

毛细管电泳电化学发光法检测银杏叶中的芦丁

魏若男¹, 陈志远^{1,2}, 耿敬章¹

(1. 陕西理工大学生物科学与工程学院, 陕西汉中 723001)

(2. 陕西理工大学陕西省资源生物重点实验室, 陕西汉中 723001)

摘要:建立了芦丁的毛细管电泳电化学发光(CE-ECL)快速分离检测方法。将芦丁与五种仲胺进行衍生反应得到叔胺类化合物,先进行紫外扫描筛选,再将进行CE-ECL检测。银杏叶样品采用70%乙醇水溶液超声波辅助提取。考察检测电位、检测池缓冲液和运行缓冲液的浓度和pH值、进样电压、分离电压和时间等因素对芦丁分离检测的影响。在最佳实验条件下,芦丁在5min内实现分离。该方法的线性范围为0.002~2 μg/mL,回归方程为 $y=1958.4x+7600.4$,相关系数为0.994,检出限为0.0004 μg/mL。对0.2 μg/mL芦丁标准溶液衍生生物进行7次检测,其迁移时间、峰高和峰面积的RSD分别为1.1%、1.2%和2.0%。此方法应用于银杏叶中芦丁的检测,加标回收率在92%~103%之间。

关键词:毛细管电泳电化学发光(CE-ECL);银杏叶芦丁;衍生法;叔胺类化合物

文章编号:1673-9078(2017)11-257-263

DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.11.037

Determination of Rutin in *Ginkgo* leaf by Capillary Electrophoresis-Electrochemiluminescence

WEI Ruo-nan¹, CHEN Zhi-yuan^{1,2}, GENG Jing-zhang¹

(1.College of Biological Science and Engineering, Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723001, China)

(2.Bio-resources Key Laboratory of Shaanxi Province, Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723001, China)

Abstract: A rapid and efficient separation method was established for the determination of rutin by capillary electrophoresis-electrochemiluminescence (CE-ECL). Tertiary amine compounds, obtained by derivatization reaction of rutin and five secondary amines, were screened by UV, and then detected by CE-ECL. *Ginkgo* leaf samples were extracted with 70% ethanol aqueous solution by ultrasonic-assisted extraction. The influences of detection potential, concentration and pH of separation buffer and running buffer, separation voltage, injection voltage and injection time on the separation and detection of rutin were investigated. Under the optimal conditions, rutin was separated in 5 minutes, and the linear concentration range for rutin was 0.002~2 μg/mL. Besides, the regression equation was $y=1958.4x+7600.4$, with a correlation coefficient of 0.994 and a detection limit of 0.0004 μg/mL (S/N=3). The relative standard deviations (RSD) of migration time, peak height and peak area for seven continuous injections of 0.2 μg/mL rutin were 1.1%, 1.2% and 2.0%, respectively. The proposed method was applied to the determination of the rutin in *Ginkgo* leaf with the recoveries of 92% -103%.

Key words: capillary electrophoresis-electrochemiluminescence (CE-ECL); rutin in *Ginkgo* leaf; derivative; tertiary amine compounds

银杏(*Ginkgo biloba* L.)是银杏科、银杏属落叶乔木,有植物“活化石”之称。据现代药理研究,银杏叶中的活性成分黄酮具有改善记忆力和脑功能、改善心血管和心肌缺血的功效^[1,2]。芦丁(Rutin)属于黄酮类化合物,在银杏叶中的含量很高,有相关研究表明,芦丁具有较强的抗癌活性,对急性脑梗死和新生儿缺

收稿日期:2017-05-09

基金项目:陕西省科技厅农业科技创新与攻关项目(2015NY130);陕西理工大学研究生创新基金项目(SLGYCX1623);陕西理工大学博士后专项项目(SLGBH16-01)

作者简介:魏若男(1991-),女,研究生,主要研究方向为食品生物化学

通讯作者:陈志远(1981-),男,博士,讲师,硕士生导师

氧缺血性脑病等脑病的治疗效果显著且具有较高的安全性^[3-6]。目前,银杏叶中芦丁的分析方法主要有紫外分光光度法^[7]、薄层色谱法(TLC)、荧光法^[8]、循环伏安法(CV)^[9]、毛细管电泳法(CE)^[10,11]、电化学分析法^[12,13]和高效液相色谱法(HPLC)^[14,15]等,其中,紫外分光光度法和薄层色谱法精密度较低,高效液相色谱法操作自动化,重现性好,但是设备复杂,检测时间长,成本高。

