印刷碳电极 B1008153,上海铂镁电子有限公司;三电极体系,GR-ILSPE 为工作电极( $\phi=3$  mm),铂电极为对电极,Ag/AgCl 电极(饱和 KCl 溶液)为参比电极。

石墨粉、醋酸纤维素、芦丁,国药集团化学试剂有限公司;OPFP (纯度>99%),上海成捷化学有限公司;石墨烯纳米材料,南京先丰纳米材料科技有限公司;环己酮、丙酮、二甲基甲酰胺,北京化工厂;复方芦丁片,天津力生制药股份有限公司。实验用到的试剂为分析纯,水为高纯水。

### 1.2 电极制作

取环己酮和丙酮各量取 5 mL 混合,依次将醋酸纤维素 0.1 g、OPFP 1 g、石墨粉 4 g 加入混合液中,超声溶解形成均匀的离子墨水匀浆;利用丝网印刷机依次将导电银胶、离子墨水绝缘油墨印刷到 30 mm×9 mm×0.5 mm 的基板上,电极直径 3 mm;把制备好的丝网印刷电极放置 80 °C 的恒温箱内热固化 30 min;将 0.1 mg/mL 石墨烯纳米材料分散液均匀喷涂在 ILSPE 电极表面,用红外烤灯干燥。

### 1.3 实验方法

将三电极系统分别插入 1.0 mmol/L  $K_4[Fe(CN)_6]$  + 0.1 mol/L KCl 溶液和加入一定质量芦丁的醋酸-醋酸钠缓冲液 (pH 3.0) 中进行电化学实验,进而采用循环伏安法 (CV)、阻抗谱 (EIS) 和差分脉冲伏安法 (DPV) 考察电极的电化学行为及其对芦丁的响应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安法

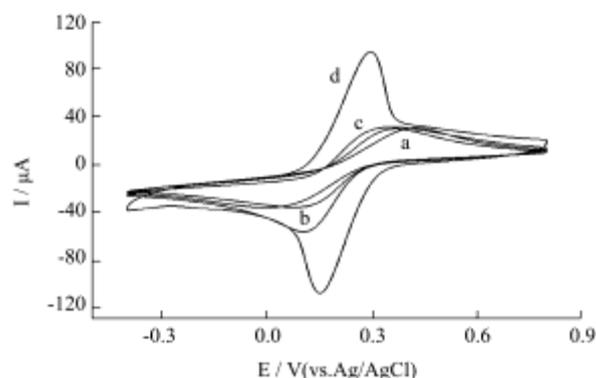


图 1 不同电极在 1.0 mmol/L  $K_4[Fe(CN)_6]$ +0.1 mol/L KCl 溶液中的循环伏安响应

Fig.1 Cyclic voltammetric response of different electrodes in 1.0 mmol/L  $K_4[Fe(CN)_6]$ +0.1 mol /L KCl solution

注:扫描速率 100 mV/s, (a) SPE, (b) GR-SPE, (c) ILSPE, (d) GR-ILSPE。

从循环伏安图中可以看出, SPE 电极表现出一对较小氧化还原峰(图 1a),峰电位差  $\Delta E$  为 390 mV,说明电子传递速率在 SPE 电极表面十分缓慢;采用石

石墨烯修饰的电极 GR-SPE (图 1b) 与离子液体为粘合剂的电极 ILSPE (图 1c) 对  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  氧化还原的响应没有较高的提升, 但是其峰电位差比 SPE 电极有很大的降低, 分别为 290 mV、250 mV, 说明石墨烯和离子液体的存在增强了电极表面的电子传递速率; 而 GR-ILSPE (图 1d) 的氧化还原峰电位差约为 100 mV, 电极的峰电流是其它电极 3 倍,  $i_{pa}/i_{pc} \approx 0.91$  为准可逆反应, 说明石墨烯与离子液体复合增强了电极的电子传递能力, 原因在于石墨烯大的比表面积、良好的电子传递速率及 OPFP 离子液体优良的导电性与粘合性提高了电极的活性位点。

