

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2017.04.008

CuFe₂O₄ 纳米粒子增敏 Luminol-EDTA 化学发光体系研究及应用

陈 华, 杨 敏, 陈祖琴

(重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

摘 要: 基于 CuFe₂O₄ 纳米粒子能显著增强 Luminol-EDTA 体系的发光, 首次建立了 Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs 化学发光新体系。紫外吸收光谱和化学发光光谱表明纳米 CuFe₂O₄ 注入 Luminol-EDTA 体系后, 未生成新发光物质, 结合纳米 CuFe₂O₄ 的特性, 提出了 CuFe₂O₄ NPs 参与 Luminol-EDTA 体系可能的发光机理。研究发现芦丁能抑制 Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs 体系的化学发光, 结合流动注射技术, 将此化学发光体系应用于芦丁片中芦丁含量的测定。在优化实验条件下, 芦丁浓度在 $2 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内芦丁浓度的对数和相对化学发光值呈线性, 芦丁浓度检出限(LOD)为 1.21×10^{-9} mol/L。将本方法应用于芦丁片中的芦丁含量测定, 回收率为 97%~102%, RSD 为 2.54% ($c = 1 \times 10^{-7}$ mol/L, $n = 11$)。

关键词: 纳米铁酸铜; EDTA; 化学发光; 流动注射; 芦丁

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2017)04-062-08

Enhancement of chemiluminescence of Luminol-EDTA system by CuFe₂O₄ nanoparticles and its application

CHEN Hua, YANG Min, CHEN Zuqin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P.R. China)

Abstract: A new chemiluminescence system of Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs was firstly developed based on the fact that CuFe₂O₄ nanoparticles (NPs) could significantly enhance the chemiluminescence (CL) intensity of the Luminol-EDTA system. The UV-Vis spectra and the chemiluminescence spectra suggested that no new luminophor formed after the introducing of CuFe₂O₄ NPs in the Luminol-EDTA system. The possible mechanism of CuFe₂O₄ NPs participated in Luminol-EDTA system was proposed by combining with the property of CuFe₂O₄ NPs. Additionally, it was found that rutin could inhibit the chemiluminescence of the proposed Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs system. Combined with flow injection, the system was applied to the determination of rutin in rutin tablets. Under the optimal conditions, the relationship between the relative CL intensity and the logarithm of concentration of rutin was linear when the concentration of rutin ranged from 2×10^{-8} mol/L to 2×10^{-5} mol/L with the detection limit of 1.21×10^{-9} mol/L. The recommended method has been successfully applied to the determination of rutin tablets and the recovery was between 97%-102% and RSD ($c = 1 \times 10^{-7}$ mol/L, $n = 11$) was 2.54%.

Keywords: CuFe₂O₄ nanoparticles; EDTA chemiluminescence; flow injection rutin

收稿日期: 2016-10-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21005092)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (21005092).

作者简介: 陈华(1977-), 男, 重庆大学副教授, 主要从事纳米粒子参与化学发光等研究, (E-mail) chenhuacqu@aliyun.com。

化学发光是一种灵敏度高、线性范围宽、仪器设备简单的分析方法。近年来,纳米粒子的参与使化学发光法的研究及应用不再局限于分子和离子水平,特别是纳米粒子用于液相化学发光得到了广泛的应用,如用作微尺度反应平台、发光体等^[1-3]。其具体应用包括金纳米粒子催化 Luminol-H₂O₂ 化学发光体系测定柑橘类的尼索朗残留物^[5],CuO 纳米粒子催化 Luminol-H₂O₂ 化学发光体系测定有机物^[6]等,国内外关于纳米粒子参与化学发光的研究和应用最多的是 Luminol 发光体系,其中以 Luminol-H₂O₂ 应用较为广泛。但因 H₂O₂ 见光易分解,且具有氧化性,会使 Luminol-H₂O₂ 化学发光体系背景值较高且不稳定,所以具有一定的缺陷。