毛细管电泳电化学发光技术(CE-ECL)具有高效(分辨率、分析速度和灵敏度)、选择性好、所需样品少、仪器简单小型化、成本低廉和应用范围广泛等特点。联吡啶钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)电化学发光是一种技术

简单、线性范围宽、分析控制性强、灵敏度很高的检测手法,检测中无须添加外来光源和分光系统,可避免散杂光和光源不固定的影响^[16]。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和CE-ECL结合起来,是一种非常具有应用潜能的分析技术。近年来,毛细管电泳电化学发光技术已被广泛应用于胺类药物^[17-22]、氨基酸类^[23]、草酸盐类^[24]、农残^[25,26]和生物碱^[27,28]等物质的研究。这些被分析的物质均含有含氮基团,能和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 发生反应产生较强的发光信号而被分析检测。有研究报道^[29], $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的ECL对胺类物质具有极强的选择性,且胺本身的结构决定了ECL强度。由于伯胺中氨基的第一级电离化所需能量依次大于仲胺和叔胺,故使得ECL发光强度为伯胺<仲胺<叔胺。目前,使用CE-ECL技术分析芦丁的文献尚未见报道,而毛细管电泳电化学(CE-ED)方法的研究报道相对多些^[30]。对于CE-ECL分析技术的发光机制,三丙胺因其较高的发光效率而成为研究最多的一种^[31],且已作为一种共反应物,运用广泛。但是将该方法应用到芦丁的分析中并未取得良好的效果,且未见报道。因此,可根据芦丁的理化性质,通过衍生反应引入含氮基团,将芦丁衍生为叔胺类化合物,采用毛细管电泳电化学发光技术,建立一种高效、快速及准确的分析芦丁的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

MPI-B型多参数化学发光分析系统(西安瑞迈分析仪器有限公司);KQ 5200 DE型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);TGL-20M离心机(湖南赛特湘仪离心机仪器有限公司);ZT-1000A型高度多功能粉碎机(永康市展帆工贸有限公司);EL20实验室PH计(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);Millipore超纯水机(美国,Millipore公司);未涂层的熔融石英毛细管(50 cm×25 μm i.d.);CE及ECL检测采用三电极系统:工作电极是直径500 μm的铂丝电极,参比电极是直径300 μm的Ag/AgCl电极(饱和KCl溶液),辅助电极为直径1 mm的铂电极(西安瑞迈分析仪器有限公司);0.22 μm的尼龙纤维素膜(津隆)。

芦丁标品(HPLC≥98%,上海源叶生物科技有限公司);联吡啶钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.95%,美国Sigma-Aldrich公司);二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二正丁胺、二正戊胺(99.5%,Amethyst Chemicals);其他试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

银杏叶于2016年11月中旬采收于陕西理工大学校园,采收树为3年生银杏雌树,采集30片银杏叶,于45℃烘箱中烘24 h,粉碎,过60目筛,密封保存于自然袋中,置于干燥器中备用。

1.2 溶液的配制

1.2.1 标准品溶液的配制

芦丁标准溶液:准确称量芦丁标准品2.0 mg,先取适量95%乙醇溶解,再定容至100 mL容量瓶中,即可得浓度为0.02 mg/mL的芦丁标准溶液。

1.2.2 样品溶液的制备

称取1.0 g银杏叶干粉于25 mL 70%乙醇水溶液中,利用超声波辅助^[32](提取功率80 W,时间40 min,温度70℃)提取银杏叶中的黄酮芦丁,然后离心(4℃ 4000 r/min) 10 min,收集上清液,并用70%乙醇水溶液定容至25 mL容量瓶,用0.22 μm滤膜过滤,置于4℃冰箱中冷藏备用。

1.3 叔胺衍生方法

选取二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二正丁胺和二正戊胺等五种胺类作为衍生试剂。在2500 μL的醋酸盐缓冲液(0.2 mol/L, pH 4.5)中,加入芦丁80 μL,二甲胺或二乙胺或二正丙胺或二正丁胺或二正戊胺加入250 μL,摇匀后,静置3 min,反应完全,备用。

1.4 毛细管电泳电化学发光检测步骤

选取内径为25 μm×50 cm未涂层溶融石英毛细管。试验前对毛细管进行处理。首次使用毛细管前先用0.1 mol/L NaOH溶液浸泡12 h进行活化,每天试验前需依次用0.1 mol/L NaOH、超纯水压力冲洗10 min,再用分离缓冲液平衡10 min以上。