### 2.2 阻抗谱

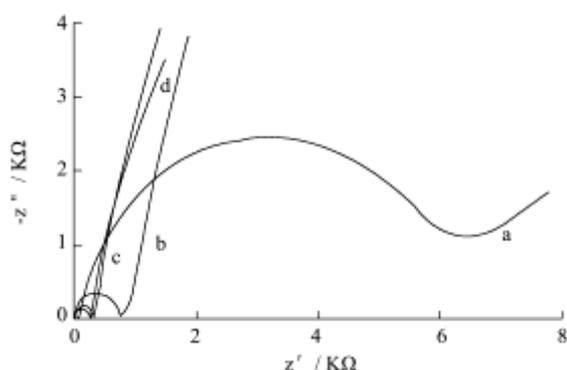


图 2 不同电极在 1.0 mmol/L  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.1 mol/L KCl 溶液中的阻抗谱

Fig.2 Electrochemical impedance spectra of different electrodes in 1.0 mmol/L  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.1 mol/L KCl solution

注: 频率范围为  $10^5$ -1 Hz, (a) SPE, (b) GR-SPE, (c) ILSPE, (d) GR-ILSPE。

采用电化学交流阻抗谱 (EIS) 研究电极表面修饰过程中的阻抗变化, 如图 2 所示。图 2a 为 SPE 电极的阻抗谱, 其电子传递电阻 ( $R_{ct}$ ) 约为 6100  $\Omega$ ; 图 2b 是 GR-SPE 的阻抗谱, 其电子传递电阻为 800  $\Omega$ ; 图 2c 是 ILSPE 的阻抗谱, 其电子传递电阻约为 300  $\Omega$ ; 图 2d 是 GR-ILSPE 的阻抗谱, 电子传递电阻为 250  $\Omega$ 。可以发现谱线 b、c、d 的电子传递电阻明显小于 SPE 电极, 这说明石墨烯纳米材料与 OPFP 离子液体的优良的导电性能降低了表面的双电层厚度和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 芦丁的循环伏安法特征

研究芦丁在不同修饰电极上电化学行为, 如图 3 所示。SPE 电极对醋酸缓冲液中芦丁没有响应 (图 3a); 在 GR-SPE 上, 芦丁在 0.481 V 和 0.523 V 出现了一对微弱的氧化还原峰 (图 3b), 峰电位差约为 50 mV,

峰电流比 ( $i_{pa}/i_{pc}$ ) 为 0.62; 而在 ILSPE 电极上有一对良好的氧化还原峰的响应 (图 3c), 电流响应明显增加, 峰电流比为 0.96, 发生了准可逆的氧化还原反应; GR-ILSPE 电极 (图 3d) 的氧化还原峰电流响应进一步增加, 其氧化峰电流是 ILSPE 电极的 1.2 倍, 峰面积增加了一倍, 表明石墨烯纳米材料增大了电极表面有效反应面积和增强了对芦丁的吸附能力, 提高了修饰电极对芦丁的响应。

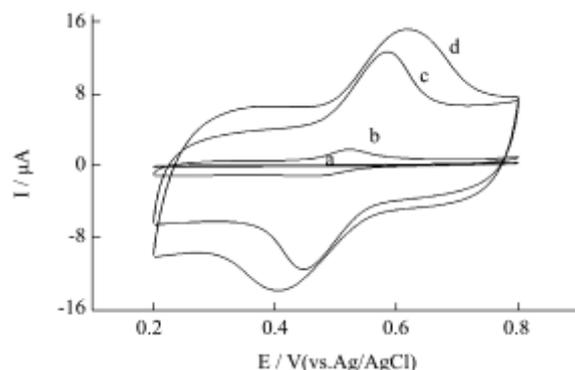


图 3 不同电极检测在 pH3.0 的醋酸缓冲液中  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 芦丁的循环伏安响应

Fig.3 Cyclic voltammetric response of  $1 \times 10^{-5}$  mol/L rutin in pH 3.0 sodium acetate-acetic acid buffer solution at different electrodes

注: 扫描速率 100 mV/s, (a) SPE, (b) GR-SPE, (c) ILSPE, (d) GR-ILSPE。

### 2.4 酸度的影响

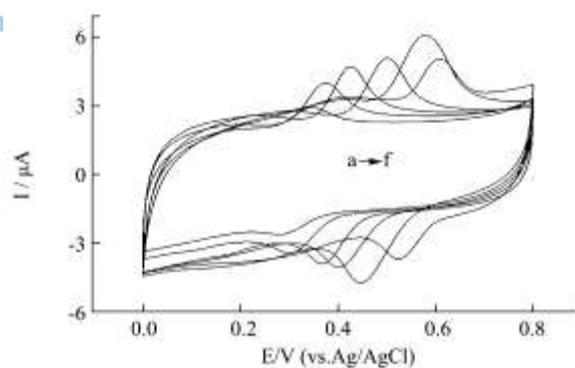


图 4 GR-ILSPE 电极在不同 PH 的醋酸缓冲液中检测浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的芦丁的循环伏安曲线

