

XC-72/GCE 修饰电极测定芹菜总黄酮的含量

曹宏梅, 薛梦蝶, 刘荣兰, 舒适, 李玲, 兰月娇, 刘宇博, 廉国乾, 袁园, 赖红伟

(吉林医药学院药学院, 吉林吉林 132013)

摘要: 采用简单的滴涂法制备 XC-72 导电碳黑修饰玻碳电极 (XC-72/GCE), 研究芦丁和芹菜总黄酮在该修饰电极上的电化学反应及其测定方法。应用循环伏安法 (CV) 优化了电化学反应条件, 包括富集时间、扫速和缓冲溶液的 pH 值; 在最佳实验条件下, 应用差分脉冲伏安法 (DPV) 建立了芦丁标准工作曲线并将其用于芹菜总黄酮含量的测定。实验结果表明, XC-72/GCE 电极对芦丁的氧化具有良好的电催化活性, 其氧化反应为单电子单质子过程; 电子传递系数为 0.51。芦丁的 DPV 氧化峰电流 (I_p) 与其浓度在 $4.1 \times 10^{-8} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 相关系数 $r=0.9985$, 检出限 ($S/N=3$) 为 4.1×10^{-14} mol/L。该修饰电极具有制备简单, 响应快、重复性、稳定性好、抗干扰能力强等优点, 可作为一种高灵敏度的电化学传感器应用于芹菜总黄酮含量的测定。此外, 本研究还可为其他蔬菜总黄酮含量检测提供参考。

关键词: XC-72/GCE 修饰电极; 芹菜; 总黄酮; 循环伏安法(CV); 差分脉冲伏安法(DPV)

文章编号: 1673-9078(2018)06-224-229

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.6.031

Determination of Total Flavonoids in Celery by XC-72/GCE

CAO Hong-mei, XUE Meng-die, LIU Rong-lan, SHU Shi, LI Ling, LAN Yue-jiao, LIU Yu-bo, LIAN Guo-qian, YUAN Yuan, LAI Hong-wei

(School of Pharmaceutical Science, Jilin Medical College, Jilin 132013, China)

Abstract: A glassy carbon electrode modified with XC-72 conductive carbon black was prepared by a simple drop coating method to study the electrochemical behavior and determination of rutin and total flavonoids in celery. Cyclic voltammetry (CV) was used to optimize the electrochemical reaction conditions, including accumulation time, scan rate and pH of the buffer solution. Under the optimal conditions, the standard curve of rutin was established using differential pulse voltammetry (DPV) method for the determination of total flavonoids in celery. The results showed that the XC-72/GCE electrode had good electrocatalytic activity for the oxidation of rutin, and the electrode reaction was a process of one-electron and one-proton transfer with a electron transfer coefficient (α) 0.51. The DPV oxidation peak current (I_p) of rutin had a good linear relationship with its concentration in the range of $4.1 \times 10^{-8} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ mol/L with a correlation coefficient of 0.9985 and a detection limit of 4.1×10^{-14} mol/L ($S/N=3$). The modified electrode had the advantages of simple preparation, fast response, repeatability, good stability and strong anti-interference capability, which could be used as a high sensitive electrochemical sensor for the determination of total flavonoids in celery. In addition, this research can also provide reference for the determination of total flavonoids in other vegetables.

Key words: XC-72 modified glassy carbon electrodes (XC-72/GCE); celery; total flavonoids; cyclic voltammetry (CV); differential pulse voltammetry (DPV)

总黄酮 (total flavonoids) 是一类具有 2-苯基色原酮 (2-phenyl-chromones) 结构的植物次级代谢产物, 其在蔬菜中 (尤其是绿叶蔬菜) 含量丰富, 因具有较

收稿日期: 2018-02-01

基金项目: 吉林省大学生创新创业训练计划项目 (2016B316、201743); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201613706017、201715); 吉林省中医药科技项目 (2017102); 吉林省卫生计生科技能力提升计划项目 (20160054、201720034); 吉林市青年科技工作者创新创业大赛获奖项目 (201750252)