工作电极为铂丝电极,长期使用2~3个月,当铂丝电极发黑以后,需用金相砂纸打磨后再用粒径0.05 μm的氧化铝粉末在绒布上抛光平整,达到镜面效果,再使用超纯水超声清洗8 min,晾干后使用。参比电极为Ag/AgCl电极,当发现有沉淀时,需要及时更换。利用光学显微镜观察,使工作电极与毛细管出口对齐,并调整两者之间的距离为100 μm。

检测池内为300 μL的检测液(50 mM, pH 7.8 硼酸盐缓冲液, 5 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$),运行缓冲液为硼酸盐缓冲液(50 mM, pH 7.8)。光电倍增管高压设为800 V。所有样品进入毛细管前均需用0.22 μm的尼龙纤维素膜过滤。毛细管进样端插入缓冲液中,进行循环伏安法扫描至发光信号基线稳定后,选择恒电位法进

样检测。记录其 CE-ECL 图谱，以相对峰高定量。

2 结果与讨论

2.1 衍生化反应

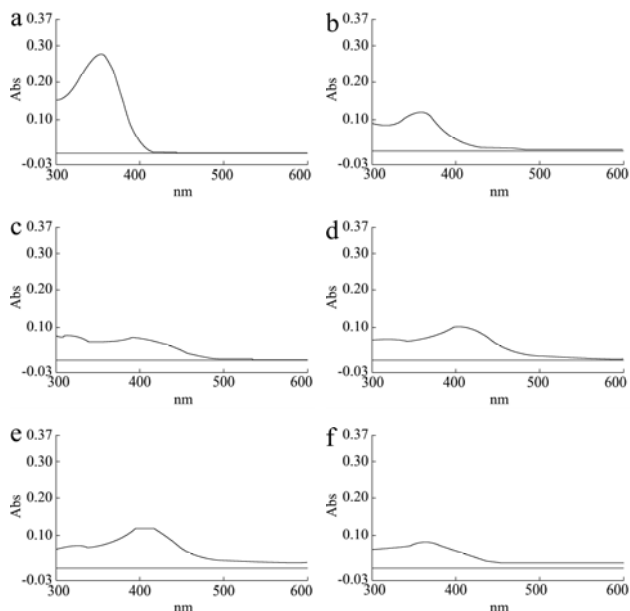


图1 芦丁和胺类衍生反应的紫外光谱扫描

Fig.1 UV scanning spectrum of derivatization reaction of rutin and amine

注：a，芦丁；b，二甲胺和芦丁的衍生物；c，二乙胺和芦丁的衍生物；d，二正丙胺和芦丁的衍生物；e，二正丁胺和芦丁的衍生物；f，二正戊胺和芦丁的衍生物。

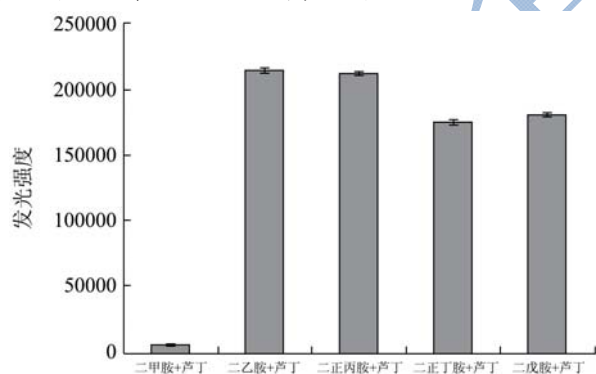


图2 五种仲胺与芦丁的电化学发光强度

Fig.2 Electrochemical luminescence intensity of five secondary amines and rutin

通过五种仲胺与芦丁标品的衍生反应，可明显观察到颜色由浅变深。五种仲胺的紫外光谱扫描均无峰值，衍生物的紫外扫描图谱如图 1，可得芦丁与五种仲胺均发生反应，其中 a 为芦丁标品在波长 354 nm 处出峰；b、f 在同一波长处出峰，但吸光度明显下降，原因是芦丁与二甲胺、二正戊胺反应体系中芦丁过量；c、d、e 中反应物最大吸收波长发生变化，是芦丁与

二乙胺、二正丙胺、二正丁胺反应完全，结构式中碳氧双键打开，能量衰减，跃迁吸收带向长波方向移动，即红移。图 2 为五种仲胺与芦丁衍生后的电化学发光强度，由图可知二乙胺和二正丙胺的 ECL 强度最高。