现阶段用于化学发光比较多的纳米材料包括量子点^[7]、贵金属纳米材料^[8]、金属氧化物纳米材料^[9]、双金属纳米材料^[10]、磁性纳米材料^[11]等。其中磁性纳米材料参与的化学发光报道较少,主要原因可能是大多数磁性纳米材料水溶性不好,而铁酸铜是一种性能优良的半导体材料和磁材料,禁带宽度约为 2 eV^[12]。纳米铁酸铜(CuFe₂O₄ NPs)在气敏性能、吸附性能、催化性能等方面均已得到研究与应用^[13-14],笔者采用水热法合成了 CuFe₂O₄ NPs,具有良好的水溶性,将 CuFe₂O₄ NPs 首次用于化学发光。

已有报道,CuFe₂O₄ NPs 具有类过氧化物酶性质,可以催化过氧化氢产生羟基自由基^[15]。研究发现,在没有 CuFe₂O₄ NPs 的情况下,Luminol-EDTA 有极微弱的发光,而 CuFe₂O₄ NPs 的加入,化学发光大大提高。笔者首次建立了 Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs 化学发光新体系,避免了发光不稳定、背景值高等缺点,且该体系简单,重现性好,同时研究了发光特性,推测其发光机理。

芦丁,又名维生素 P,属维生素类药,有降低毛细血管通透性和脆性的作用,保持及恢复毛细血管的正常弹性,用于防治高血压脑溢血、糖尿病视网膜出血和出血性紫癜等,也可用作食品抗氧化剂和色素。芦丁也是一种分布广泛的黄酮类化合物,主要存在于槐米、芸香、荞麦、沙棘等植物,具有抗氧化性。目前测定芦丁含量的方法有高效液相色谱法^[16]、分光光度法^[17]、荧光法^[18]、红外光谱法^[19]、伏安法^[20-21]、电化学法^[22]、毛细管电泳法等^[23]。笔者基于芦丁的抑制发光作用,结合流动注射技术,采用 Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs 化学发光新体系,简单、快速、准确地测定了芦丁片中的痕量芦丁含量。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

IFFM-E 型流动注射化学发光分析仪(西安瑞迈分析仪器有限公司);数显恒温磁力搅拌器(金坛市双捷实验仪器厂);UV-2450 紫外-可见分光光度计(日本 SHIMADZU 公司);电子天平(日本 SHIMADZU 公司);高速冷冻离心机 GL-16A(上海菲洽尔分析仪器有限公司);KQ-100B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);DELTA320 pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司);艾柯 DZG-303A 纯水制备仪(成都唐氏康宁科技发展有限公司);聚四氟乙烯反应釜(上海聚昆仪器设备有限公司)。

鲁米诺(Aladdin 公司);芦丁标准品(中国药品生物制品检定所);乙二醇(分析纯,重庆川东化工有限公司);聚乙二醇 20 000、无水乙醇、EDTA、无水 NaAc、Na₂CO₃、NaHCO₃、CuCl₂·2H₂O、FeCl₃·6H₂O 和 NaOH(分析纯,成都市科龙化工试剂厂);所用试剂均为标准品或分析纯,实验用水均为超纯水。

1.2 鲁米诺储备液的配制

用分析天平准确称取 0.442 9 g 鲁米诺,用 0.1 mol/L NaOH 溶液溶解,定容于 250 mL 棕色容量瓶中,配制成 10 mmol/L 鲁米诺储备液,置于冰箱,在 4℃ 下避光保存,放置半个月后使用。根据需要,用 0.1 mol/L Na₂CO₃-NaHCO₃ 缓冲溶液稀释成所需浓度,即配即用。

1.3 CuFe₂O₄ 纳米颗粒的制备

CuFe₂O₄ NPs 详细制备方法参照文献^[24-25]采用水热法制备:称取 0.426 2 g CuCl₂·2H₂O (2.5 mmol)和 1.351 4 g FeCl₃·6H₂O(5 mmol)于 40 mL 的乙二醇溶液。在室温常压下,超声 10 min,得到澄清的溶液。再称取 3.60 g 无水 NaAc 和 1.00 g 聚乙二醇 20 000 加入上述溶液,置于磁力搅拌器上搅拌 30 min 左右后,转移到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜,在反应温度 200 ℃ 下反应 8 h,反应结束后冷却到室温。用去离子水和无水乙醇交替离心洗涤 5 次,在 60 ℃ 下真空干燥 6 h 得到单相 CuFe₂O₄ 纳米颗粒。重复实验,制备一定量的 CuFe₂O₄ 纳米颗粒,用于后续化学发光。