作者简介: 曹宏梅 (1978-), 女, 高级实验师, 研究方向: 高分子、电化学和化学振荡

通讯作者: 赖红伟 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 储能材料、电化学和化学振荡

高的药用价值和生产价值而受到国内外研究者的重点关注^[1,2]。研究表明, 总黄酮抗氧化活性的强弱与其含量的高低具有较高的相关性^[3-6]。因此, 总黄酮含量的快速检测成为热点研究课题^[7-9]。

在众多的绿叶蔬菜中, 芹菜 (celery) 是一种公认的降压食品, 这与其富含的总黄酮密切相关^[10]。芹菜总黄酮含量的测定目前主要以光度法和色谱法为主^[10-13]。如, 赵刚等采用 $\text{NaNO}_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH}$ 法测定了芹菜中总黄酮的含量^[10]; 韩丽等采用 HPLC 法同时测定了新疆维药芹菜根提取物中 3 种黄酮类成分的含量^[11]; 李琨等采用高效液相色谱法研究了不同芹菜品种中黄酮的含量和分布^[12]; 何书美等采用红外光谱

法测定了芹菜叶提取物中总黄酮的含量^[13]。虽然芹菜总黄酮含量的测定取得了较大的研究进展,但以上方法仍存在着许多难以克服的弊端,为此亟待发展出一种低成本、耗时短和易操作的新方法来高灵敏地测定芹菜总黄酮。

近年来,电化学方法由于具有设备简单、快速、灵敏度高优点而在化学分析中得到广泛应用,因而备受分析工作者的关注。与裸电极相比,诸多碳纳米材料(如单/多碳纳米管、(氧化)石墨烯、介孔碳等)修饰电极具有更好的选择性和更高的灵敏度,被成功用于多种黄酮类化合物的检测分析。如芦丁^[14]、槲皮素^[15]、木犀草素^[16,17]、 $\alpha(\gamma)$ -山竹黄酮^[18]、灯盏花素^[19]、金银花总黄酮^[20]和毛蕊异黄酮^[21]等。目前,有关XC-72 导电碳黑在电分析检测中的应用鲜有报道,尤其是在天然产物分析检测领域。因此,本文制备了XC-72 导电碳黑修饰玻碳电极(XC-72/GCE),应用循环伏安法和微分脉冲伏安法研究了芦丁在该修饰电极的电化学行为,成功实现了对芹菜总黄酮的快速检测。

1 材料与方法

1.1 原料

新鲜整株芹菜购于吉林市多客源超市,由吉林医药学院药学院赖红伟副教授鉴定为伞形科植物旱芹(*Apium graveolens var. dulcedc*)的全草。

芦丁标准品,上海源叶生物科技有限公司,批号153-18-4,纯度 $\geq 95\%$ 。

水为二次蒸馏水,其余试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

T6 新世纪型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;R-205 型旋转蒸发器,上海申顺生物科技有限公司;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市英峪予华仪器厂;FA1104N 型电子分析天平,上海精密科学仪器有限公司;KDM 型控温加热套,鄞城华鲁电热仪器有限公司;索氏提取器,建湖县康达玻璃仪器有限公司;法国 Bio-Logic VMP3 多通道电化学工作站,大连华洋分析仪器有限公司;CHI104 型 3 mm 直径玻碳盘电极、CHI150 型饱和甘汞电极、CHI115 型铂丝对电极,上海辰华仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 芹菜总黄酮的提取

提取芹菜总黄酮的方法及详细步骤见我们之前的工作^[22]。

1.3.2 芹菜总黄酮含量的电化学测定

1.3.2.1 玻碳电极预处理

将纯玻碳电极依次用 1.0, 0.3 和 0.05 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末抛光,用去离子水和乙醇交替超声清洗 3 次,然后用氮气吹干,备用。

1.3.2.2 XC-72/GCE 修饰电极的制备

精确称量 2 mg XC-72 导电碳黑,用 1 mL 80Vol% 乙醇水溶液在超声条件下分散 30 min,使 XC-72 导电碳黑在溶液中形成黑色悬浮液。然后用微量进样器吸取 10 μL 上述黑色悬浮液小心滴涂在玻碳电极表面,在空气中自然晾干备用即得修饰电极。