Fig.4 The cyclic voltammograms of GR-ILSPE in NaAc-HAc with  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L rutin at different pH

注: a 到 f 依次为 7.0, 6.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 扫描速率 100 mV/s。

GR-ILSPE 电极在不同酸碱环境下对芦丁的影响如图 4, 由图可知缓冲溶液的酸度值对芦丁的氧化还原峰电位和峰电流都有较大影响。随着酸度值的增加, 氧化还原溶出峰电位负向移动, 线性回归方程为  $E_{pa}(\text{V})=0.727-0.057\text{pH}$  ( $r=0.982$ ),  $E_{pc}(\text{V})=0.602-0.046$

pH ( $r=0.978$ ), 其氧化峰斜率为 $-57\text{ mV/pH}$ , 与理论值 $-59\text{ mV/pH}$ 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<sup>[4]</sup>。芦丁氧化还原峰电流随着酸度增大逐渐减小, 这说明 $\text{H}^+$ 参与了化学反应。由于酸度升高, 缓冲溶液中 $\text{H}^+$ 迅速减少阻碍了反应进行。当缓冲液的酸度为 $3.0$ 时, 检测芦丁的氧化还原峰电流达到最大, 因此选择酸度为 $3.0$ 醋酸缓冲液做支持电解质。

### 2.5 扫描速率

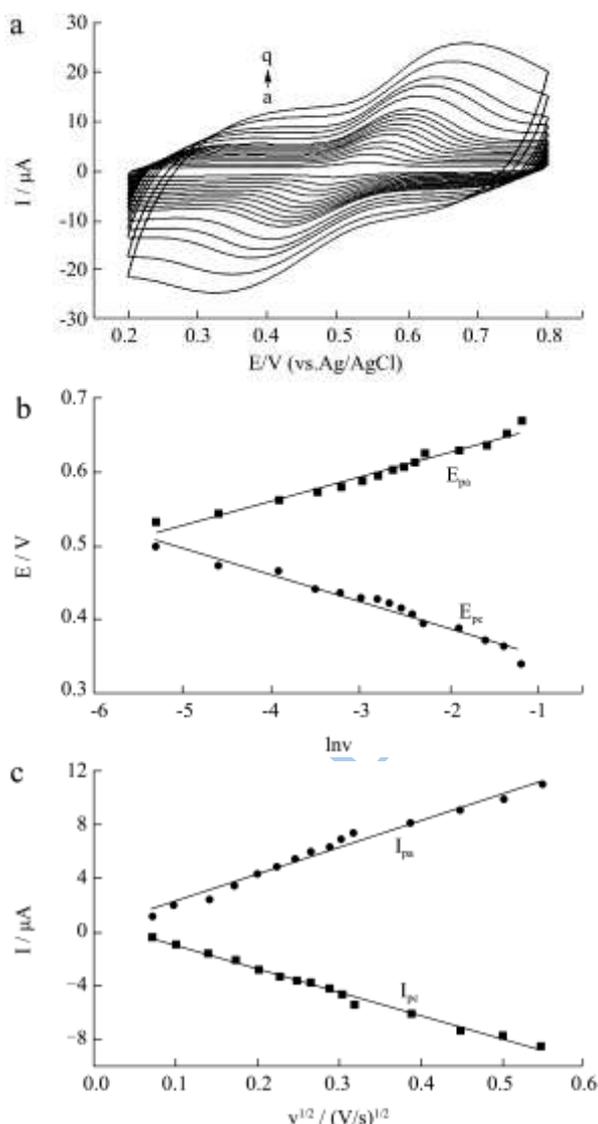


图5 (a) 不同扫描速率下GR-ILSPE 电极在 $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的芦丁溶液中的循环伏安图; (b) 扫描速率与阴极和阳极峰电位( $E_p$ )的线性关系; (c) 扫描速率与阴极和阳极峰电流( $I_p$ )的线性关系

Fig.5 (a) Cyclic voltammograms of  $3.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  rutin with different scan rates on GR-ILSPE; (b) Linear relationship between peak potentials ( $E_p$ ) and  $\ln v$ ; (c) Linear relationship of cathodic and anodic peak current ( $I_p$ ) versus  $v^{1/2}$