1.4 化学发光的实验装置

采用图 1 所示流路研究 Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs 体系的化学发光。分别将载流(去离子水)、EDTA、鲁米诺以及 CuFe₂O₄ NPs 通过相应的管道输入分析系统,待基线稳定后,注入样品溶液,记录反应的发光信号,其中将未加入芦丁时体系产生的化学发光强度定义为本体发光值 I_0 ,而将芦丁加入到发光体系中得到的化学发光强度定义为 I ,则化学发光降低值 $\Delta I = I_0 - I$ 。实验条件:Luminol 浓度为 40.0 $\mu\text{mol/L}$; Luminol pH 为 10.97; CuFe₂O₄ NPs 质量浓度为 6.5 mg/L; EDTA 浓度为 4.32 mmol/L。

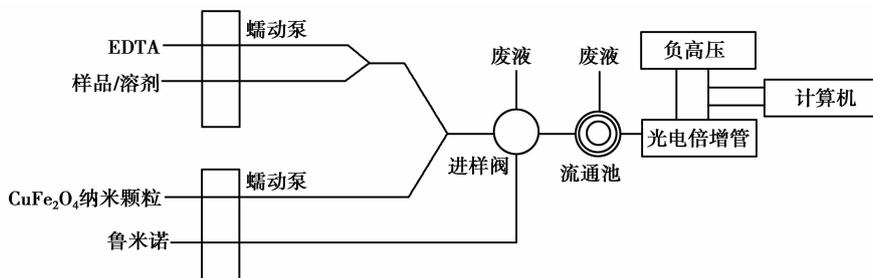


图 1 化学发光流路图

Fig.1 Schematic diagram of flow injection CL system

2 结果与讨论

2.1 CuFe₂O₄ NPs 和芦丁对发光的影响

考察了 Luminol-EDTA 化学发光体系在加入 CuFe₂O₄ NPs 前后发光强度的变化。如图 2 所示, Luminol-EDTA 发光较微弱,加入 CuFe₂O₄ NPs 后发光明显增强。将 CuFe₂O₄ NPs 分散于水中超声 30 min 分离出 CuFe₂O₄ NPs,取上清液测定其催化活性,实验结果表明,上清液几乎没有催化作用。且对比试验发现,同浓度的 Cu²⁺ 对此体系也无影响。因此这种增敏作用是来自 CuFe₂O₄ NPs 而不是其他干扰物质的影响。由图 2 可知,芦丁的加入会抑制此体系的化学发光。

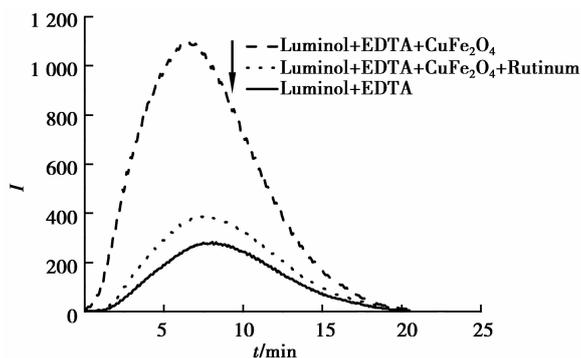


图 2 CuFe₂O₄ NPs 和芦丁对化学发光的影响

Fig.2 Effect of CuFe₂O₄ NPs, rutin on studied CL system

2.2 实验条件的选择

2.2.1 鲁米诺浓度的影响

考察芦丁存在条件下, 2 ~ 80 $\mu\text{mol/L}$ 范围内不同浓度鲁米诺浓度对化学发光的影响(如图 3)。结果表明,随着鲁米诺浓度增加, ΔI 增大,但是当鲁米诺浓度大于 40 $\mu\text{mol/L}$ 时,体系的化学发光值随鲁米诺浓度的影响不大且有下降的趋势,考虑到试剂消耗、信噪比,本实验中选择鲁米诺浓度为 40 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.2.1 鲁米诺 pH 对化学发光的影响

通过调节 0.1 mol/L Na₂CO₃-NaHCO₃ 缓冲液的 pH,考察了芦丁存在条件下,鲁米诺溶液 pH 在 9.00 ~ 11.40 范围内不同 pH 对化学发光的影响(如图 4)。结果表明,随着 pH 的增加, ΔI 会一直增加,考虑到 pH