1.3.2.3 电化学测试

采用三电极体系,其中,XC-72/GCE 电极为工作电极(working electrode, WE),铂丝电极为对电极(counter electrode, CE),饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)为参比电极(reference electrode, RE),室温下以不同 pH 值磷酸盐缓冲液(phosphate buffer solution, PBS)为底液进行循环伏安(CV)或差分脉冲伏安(DPV)扫描。

为了作比较,本文中同时采用硝酸铝显色法测定了芹菜中总黄酮的含量。

1.3.3 数据统计分析

本文中涉及的数据统计分析均采用 Origin Pro 8.5 软件来完成,所有样品进行 3 次重复,结果以平均值表示。

2 结果与讨论

2.1 电化学反应条件的优化

2.1.1 富集时间的影响

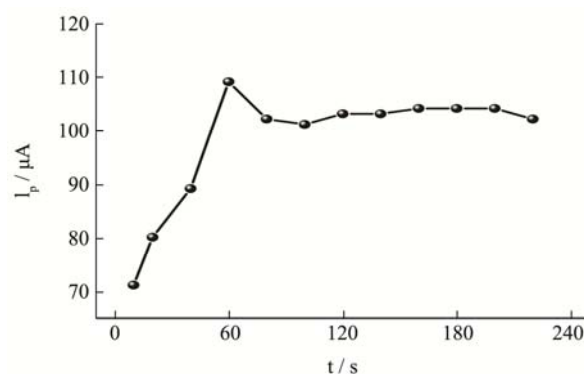


图1 富集时间对芦丁氧化峰电流的影响

Fig.1 Effects of accumulation time on the oxidation peak current of 8.2×10^{-4} mol/L of rutin at XC-72/GCE electrode

Note: scan rate: 100 mV/s, PBS (pH=2.0).

采用循环伏安法探究了富集时间对 8.2×10^{-4} mol/L 芦丁标准溶液氧化峰电流的影响。如图 1 所示,

在开路条件下,随着富集时间的增加,芦丁在XC-72/GCE修饰电极上的氧化峰电流随之增大。当富集时间达到60 s时,其氧化峰电流达到最大值,其相对标准偏差(RSD)为0.60%;继续延长富集时间,芦丁的氧化峰电流反而下降,这表明芦丁在经过60 s富集后在电极表面达到饱和。因此选择开路富集1 min作为最佳的富集时间对芦丁及芹菜总黄酮含量进行测定。