注: a中: 从扫描速率依次为 $10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、150、200、250、300\text{ mV/s}$ 。

从图5a中可以, 随着扫描速率逐渐增加, 芦丁在GR-ILSPE上的氧化峰电位也慢慢的增大、还原峰电位慢慢的降低, 与 $\ln v$ 呈现出良好的线性关系, 其线性回归方程为 $E_{pa}(\text{V})=0.032\ln v(\text{V/s})+0.693$  ( $r=0.984$ )和 $E_{pc}(\text{V})=-0.036\ln v(\text{V/s})+0.316$  ( $r=0.982$ ), 根据Laviron's公式可计算出电子转移数约为 $2$ , 电子传递系数约为 $0.47$ 。同时, 氧化还原峰电流也随着扫描速率的增大而增大, 与 $v^{1/2}$ 呈现良好的线性关系, 线性回归方程为 $I_{pa}(\mu\text{A})=20.88v^{1/2}(\text{V/s})+0.024$  ( $r=0.992$ )和 $I_{pc}(\mu\text{A})=-17.81v^{1/2}(\text{V/s})+0.492$  ( $r=0.995$ ), 这说明修饰电极在 $10\text{-}300\text{ mV/s}$ 范围内的反应是扩散控制过程。

### 2.6 沉积电位和沉积时间的影响

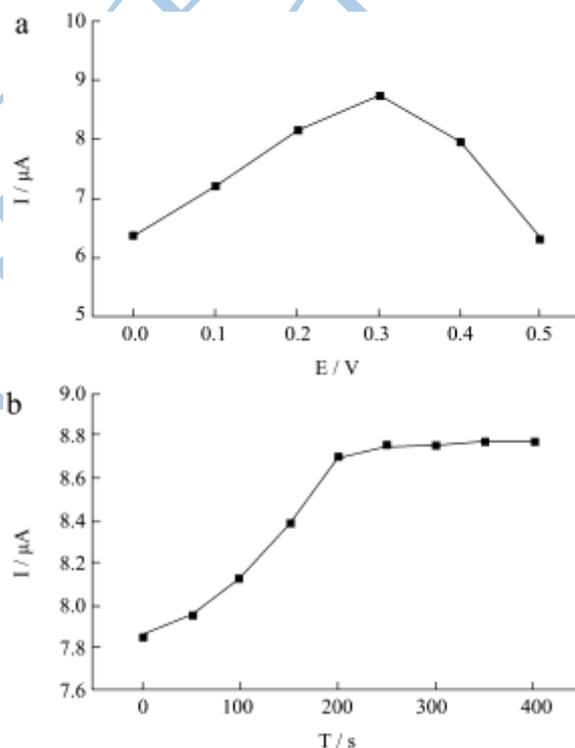


图6 (a) 沉积电位对电极溶出响应的影响; (b) 沉积时间对电极溶出响应的影响

Fig.6 (a) Effect of deposition potential on the stripping response; (b) Effect of deposition time on the stripping response

GR-ILSPE 电极在 $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 芦丁溶液中, 选取了电位为 $0\text{ V}、0.1\text{ V}、0.2\text{ V}、0.3\text{ V}、0.4\text{ V}、0.5\text{ V}$ 这六个电位作为沉积电位来考察其对工作电极溶出响应的影响, 结果见图6a, 可以看出随着沉积电位的增大, 氧化电流缓慢的增加, 在沉积电位为 $0.3\text{ V}$ 的时候达到最大值; 之后沉积电极继续正移, 响应电流呈现下降趋势。由6b可知, 随着沉积时间的增加, 其响

应电流在 0~200 s 这段时间内响应电流的增加速度比在 200~400 s 之间快。这说明延长沉积时间可以增大传感器的响应电流,即可以提高传感器的灵敏度。但沉积时间过长,增加的效果并不明显,原因在于工作电极表面沉积的芦丁量已趋于饱和。因此,在考虑检测方法在实际检测中的时效性,选取 0.3 V 作为最优沉积电位和 200 s 作为优化的沉积时间

### 2.7 抗干扰测试

研究杂质对浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 芦丁检测信号的干扰的影响,实验表明不同浓度的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^{-}$ 、葡萄糖、氨基酸等杂质的存在对芦丁的峰电流信号干扰误差小于 5%,对检测结果影响可以忽略,这说明该种电极具有良好的选择性和抗干扰能力。