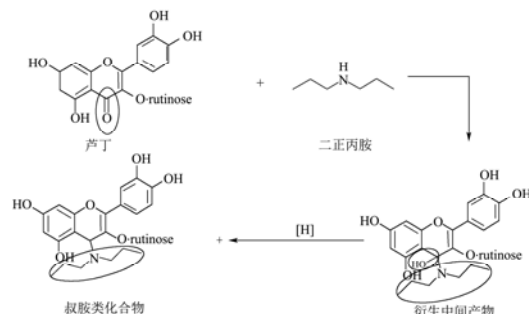


图3 芦丁和二正丙胺的衍生机理

Fig.3 Derivative mechanism of rutin and di-n-propylamine

本研究选择二正丙胺作为衍生试剂，进行芦丁的毛细管电泳电化学发光分析方法建立。其反应机理如图 3，芦丁分子结构中含有一个不饱和碳氧双键，在酸性条件下，能与仲胺发生亲核加成反应，脱水生成叔胺类化合物，同时可知该反应结果单一，无同分异构体，大大提高了检测结果的准确性，其他衍生反应均遵循此机理，不再附图。

毛细管电泳电化学发光参数为：300 μ L 的检测液（50 mM，pH 7.8 硼酸盐缓冲液，5 mM $Ru(bpy)_3^{2+}$ ），运行缓冲液为硼酸盐缓冲液（50 mM，pH 7.8）。光电倍增管高压设为 800 V。检测电位 1.21 V，进样高压 10 kV，分离高压 15 kV，分离时间 10 s。

2.2 检测电位的优化

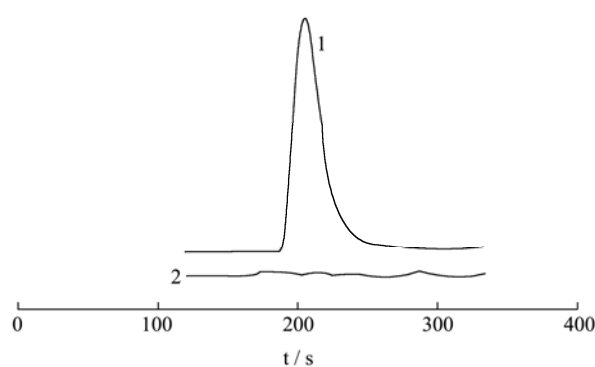


图4 芦丁、二正丙胺与芦丁反应衍生物的毛细管电泳图

Fig.4 Capillary electrophoresis gram of rutin, derivatives reacted by rutin and di-n-propylamine

注：1 表示二正丙胺与芦丁反应衍生物；2 表示芦丁。

通过电化学发光实验对二正丙胺和芦丁衍生生成的叔胺类化合物与 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 作用的电化学发光行为进行研究。分别对含 10 μ g/mL 芦丁、5 mM $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的 50 mM，pH 7.8 的硼酸盐缓冲液和含二正丙胺与芦

丁反应衍生物、5 mM Ru(bpy)₃²⁺的 50 mM, pH 7.8 的硼酸盐缓冲液进行化学发光检测, 记录其电化学发光曲线 (如图 4)。结果表明, 芦丁本身没有发光强度, 而与二正丙胺反应后的芦丁衍生物有较强的发光信号。这是由于芦丁中含有羰基, 会与二正丙胺发生反应生成叔胺类物质, 达到明显的增敏作用, 从而可以利用 CE-ECL 对其进行检测分析。

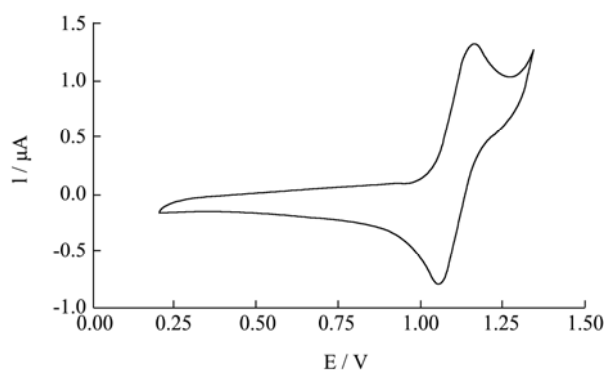


图5 芦丁与二正丙胺反应衍生物的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammograms of derivatives reacted by rutin and di-n-propylamine