2.1.2 扫速的影响

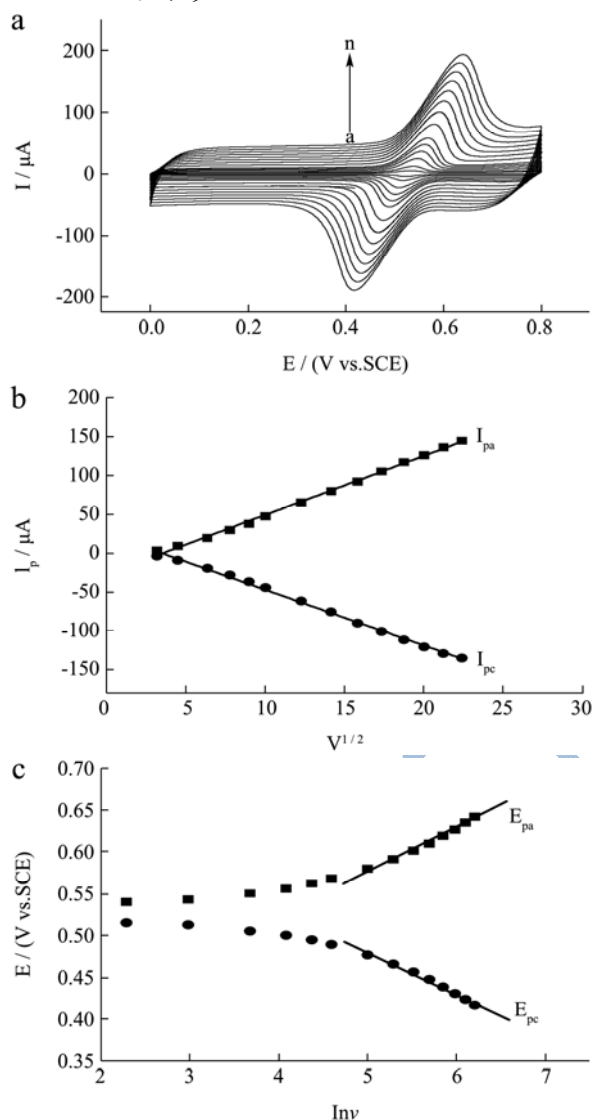


图2 扫速对芦丁氧化还原峰电流及电位的影响

Fig.2 Effects of scan rate (v) on the redox current/potential at 8.2×10^{-4} mol/L of rutin

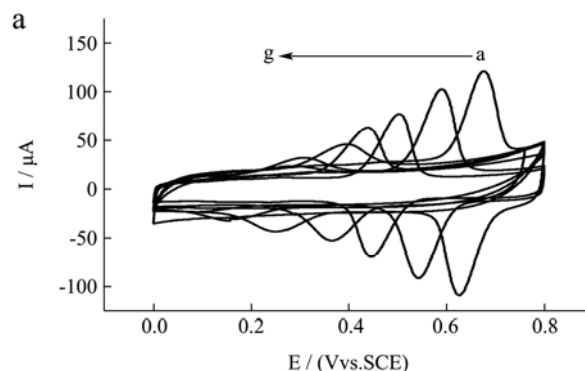
Note: a. CV curves on GCE at different scan rates, b. Linear relationship between redox peak current (I_p) and $v^{1/2}$, c. Linear relationship between redox peak potentials (E_p) and $\ln v$. scan rate (a→n): 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 mV/s; PBS (pH=2.0).

在pH值为2.0的条件下,采用循环伏安法探究了扫速对芦丁标准溶液(8.2×10^{-4} mol/L)氧化还原峰电流及电位的影响。由图2a可知,随着扫速逐渐增加,芦丁氧化/还原峰电流随着扫速的增大而增大,与扫速(v)呈现良好的线性关系(图2b),线性回归方程为: $I_{pa}(\mu A) = 7.62 v^{1/2} (mV/s) - 26.6 (R^2 = 0.9988)$ 和 $I_{pc}(\mu A) = -7.20 v^{1/2} (mV/s) + 25.2 (R^2 = 0.9967)$,表明芦丁在XC-72/GCE修饰电极上的电化学反应属于扩散控制。芦丁的式量电位 E_f (≈ 0.53 V)基本不随扫速变化,而 ΔE_p 随着扫速的增加而增大,表明芦丁在XC-72/GCE修饰电极上发生的氧化还原反应为一准可逆过程。由图2c可知,在较高的扫速下芦丁的氧化/还原峰电位(E_p)与扫速(v)成对数关系,线性回归方程为: $E_{pa}(V) = 5.2 \times 10^{-2} \ln v + 0.316 (R^2 = 0.9878)$ 和 $E_{pc}(V) = -5.0 \times 10^{-2} \ln v + 0.730 (R^2 = 0.9880)$ 。根据Laviron方程可计算出电子转移数(n)约为1,电子传递系数(α)约为0.51,表明芦丁在XC-72/GCE修饰电极上的电化学反应是单电子过程。

2.1.3 pH值的影响

采用循环伏安法进一步探究了XC-72/GCE修饰电极在不同pH值下对芦丁标准溶液(8.2×10^{-4} mol/L)的影响。

从图3a中可知,PBS缓冲溶液的pH值对芦丁的氧化还原峰电位和峰电流均有较大影响,这表明芦丁的电化学反应过程有质子参与。随着pH值的增加,氧化/还原峰电位负向移动并呈良好的线性关系(图3b),线性回归方程为 $E_{pa}(V) = -6.9 \times 10^{-2} pH + 0.798 (R^2 = 0.9907)$ 和 $E_{pc}(V) = 9.1 \times 10^{-2} pH - 0.810 (R^2 = 0.9962)$ 。从图3c可知,芦丁氧化/还原峰电流随pH值增大而减小,这说明 H^+ 参与了化学反应。随着pH值升高,氧化/还原峰电流负向移动,线性回归方程为 $I_{pa}(\mu A) = -1.7 pH + 133 (R^2 = 0.9944)$ 和 $I_{pc}(\mu A) = 1.5 pH - 121 (R^2 = 0.9915)$ 。当缓冲液的pH值为2.0时,测定芦丁的氧化/还原峰电流达到最大,因此选择pH值为2.0的PBS缓冲液作为底液。