### 2.8 线性曲线

将 GR-IRSEP 分别依次置于含有不同浓度的芦丁溶液中,在 0.3 V 电压下沉积 200 s 后采用差分脉冲伏安法用进行检测,结果如图 7 所示。在不含芦丁的缓冲液中,曲线平滑且无检测峰出现;随着芦丁溶液的加入,在 0.5V 电位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  $5 \times 10^{-8}$ ~ $5.5 \times 10^{-6}$  mol/L 范围内呈现良好的线性关系,其线性回归方程为  $I(\mu\text{A})=1.01C(\mu\text{mol/L})-0.024$ ,线性相关系数为 0.999,检测下限为  $2.5 \times 10^{-8}$  mol/L ( $3\sigma$ )。

### 3 样品分析

取市售芦丁六片(20 mg/片),用玛瑙研将其钵研磨为均匀的细小粉末,称取三片的质量加入一定量的无水甲醇超声处理使芦丁得到充分的溶解,过滤掉不溶物,最后定容到100 mL的容量瓶。在最优条件下,以pH 3.0醋酸盐缓冲溶液为底液,加入适量的待测液和

加入不同浓度的标准液进行DPV测定,检测结果如下表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95.49%,检测结果令人满意。另外,将其检测结果与与高效液相色谱法的检测结果进行比较,经t检验样本点测量值之间无显著性差异( $P=0.07151 > 0.05$ )。

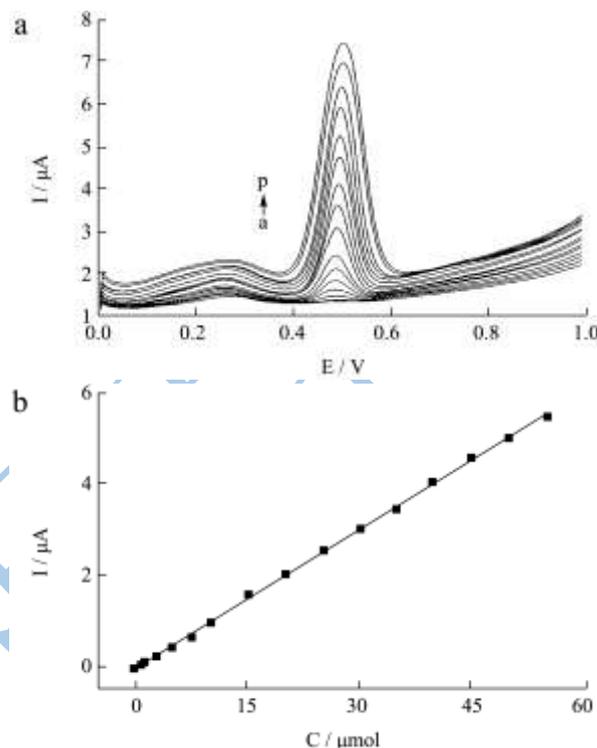


图 7 (a) 不同浓度芦丁在 GR-ILSPE 上的示差脉冲伏安曲线; (b) 线性回归曲线

Fig.7 (a) Differential pulse voltammograms of various concentrations of rutin on GR-ILSPE; (b) Linear regression curve

注:从 a 到 p 浓度依次为 0、0.05、0.1、0.25、0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5  $\mu\text{mol/L}$ 。

表 1 芦丁片样品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

| 标定值<br>(mg/片) | GR-ILSPE   |               |                 |           | 高效液相色谱法       |                 |           |
|---------------|------------|---------------|-----------------|-----------|---------------|-----------------|-----------|
|               | 加标值<br>/mg | 测定值<br>(mg/片) | RSD<br>/(%,n=3) | 回收率<br>/% | 测定值<br>(mg/片) | RSD<br>/(%,n=3) | 回收率<br>/% |
| 20            | -          | 19.42         | 2.5             | 97.10     | 19.88         | 1.94            | 99.40     |
| 20            | 10         | 28.11         | 4.6             | 93.70     | 29.53         | 2.46            | 98.43     |
| 20            | 20         | 38.27         | 3.9             | 95.68     | 39.44         | 2.04            | 98.60     |

### 4 结论

该研究开发一种采用OPFP离子液体和石墨烯纳米材料修饰共同修饰的新型丝网印刷电极GR-ILSPE。

该新型丝网印刷电极结合了丝网印刷电极制作低廉的成本,离子液体在室温下优良的离子导电性、粘性和电化学稳定性,以及石墨烯的大比表面积、高的电子传递和强的催化性能等优点,使该新型丝网印刷电