太高可能会腐蚀管路,所以,选择 pH 为 11.00。

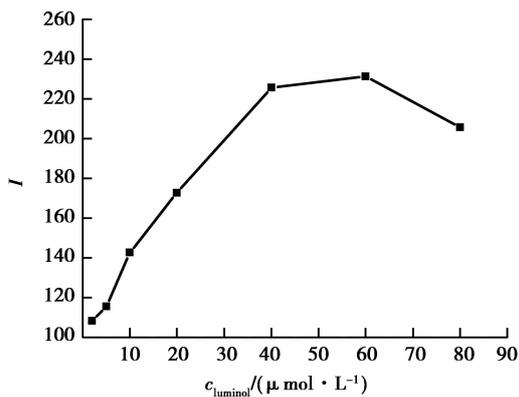


图3 Luminol 浓度对化学发光的影响

Fig3 Effect of luminol concentration on the CL intensity

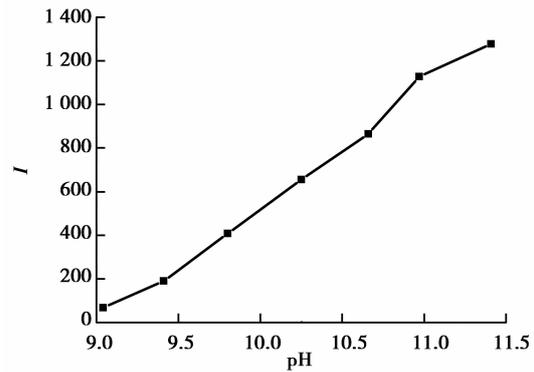


图4 pH 对化学发光的影响

Fig.4 Effect of pH on the CL intensity

2.2.3 EDTA 浓度对化学发光的影响

考察了芦丁存在条件下,EDTA 浓度在 0.11 ~ 6.48 mmol/L 范围内不同 EDTA 浓度对化学发光的影响(见图 5)。结果表明, ΔI 随着 EDTA 的增大而增大,当 EDTA 浓度达到 4.32 mmol/L 时, ΔI 的值达到最大,并保持基本不变。所以选择 EDTA 浓度为 4.32 mmol/L 进行后续分析。

2.2.4 CuFe₂O₄ 纳米颗粒质量浓度对化学发光的影响

考察芦丁存在条件下,CuFe₂O₄ 纳米颗粒质量浓度在 0.50 ~ 9.50 mg/L 范围内对化学发光强度的影响,如图 6 所示, ΔI 随着 CuFe₂O₄ 纳米颗粒质量浓度的增大而增大,当 CuFe₂O₄ 纳米颗粒质量浓度达到 6.50 mg/L 时具有最大的 ΔI ,当 CuFe₂O₄ 纳米颗粒质量浓度大于 6.50 mg/L 时, ΔI 反而随着 CuFe₂O₄ 纳米颗粒质量浓度的增大而降低,这可能是因为当纳米 CuFe₂O₄ 质量浓度太高时,纳米粒子发生团聚的原因。所以,选择 CuFe₂O₄ 纳米颗粒质量浓度为 6.50 mg/L 进行后续分析。