检测电位是影响光信号强度的决定性因素之一。试验中采用恒电位法研究测电位对芦丁衍生物电化学发光信号的影响。在 1.05~1.40 V 范围内考察 ECL 强度的变化趋势, 试验条件为 5 mM 的钉联吡啶 (溶于 pH 7.8 硼酸盐缓冲液), 分离电压 15 kV, 运行电压 12 kV, 固定其他参数不变, 以芦丁标准溶液的衍生物进行检测电位的优化。结果表明, 在 1.05 V~1.21 V 之间, ECL 强度随着检测电位的增大而增大, 超过 1.21 V 时, 光强反而减小了, 故将 1.21 V 选作实验最优检测电位。

2.3 检测池缓冲液浓度和 pH 的考察

研究运行缓冲液浓度对 ECL 强度的影响, 在最佳检测电位 1.21 V 下, 其他条件不变, 研究 25 mM~150 mM 硼酸盐缓冲液浓度对 ECL 强度的变化影响。实验表明, 在 5 mM Ru(bpy)₃²⁺, 50 mM 硼酸盐缓冲液下, 芦丁衍生物有满意的发光强度和信噪比。

电化学发光试剂 Ru(bpy)₃²⁺在和样品反应的过程中与脱质子化紧密相关^[33], 所以检测池中硼酸盐缓冲液的 pH 会很大程度上影响 ECL 强度。固定检测池缓冲液的浓度为 50 mM, 在 pH 7.4~9.0 范围内考察了检测池缓冲液 pH 对 ECL 强度的影响。结果表明, pH 7.8 时, 电化学发光强度最大, 故选择 7.8 为最佳 pH 值。

2.4 运行缓冲液浓度和 pH 的优化

控制硼酸盐缓冲液的 pH 为 7.8, 在浓度为 4~24

mM 范围内研究了其对 ECL 强度的影响。实验表明: 当缓冲液的浓度为 8 mM 时, ECL 强度达到最大, 故选择硼酸盐缓冲液的最佳浓度为 8 mM。固定其浓度为 8 mM, 当硼酸盐缓冲液的 pH 在 7.4~7.8 范围内变化时, ECL 强度随 pH 的增大而增大, 在 7.8~9.0 变化时, ECL 强度随 pH 的增大而减小。故选择 pH=7.8, 浓度为 8 mM 的硼酸盐缓冲液。

2.5 分离电压、进样电压和进样时间

分离电压主要影响样品的迁移时间和分离效率。本实验研究了分离高压在 9~19 kV 内对样品迁移时间和分离的影响。综合考虑迁移时间、峰展宽、分离效率、灵敏度、噪音和焦耳热等因素, 确定最佳分离电压为 15 kV。

进样电压和时间决定着样品进样量的大小, 进而影响电化学发光强度和分离效率。芦丁衍生物进样方式采用的是电动进样, 控制进样时间为 10 s, 在 6~16 kV 范围内改变进样电压。实验结果表明, 进样电压在 6~12 kV 时, ECL 强度随着进样电压的增大而增大, 在 12~16 kV 时, ECL 强度反而随着进样电压的增大而减小, 而且峰展宽严重, 柱效降低。所以选择 12 kV 作为最佳进样电压。固定进样电压 12 kV, 考察不同进样时间对 ECL 强度、迁移时间和峰形的影响。实验得知, 随着进样时间的增大, ECL 强度增大, 但迁移时间延长、峰形变宽。所以选择最佳进样时间为 10 s。

2.6 线性范围、检出限和精密度

在最佳检测条件下, 测定系列不同浓度的芦丁标准溶液衍生物, 并绘制标准曲线。芦丁标准溶液衍生物在 0.002~2 μg/mL 浓度范围内与 ECL 强度呈线性关系, 其线性方程为 $y=1958.4x+7600.4$ ($r=0.994$), 检出限 ($S/N=3$) 为 0.0004 μg/mL。

对 0.2 μg/mL 芦丁标准溶液衍生物进行 7 次检测, 得到其迁移时间、峰高、峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别为 1.1%、1.2%和 2.0%, 表明该检测方法的精密度良好。

2.7 样品含量测定及加标回收试验

采用所建立的方法, 测得银杏叶提取物中芦丁含量为 0.049 μg/mL, 样品和标准品的毛细管电泳电化学发光图如图 6 所示, 芦丁衍生物在 5 min 内得以分离。对已知的银杏叶提取物中芦丁含量进行加标回收试验, 采用已建立的方法进行分析, 其平均回收率为 97.4%, RSD 为 3.5%, 结果见表 1。

表 1 银杏叶中芦丁的测定及加标回收率

Table 1 Determination and recoveries of Rutin in the Ginkgo leaf (n=5)