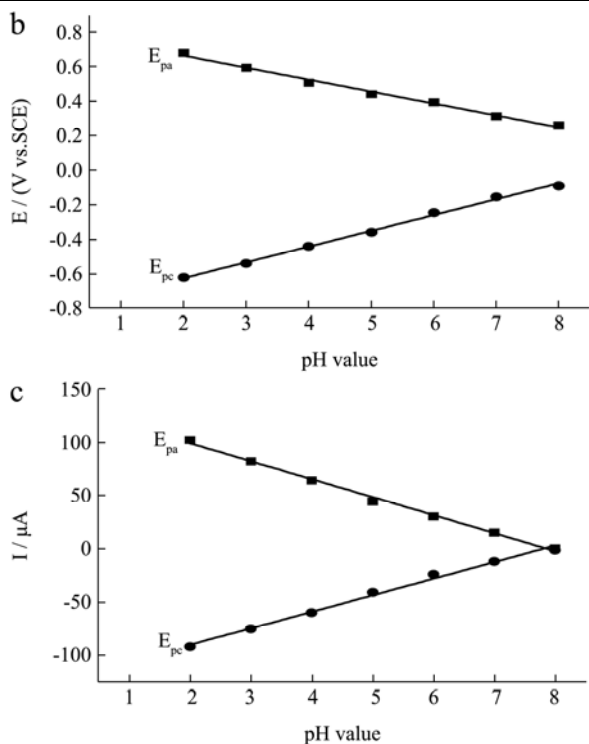


图3 pH值对芦丁氧化还原峰电位及电流的影响

Fig.3 Effects of pH value on the redox potential/current at 8.2×10^{-4} mol/L of rutin

Note: a. CV curves on GCE at different pH value, b. Linear relationship between redox peak potentials (E_p) and pH value, c. Linear relationship between redox peak current (I_p) and pH value. pH value (a→g): 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0; scan rate: 100 mV/s.

2.2 差分脉冲伏安法测定芹菜总黄酮的含量

表1 芹菜总黄酮的检测结果和回收率

Table 1 Determination results and recovery of total flavonoids in celery

样品	标定值/(mol/L)	加标值/(mol/L)	期待值/(mol/L)	测得值/(mol/L)	RSD(% , n=3)	回收率/%
1	-	-	-	8.81×10^{-6}	2.87	-
2	8.81×10^{-6}	4.10×10^{-6}	1.29×10^{-5}	1.28×10^{-5}	2.38	99.2
3	8.81×10^{-6}	8.20×10^{-6}	1.70×10^{-5}	1.66×10^{-5}	1.52	97.6
4	8.81×10^{-6}	1.02×10^{-5}	1.90×10^{-5}	1.92×10^{-5}	1.09	100.5

2.2.3 重复性、稳定性实验

采用 10 支 XC-72/GCE 修饰电极对芦丁 (8.2×10^{-4} mol/L) 标准溶液测定 10 次, DPV 峰电流相对标准偏差 (RSD) 为 2.35%, 表明修饰电极具有良好的重复性。将该修饰电极于 4 °C 的冰箱中放置 4 d, 测定同一浓度的芦丁标准溶液, 其 DPV 峰电流保持在 97.3% 以上, 表明 XC-72/GCE 修饰电极具有较好的稳定性。