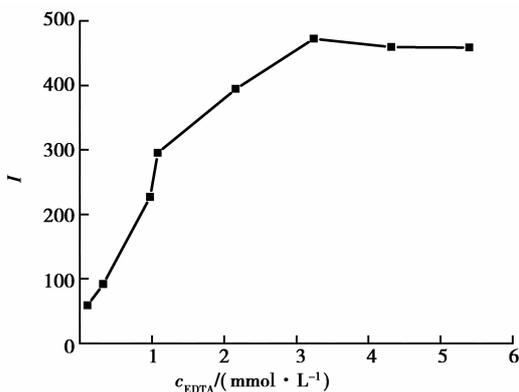


图5 EDTA 浓度对化学发光的影响

Fig.5 Effect of EDTA concentration on the CL intensity

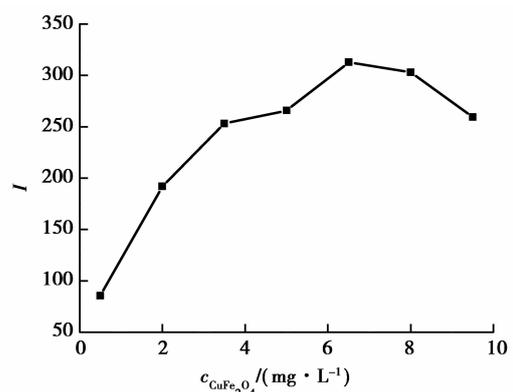


图6 CuFe₂O₄ 纳米颗粒浓度对化学发光的影响

Fig.6 Effect of CuFe₂O₄ nanoparticle concentration on the CL intensity

2.3 线性范围、检测限和精密度

在上述选定的最佳条件下对芦丁进行测定,EDTA 浓度:4.32 mmol/L,Luminol pH:11.00,Luminol 浓度:40 $\mu\text{mol/L}$,CuFe₂O₄ NPs 质量浓度:6.50 mg/L,测定芦丁片中芦丁的含量。实验得到芦丁质量浓度在 $2 \times 10^{-8} \sim 8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 与 $8 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内,芦丁浓度的对数($\lg c$)和相对化学发光值(ΔI)分段呈线性变化($r^2 = 0.9957$ 和 0.9940),线性方程分别为 $\Delta I = 918.14 \lg c + 7449$ 和 $\Delta I = 94.77 \lg c + 2398$, (其中 ΔI 为化学发光强度降低值, c 为芦丁浓度),检出限($3S/N$)为 $1.21 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$,对 $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 的

芦丁平行测定 11 次, 得出 RSD 为 2.54%。

2.4 共存物质的干扰实验

在优化实验条件下, 在 1×10^{-7} mol/L 的芦丁溶液中加入不同浓度的干扰离子和干扰物质, 相对误差 $\pm 5\%$ 作为干扰水平上限。结果如表 1 所示, 说明芦丁药片中常见辅料对其测定基本没有影响。

表 1 干扰物质的影响

Table 1 Effect of coexisting substance

干扰物质	可容许浓度比
Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	1 000
淀粉、糊精	500
葡萄糖、蔗糖	200
聚乙二醇	100

2.5 实际样品检测

取市售芦丁片剂(20 mg/片)20 片, 准确称量后研磨混匀, 求得每片片剂的平均质量, 然后称取约相当于一片片剂的质量于烧杯, 加温水溶解, 超声 15 min, 加二次水定容至 100 mL, 摇匀。过滤、准确移取适量此样品溶液并稀释至线性范围内, 然后按上述方法测定。根据 ΔI 计算芦丁片中芦丁的含量, 同时进行加标回收实验, 结果见表 2。

表 2 芦丁片中芦丁测定的结果

Table 2 Results of analysis of rutin in rutin tablets

$10^7 c_{\text{标准加入量}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^7 c_{\text{测得总量}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
0	3.15 ± 0.051	—
2	5.19 ± 0.019	102
4	7.03 ± 0.032	97
8	10.96 ± 0.026	98

2.6 化学发光机理探讨

为了讨论 CuFe_2O_4 NPs 对 Luminol-EDTA 增强作用的可能化学发光机理, 分别考察了体系的紫外-可见吸收光谱(图 7)与化学发光光谱(图 8)。文献报道, 鲁米诺的两个紫外吸收峰分别为 294 和 346 nm^[26], 由图 7 发现, 在鲁米诺中加入 CuFe_2O_4 NPs 和 EDTA 后, 鲁米诺的特征吸收峰位置没有改变, 也没有新峰生成。图 8 显示, Luminol-EDTA- CuFe_2O_4 NPs 体系的最大发射波长与已有文献报道的鲁米诺的发光体——激发态 3-氨基邻苯二甲酸根阴离子的最大发射波长为 425 nm^[27] 相同, 说明该体系中没有生成新的激发态物质。紫外-可见吸收光谱与化学发光光谱的实验表明, CuFe_2O_4 NPs 加入 Luminol-EDTA 后, 没有生成新的物质也没有生成新的发光体。由此说明, CuFe_2O_4 NPs 加入 Luminol-EDTA 化学发光体系仅起到了催化剂的作用。