样品含量 $\omega/(\mu\text{g/mL})$	加标量 $\omega/(\mu\text{g/mL})$	测得值 $\omega/(\mu\text{g/mL})$	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
		0.0684	97		
		0.0696	103		
0.049	0.02	0.0686	98	97.4	3.5
		0.0684	97		
		0.0674	92		

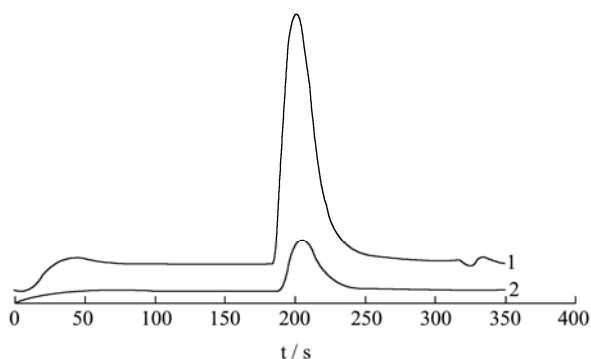


图 6 样品和标准品的 CE-ECL 图谱

Fig.6 CE-ECL electropherograms of rutin standards and sample

注: 1 表示芦丁标准品的衍生物; 2 表示银杏叶样品。

3 结论

由于芦丁结构式不含叔胺基官能团, 因此本工作选择五种胺类作为衍生试剂, 与芦丁进行衍生反应生成含有叔胺基团的化合物, 通过紫外检测得到五种仲胺均有增强 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 发光强度的作用, 其中以二乙胺和二正丙胺增加发光强度的作用最强。本研究选择二正丙胺作为衍生试剂进行方法建立。在 1.21 V 检测电位、5 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, 50 mM (pH 7.8) 检测池缓冲液、8 mM (pH 7.8) 的运行缓冲液、分离电压 15 kV、运行电压 12 kV、运行时间 10 s 的条件下, 建立了芦丁的毛细管电泳电化学发光检测方法, 并用来分析银杏叶中芦丁的含量, 其线性范围宽, 检出限低于高效液相色谱法^[34]。同时还具有快速准确、灵敏度高、操作简单及所需试剂量少等优点。

参考文献

[1] 赵艳荣, 张国斌, 邢飞虹. 银杏黄酮对心肌缺血再灌注损伤大鼠的心肌保护作用及其作用机制研究[J]. 实用心脑血管病杂志, 2016, 24(3): 38-42
ZHAO Yan-rong, ZHANG Guo-bin, BING Fei-hong. Cardioprotective effects of ginkgetin on myocardial ischemia/reperfusion injury in rats and the action mechanism [J]. Practical Journal of Cardiac Cerebral Pneumal and

Vascular Disease, 2016, 24(3): 38-42
[2] 张云莎, 杨琳, 庞赓. 银杏内酯和银杏黄酮干预 β -淀粉样蛋白跨血脑屏障低氧模型转运的体外研究[J]. 广东医学, 2016, 37(16): 2389-2392
ZHANG Yun-sha, YANG Lin, PANG Geng. Effects of glingolide and flavone on amyloid β -protein transcytosis across the blood-brain barrier in hypoxic condition [J]. Guangdong Medical Journal, 2016, 37(16): 2389-2392
[3] 唐榕, 桑纳, 向帆, 等. 曲克芦丁脑蛋白水解物治疗急性脑梗死的系统评价[J]. 世界临床药物, 2017, 28(1): 28-35
TANG Rong, SANG Na, XIANG Fan, et al. Efficacy of troxerutin and cerebroprotein hydrolysate injection on acute cerebral infarction [J]. World Clinical Drugs, 2017, 28(1): 28-35
[4] 黄向东, 王丹, 符振立. 曲克芦丁脑蛋白水解物和脑苷肌肽治疗新生儿缺氧缺血性脑病的疗效比较[J]. 现代药物与临床, 2016, 31(2): 195-198
HUANG Xiang-dong, WANG Dan, FU Zhen-li. Comparison on clinical efficacy between troxerutin and cerebrprotein hydrolysate and cattle encephalon glycoside and ignotin in treatment of neonatal hypoxic ischemic encephalopathy [J]. Drubs & Clinic, 2016, 31(2): 195-19
[5] 张银娟, 曾成鸣. 芦丁对 β 淀粉样纤维化及细胞毒性的抑制作用[J]. 西北药学杂志, 2017, 32(1): 65-68
ZHANG Yin-juan, ZENG Cheng-ming. Inhibitory effect of rutin on amyloidogenesis of amyloic- β peptide and cytotoxicity [J]. Northwest Pharmaceutical Journal, 2017, 32(1): 65-68
[6] Stackman W, Eckentein F, Frei B, et al. Prevention of age-related spatial memory deficits in a transgenic mouse model of Alzheimer's disease by chronic *Ginkgo biloba* treatment [J]. Exp. Nenrol., 2003, 184: 510-520
[7] 张正海, 李玉环, 李爱民. 紫外分光光度法测定槭叶草中总黄酮的含量[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(5): 2630-2631
ZHANG Zheng-hai, LI Yu-huan, LI Ai-min. Determination of total flavonoids in *Mukdeuia rossii* (Oliv.)Koidz. by spectrophotometry [J]. Journal of Anhui Agri. Sci., 2012,