2.2.4 干扰实验

在最佳测定条件下, 采用 DPV 法对 8.2×10^{-4} mol/L 的芦丁及芹菜总黄酮进行干扰实验, 500 倍的 Ag^+ 、

2.2.1 芦丁标准曲线的建立

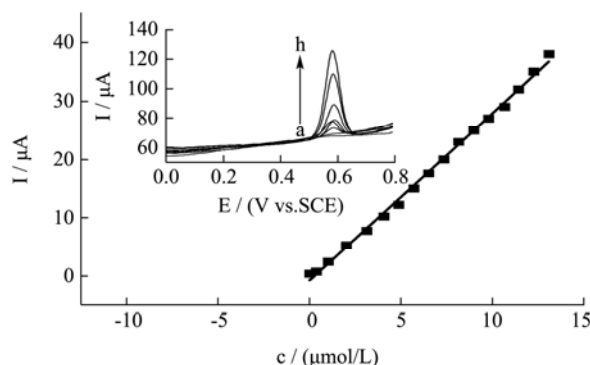


图4 不同浓度芦丁在 XC-72/GCE 修饰电极上的响应

Fig.4 Response of various concentrations of rutin on XC-72/GCE

Note: DPV curves of different concentrations of rutin.

采用 DPV 法对一系列不同浓度的芦丁标准溶液进行测量。在最优测定条件下, 测得芦丁氧化峰电流与其浓度在 $4.1 \times 10^{-8} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系 (图 4), 线性回归方程为: $I_p(\mu A) = 2.87c(\mu mol/L) - 0.934$ ($n=17, R^2=0.9971$), 检出限 ($S/N=3$) 为 4×10^{-14} mol/L。

2.2.2 芹菜总黄酮含量的电化学测定

将 XC-72/GCE 修饰电极用于芹菜总黄酮的含量测定, 以标准曲线法进行测定。用加标法进行回收率实验, 回收率在 97.6%~100.5% 之间。

为了比较, 同样采用紫外-可见分光光度法测定了总黄酮含量。电化学法所测结果相当于 UV-Vis 法的 95.1%, 这表明该法是一种新的测定芹菜总黄酮含量的有效方法。

Fe^{3+} 、 Br^- 、 Na^+ 、 $H_2PO_4^-$ 、 K^+ 、 Mn^{2+} 、 Cl^- 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和柠檬酸对测定不干扰。50 倍的麦芽糖、维生素 C、维生素 B₁、十六烷基三甲基溴化铵、L-半胱氨酸、DL-丙氨酸、苯甲酸、蔗糖、葡萄糖和巴比妥干扰芦丁及芹菜总黄酮的测定。

3 结论

本文以廉价的 XC-72 导电炭黑为电极修饰材料, 采用简单的滴涂法在纯玻碳电极上成功制备了 XC-72/GCE 修饰电极。以芦丁纯品为对照品, 分别采

用循环伏安法和差分脉冲伏安法研究了芦丁及芹菜总黄酮在该修饰电极上的电化学反应。实验表明, XC-72/GCE 修饰电极对芦丁有明显的电催化氧化作用, 其氧化反应为单电子单质子过程。在最佳测定条件下, 芦丁的 DPV 氧化峰电流与浓度在 $4.1 \times 10^{-8} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内呈良好线性, 其线性回归方程为 $I_p(\mu A) = 2.87 c (\mu mol/L) - 0.93$ ($R^2 = 0.9971$), 检出限为 4.1×10^{-14} mol/L; 电子传递系数为 0.51。该修饰电极具有制备简单, 响应迅速、重复性及稳定性好、抗干扰能力强等优点, 可用于芹菜总黄酮含量的电化学测定, 结果令人满意。此外, 本文中所以建立的高灵敏电化学新方法对其他蔬菜总黄酮含量的测定具有重要的参考价值。