极具有较高的电子传递速率和抗钝化的能力。在最优检测条件下,其线性相应范围为 $5 \times 10^{-8} \sim 5.5 \times 10^{-6}$  mol/L,检测下限为 $2.5 \times 10^{-8}$  mol/L ( $3\sigma$ )。此修饰电极为电化学方法检测芦丁的含量提供了一种新方法。

### 参考文献

- [1] 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 Yan-Fei, PENG Lian-Xin, DING Ling, et al. Determination of rutin of fagopyrum and its commodities [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(9): 1219-1222
- [2] Chua, Lee Suan. A review on plant-based rutin extraction methods and its pharmacological activities [J]. JOURNAL OF ETHNOPHARM-ACOLOGY, 2013, 150(3): 805-817
- [3] K Ishii, T Furuta, Y 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: 161-168
- [4] Shi Qiang, Sui Luzhi, Lu Yuanqi. Research on flavonoids contents in Fructus sophorae with capillary zone electrophoresis [J]. PAKISTAN JOURNAL OF PHARMA CEUTICAL SCIENCES, 2013, 26(6): 1131-1136
- [5] 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
- [6] 孔令蜜,李梦瑶,彭斌,等.纳米复合物修饰电极电化学生物传感器测芦丁[J].分析实验室,2009,28(2):8-11  
KONG Ling-mi, LIMeng-yao, PENG Bin, et al. Determination of rutin by a nanocomposite modified electrochemical sensor [J]. Chinese J. Anal. Labo., 2009, 28(2): 8-11
- [7] Zhu Xiaohua, Jiao Qifang, Zuo Xiaoxi. An electrochemical sensor based on carbon nano-fragments and beta-cyclodextrin composite modified glassy carbon electrode for the determination of rutin [J]. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 2013, 160(10): H699-H703
- [8] Liansheng Duan, Lijun Yang, Huayu Xiong, et al. Studies on the electrochemistry of rutin and its interaction with bovine serum albumin using a glassy carbon electrode modified with carbon-coated nickel nanoparticles[J]. Microchim Acta, 2013, 180: 355-361
- [9] Yan Wei, Guangfeng Wang, Maoguo Li, et al. Determination of rutin using a CeO<sub>2</sub> nanoparticle-modified electrode [J]. Microchim Acta, 2007, 158: 269-274
- [10] 甄生航,郑军,邹超世等.基于多壁碳纳米管的三电极血乙醇生物传感器的研究[J].分析化学,2010,38(3):389-392  
ZHEN Sheng-Hang, ZHENG Jun, ZOU Chao-Shi, et al. Three electrodes biosensor for alcohol in whole blood based on multi-wall carbon-nanotube [J]. CHINESE JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY, 2010, 38(3): 389-392
- [11] Liu Yifan, Ma Yuling, Xu Qinqin, et al. Supported ionic liquid membrane: preparation, characterization and stability [J]. PROGRESS IN CHEMISTRY, 2013, 25(10): 1795-1804
- [12] Jianfeng Ping, Jian Wu, Yixian Wang, et al. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12: 1738-1741
- [13] Yan Wang, Huayu Xiong, Xiuhua Zhang, et al. Detection of rutin at DNA modified carbon paste electrode based on a mixture of ionic liquid and paraffin oil as a binder [J]. Microchim Acta, 2010, 170: 27-32
- [14] 孙伟,王丹,张媛媛,等.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[J].分析化学,2013,41(5): 709-713  
SUN Wei, WANG Dan, ZHANG Yuan, et al. Electrodeposited graphene and gold nanoparticle modified carbon ionic liquid electrode for sensitive detection of rutin [J]. Chinese J. Anal. Chem., 2013, 41 (5): 709-713
- [15] Meiling Liu, Jianhui Deng, Qiong Chen, et al. Sensitive detection of rutin with novel ferrocene benzyne derivative modified electrodes [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013 (41): 275-281
- [16] Huanshun Yin, Yunlei Zhou, Lin Cui, et al. Sensitive voltammetric determination of rutin in pharmaceuticals, human serum, and traditional Chinese medicines using a glassy carbon electrode coated with graphene nanosheets, chitosan, and a poly (amido amine) dendrimer [J]. Microchimica Acta, 2011, 173: 337-345