- 40(5): 2630-2631
- [8] 余琳,吴晓桦.槲皮素-镓(III)-十二烷基磺酸钠荧光体系及其在测定中药槐米、银杏叶、陈皮中黄酮的应用[J].理化检验:化学分册,2007,43(8):632-634
YU Lin, WU Xiao-hua. Fluorescence reaction system of quercetin, gallium(III) and sodium lauryl sulfonate and its application to the determination of flavones in sophorin, folium *Ginkgo biloba* and dried tangerine [J]. PTCA (PART B: CHEM.ANAL.), 2007, 43(8): 632-634
- [9] 董红博,崔桂花,赵文秀.循环伏安法测定银杏叶中芦丁的含量[J].中国当代医药,2015,22(32):12-14
DONG Hong-bo, CUI Gui-hua, ZHAO Wen-xiu. Determination of rutin content in ginkgo leaves by cyclic voltammetry [J]. China Modern Medicine, 2015, 22(32): 12-14
- [10] 马晓丽,常军民,李毓斌,等.毛细管电泳法测定天山花楸中的黄酮类化合物[J].中成药,2011,33(3):534-536
MA Xiao-li, CHANG Jun-min, LI Yu-bin, et al. Determination of flavonoids in *Sorbus tianschanicaruper* by capillary electrophoresis [J]. Chinese Patent Medicine, 2011, 33(3): 534-536
- [11] 李向军,张裕平,袁倬斌.毛细管电泳法分离测定芦丁、槲皮素和连翘苷[J].分析实验室,2003,22(2):39-41
LI Xiang-jun, ZHANG Yu-ping, YUAN Zhuo-bin. Separation and determination of rutin, quercetin and forsythin in the traditional Chinese herbs by capillary electrophoresis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003, 22(2): 39-41
- [12] 邵承斌,吴四维,田龙,等.极谱催化波法测定中草药中的芦丁[J].分析实验室,2006,25(11):103-105
SHAO Cheng-bin, WU Si-wei, TIAN Long, et al. Determination of rutin in Chinese herb medicines by its polarographic catalytic wave [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(11): 103-105
- [13] 徐青,王荣,叶文博,等.氨基乙硫醇修饰金电极直接测定芦丁含量的研究[J].分析化学,2006,34(7):971-974
XU Qing, WANG Rong, YE Wen-bo, et al. Direct determination of rutin with an electrode modified by 2-aminoethanethiol self assembled monolayer [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(7): 971-974
- [14] 陈桂红,钟锐生,黄青松.高效液相色谱法测定银杏叶分散片中总黄酮醇苷含量[J].医药导报,2008,27(7):849-850
CHEN Gui-hong, ZHONG Rui-sheng, HUANG Qing-song. Determination of total flavonol glycosides in ginkgo dispersible tablets by HPLC [J]. Medical Herald, 2008, 27(7): 849-850
- [15] 周欣,李章万,张雪琴,等.银杏叶片剂中银杏黄酮 HPLC 指纹图谱研究[J].中国药学杂志,2005,40(2):93-95
ZHOU Xin, LI Zhang-wan, ZHANG Xue-qin, et al. Study on HPLC fingerprint of flavonoids in *Ginkgo biloba* tablets [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Sciences, 2005, 40(2): 93-95
- [16] 李海娟,韩双,胡连哲,等.联吡啶钌电化学发光研究进展[J].分析化学,2009,37(11):1557-1565
LI Hai-juan, HAN Shuang, HU Lian-zhe, et al. Research progress on electrochemiluminescence of bipyridine ruthenium [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(11): 1557-1565
- [17] D An, Z Chen, J Zheng, et al. Determination of biogenic amines in oysters by capillary electrophoresis coupled with electrochemiluminescence [J]. Food Chemistry, 2015, 168: 1-6
- [18] Q Xiang, X Yang, Y Gao. Determination of plasma protein binding by microdialysis coupled with online capillary electrophoresis electrochemiluminescence [J]. International Conference on Advances in Energy, 2015, 844-847
- [19] S Sun, Y Wei, C Long, et al. Capillary electrophoresis with end-column electrochemiluminescence for ultrasensitive determination of urapidil hydrochloride in rat plasma and its application [J]. Journal of Chromatography B Analytical Technol., 2015, 1006: 146
- [20] M Zuo, J Gao, X Zhang, et al. Capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection for the simultaneous determination of *Cisatracurium besylate* and its degradation products [J]. Journal of Separation Science, 2015, 38(13): 2332-2339
- [21] 李享,王玮,檀笑昕,等.毛细管电泳化学发光法测定人血清中的万古霉素和去甲万古霉素[J].分析实验室,2017, 36(2): 138-142
LI Xiang, WANG Wei, TAN Xiao-xin, et al. Determination of vancomycin and vancomycin in human serum by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(2): 138-142
- [22] 代婷婷,林华萍,段婕.毛细管区带电泳化学发光法测定食品中残留的磺胺类药物[J].分析化学,2016,44(5):747-753
DAI Ting-ting, LIN Hua-ping, DUAN Jie. Determination of sulfonamides residues in foods by capillary zone electrophoresis with chemiluminescence detection [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(5):