参考文献

- [1] 刘一杰, 薛永常. 植物黄酮类化合物的研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2016, 36(9): 81-86
LIU Yi-jie, XUE Yong-chang. The research progress of flavonoids in plants [J]. China Biotechnology, 2016, 36(9): 81-86
- [2] 华晓雨, 陶爽, 孙盛楠, 等. 植物次生代谢产物-酚类化合物的研究进展[J]. 生物技术通报, 2017, 33(12): 22-29
HUA Xiao-yu, TAO Shuang, SUN Sheng-nan, et al. Research progress on phenolic compounds of plant secondary metabolites [J]. Biotechnology Bulletin, 2017, 33(12): 22-29
- [3] 付晶晶, 肖海芳, 宋元达. 金银花等 6 种植物提取物总黄酮含量与抗氧化性相关性研究[J]. 食品与机械, 2017, 33(6): 159-163
FU Jing-jing, XIAO Hai-fang, SONG Yuan-da. A comparative study of contents of total flavonoids and their antioxidant activities in six plants [J]. Food and Machinery, 2017, 33(6): 159-163
- [4] 周婧, 李钢, 徐静. 红海榄不同部位总酚和总黄酮含量分析及抗氧化活性研究[J]. 食品科技, 2017, 42(6): 220-224
ZHOU Jing, LI Gang, XU Jing. Contents analysis antioxidant activities of total phenolics and flavonoid from different parts of rhizophora stylosa [J]. Food Science and Technology, 2017, 42(6): 220-224
- [5] 陈建国, 梁寒峭, 李金霞, 等. 诺尼果汁总酚、总黄酮含量与抗氧化相关性分析[J]. 食品工业, 2015, 36(8): 167-170
CHEN Jian-guo, LIANG Han-qiao, LI Jin-xia, et al. Correlation between the total phenols and total flavonoids contents and antioxidant activities of noni juice [J]. The Food Industry, 2015, 36(8): 167-170
- [6] 黄琴, 沈杨霞, 张成静, 等. 铁皮石斛多酚和黄酮含量及与抗氧化活性的相关性[J]. 应用与环境生物学报, 2014, 20(3): 438-442
HUANG Qin, SHEN Yang-xia, ZHANG Cheng-jing, et al. Correlation of the antioxidant property with the total phenolic content and total flavonoids of different dendrobium officinale extracts [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2014, 20(3): 438-442
- [7] 赵宇明. 葛根饮料总黄酮含量的快速测定[J]. 食品工业, 2017, 38(3): 296-299
ZHAO Yu-ming. Rapid detection of total flavonoids in pueraria beverage [J]. The Food Industry, 2017, 38(3): 296-299
- [8] 李运, 张霁, 徐福荣, 等. 红外光谱结合化学计量学对三七总黄酮含量的快速预测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 70-74
LI Yun, ZHANG Ji, XU Fu-rong, et al. Rapid prediction study of total flavonoids content in panax notoginseng using infrared spectroscopy combined with chemometrics [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(1): 70-74
- [9] 胡小莉, 白雁, 雷敬卫, 等. NIRS 快速测定不同产地野菊花中总黄酮含量[J]. 药物分析杂志, 2016, 36(3): 547-553
HU Xiao-li, BAI Yan, LEI Jing-wei, et al. Rapid determination of total flavonoids in chrysanthemum of different habitats by NIRS [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2016, 36(3): 547-553
- [10] 赵刚, 顾佳丽, 励建荣. Plackett-Burman 设计及响应面法优化芹菜中总黄酮的超声提取工艺[J]. 中国食品学报, 2017, 17(8): 147-155
ZHAO Gang, GU Jia-li, LI Jian-rong. Optimization of ultrasonic extraction conditions of total flavonoids from apium graveolens by plackett-burman design and response surface analysis [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(8): 147-155
- [11] 韩丽, 郭闪, 张晓霞, 等. HPLC 同时测定新疆维药芹菜根提取物中 3 种黄酮类成分的含量[J]. 时珍国医国药, 2016, 27(12): 2825-2827
HAN Li, GUO Shan, ZHANG Xiao-xia, et al. Simultaneous determination of three flavonoids in the extract of *Apium Graveolens* L. root in Xinjiang by HPLC [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2016, 27(12): 2825-2827
- [12] 李琨, 张学杰, 张德纯, 等. 不同芹菜品种叶与叶柄黄酮含量及其与抗氧化能力的关系[J]. 园艺学报, 2011, 38(1): 69-76
LI Kun, ZHANG Xue-jie, ZHANG De-chun, et al. The quantitation of flavonoids in leaf and stalk of different celery