- 747-753
- [23] J Shen. Evaluation of uncertainty in detection of L-hydroxyproline in fish sauce by capillary electrophoresis electrochemiluminescence [J]. Chinese Fishery Quality & Standards, 2016, 6(40): 31-36
- [24] 杨洋,孙雪梅,李传龙.毛细管电泳电化学发光检测香草扁桃酸和高香草酸[J].河北大学学报,2016,36(3):257-263
YANG Yang, SUN Xue-mei, LI Chuan-long. Determination of vanilla mandelic acid and homovanillic acid based on capillary electrophoresis combined with electrochemiluminescence detection [J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2016, 36(3): 257-263
- [25] Y Hu. Simultaneous determination of phenylurea herbicides in yam by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection [J]. Journal of Chromatography B Analytical Technol., 2015, 986-987: 143-148
- [26] 杨伟群,李玉杰,周敏.毛细管电泳电致化学发光法测定牛奶样中的土霉素残留量[J].分析试验室,2010,29(11):57
YANG Wei-qun, LI Yu-jie, ZHOU Min. Determination of oxytetracycline residues in milk samples by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(11): 57
- [27] H Guo, X Wu, A Wang, et al. Separation and detection of tropane alkaloids in *Anisodus tanguticus* by capillary electrophoresis-electrochemiluminescence [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(11): 8922-8927
- [28] QU Zhongkai, G Deng, S Wang, et al. Separation and determination of rhodamine b in chili power by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection [J]. Food Science, 2015, 36(4): 217-220
- [29] Noffsinger J B, Danielson N D. Generation of Chemiluminescence upon Reaction of Aliphatic Amines with Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(III) [J]. Anal. Chem., 1987, 59: 865-868
- [30] 刘冬菊.黄酮类化合物高灵敏电化学检测方法的研究[D].济南:山东师范大学,2015
LIU Dong-ju. Study on highly sensitive electrochemical detection methods for flavonoids [D]. Jinan: Shandong Normal University, 2015
- [31] Wujian Miao. Electrogenated Chemiluminescence and Its Biorelated Applications [J]. Chem., 2008, 108(7): 2506-2553
- [32] 房磊.超声波复制提取银杏叶黄酮及体外抗运动氧化作用研究[J].食品研究与开发,2016,9(17):153-157
FANG Lei. Study on ultrasonic extraction of Flavonoids from *Ginkgo biloba* leaves and its antioxidant activity in vitro [J]. Food Research and Development, 2016, 9(17): 153-157
- [33] Lianzhe Hu, Guobao Xu. Applications and trends in electrochemiluminescence [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(8): 3275-3304
- [34] 汤道权,张尊建,高媛媛,等.固相萃取-高效液相色谱法测定银杏叶提取物中芦丁、槲皮素、山奈酚和异鼠李素[J].中草药,2009,40(1):56-60
TANG Dao-quan, ZHANG Zun-jian, GAO Yuan-yuan, et al. Determination of *Ginkgo biloba* extract rutin, quercetin, kaempferol and isorhamnetin in solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. Chinese Herbal Medicine, 2009, 40(1): 56-60