- cultivars and the correlation with antioxidation activity [J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2011, 38(1): 69-76
- [13] 何书美, 乔兰侠, 刘敬兰. 红外光谱法测定芹菜叶提取物中总黄酮的含量[J]. *分析科学学报*, 2008, 24(2): 201-204
HE Shu-mei, QIAO Lan-xia, LIU Jing-lan. Quantitative determination of total flavonoids in the extraction of celery leaves by IR [J]. *Journal of Analytical Science*, 2008, 24(2): 201-204
- [14] 谢丹, 龙立平, 刘蓉, 等. 基于石墨烯分子印迹电化学传感器测定芦丁[J]. *分析科学学报*, 2017, 33(4): 545-548
XIE Dan, LONG Li-ping, LIU Rong, et al. Graphene modified molecularly imprinted electrochemical sensor for determination of rutin [J]. *Journal of Analytical Science*, 2017, 33(4): 545-548
- [15] 张旭红, 周清, 翟海云, 等. 槲皮素在分子印迹聚合物修饰碳糊电极上的电化学反应及测定[J]. *中国测试*, 2015, 41(11): 50-54
ZHANG Xu-hong, ZHOU Qing, ZHAI Hai-yun, et al. Electrochemical behavior and determination of quercetin by molecularly imprinted polymer modified carbon paste electrode [J]. *China Measurement & Test*, 2015, 41(11): 50-54
- [16] 李红波, 李静, 金根娣, 等. 木犀草素在离子液体修饰电极上的电催化氧化及其测定[J]. *应用化学*, 2010, 27(8): 978-982
LI Hong-bo, LI Jing, JIN Gen-di, et al. Electrocatalytic oxidation and determination of luteolin at ionic liquid modified electrode [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2010, 27(8): 978-982
- [17] 吴韶华, 张德风, 聂法慧, 等. 木犀草素在直流加热单边热石墨柱电极上电化学反应及吸附溶出分析[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(1): 128-132
WU Shao-hua, ZHANG De-feng, NIE Fa-hui, et al. Electrochemical behavior studies and adsorptive stripping analysis of luteolin at single-sided heated graphite cylinder electrodes with direct current heating [J]. *Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition)*, 2009, 37(1): 128-132
- [18] 陈墨, 魏永锋, 王晓莹, 等. 差分脉冲伏安法同时测定 α -山竹黄酮和 γ -山竹黄酮[J]. *分析试验室*, 2010, 29(1): 95-98
CHEN Mo, WEI Yong-feng, WANG Xiao-ying, et al. Differential pulse voltammetry for the simultaneous determination of the α -Mangostin and γ -Mangostin [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(1): 95-98
- [19] 王正玮, 张茜, 闫莉莉, 等. 灯盏花素在多壁碳纳米管丝网印刷电极上的电化学反应及测定[J]. *分析科学学报*, 2012, 28(6): 823-826
WANG Zheng-wei, ZHANG Qian, YAN Li-li, et al. Electrochemical determination of breviscapine at the multi-walled carbon nanotube screen printed electrode [J]. *Journal of Analytical Science*, 2012, 28(6): 823-826
- [20] 李红波, 金根娣, 杜诗, 等. 离子液体修饰玻璃碳电极测定金银花中的总黄酮[J]. *食品科学*, 2010, 31(16): 161-164
LI Hong-bo, JIN Gen-di, DU Shi, et al. Determination of total flavonoids in flos ionicera using ion liquid modified glassy carbon electrode [J]. *Food Science*, 2010, 31(16): 161-164
- [21] 孙莉, 王学亮, 刘哲, 等. 毛蕊异黄酮在金电极上的电化学反应及其与 DNA 相互作用的光谱与电化学研究[J]. *分析试验室*, 2015, 34(2): 125-129
SUN Li, WANG Xue-liang, LIU Zhe, et al. Electrochemical behaviors of calycosin at gold electrode and its interaction with DNA characterized by electrochemical and spectroscopic methods [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(2): 125-129
- [22] 曹宏梅, 薛梦蝶, 舒适, 等. 芦丁对 B-Z 化学振荡体系的扰动行为[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2017, 23(17): 81-86
CAO Hong-mei, XUE Meng-die, SHU Shi, et al. Disturbance Behavior of Rutin on B-Z Chemical Oscillating System [J]. *China Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2017, 23(17): 81-86