此外, 还考察了溶解氧(O_2)对该化学发光体系的影响, 在化学反应前, 将氮气通入反应溶液中并持续 15 min, 除去溶液中的溶解氧(O_2)后, 测定 Luminol-EDTA- CuFe_2O_4 NPs 化学发光体系的发光强度。除氧(O_2)前后化学发光强度变化的结果如图 9 所示, 除氧(O_2)后该体系的化学发光值明显减弱, 其发光强度几乎为 0, 而除氧(O_2)前可产生强烈的化学发光。结果表明, 溶解在溶液中的 O_2 参与了 Luminol-EDTA- CuFe_2O_4 NPs 化学发光过程。

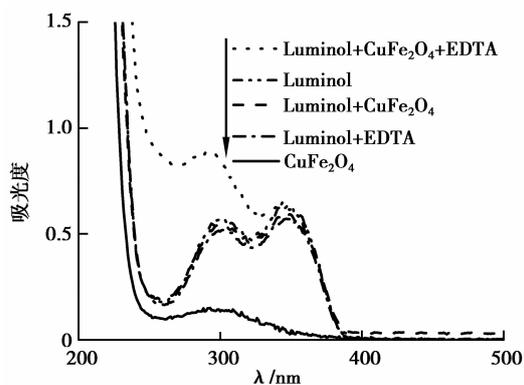


图7 发光体系紫外吸收光谱图

Fig.7 UV-visible absorption spectra of chemiluminescence system

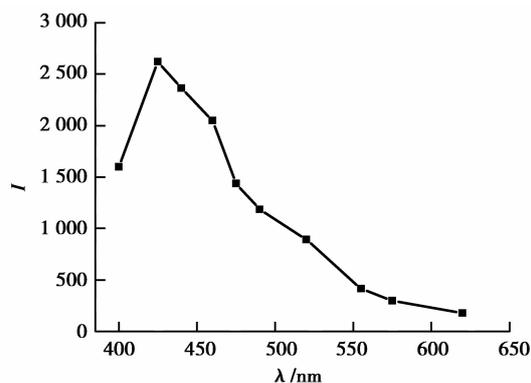
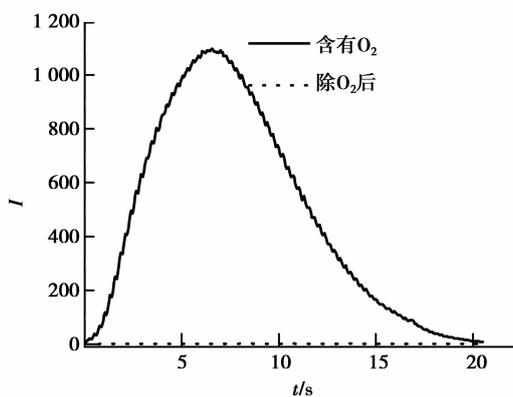


图8 化学发光光谱图

Fig.8 Chemiluminescence spectra of Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs system图9 除 O₂ 前后的化学发光强度Fig.9 The CL intensity of the existence and absence of O₂

根据以上实验结果,推测 Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs 化学发光体系的机理可能为:在光照条件下,CuFe₂O₄ NPs 价带(VB)的电子跃迁到导带(CB)上,CuFe₂O₄ NPs 表面积累的电子可不断被溶解氧(O₂)捕获,生成超氧阴离子自由基(O₂^{·-})。在碱性条件下鲁米诺生成鲁米诺阴离子,鲁米诺阴离子和 O₂^{·-} 反应生成鲁米诺自由基(L^{·-}),鲁米诺自由基(L^{·-})和 O₂^{·-} 之间进一步反应生成关键的发光体——激发态 3-氨基邻苯二甲酸盐,当激发态的 3-氨基邻苯二甲酸盐回到基态时产生光辐射。EDTA 是一种电子提供剂和螯合剂,EDTA 与 CuFe₂O₄ NPs 通过配位形成复合物,发生配体-金属电子转移,从而不断提供电子给 CuFe₂O₄ NPs 导带,连续快速产生更多的 O₂^{·-},使化学发光增强。总之,CuFe₂O₄ NPs 对体系中自由基的生成以及自由基之间电子转移反应的催化作用导致了体系化学发光信号的大大增强。

3 结 论

笔者采用水热法制备了水溶性较好的 CuFe₂O₄ NPs,并构建了新的 Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs 化学发光体系,首次将 CuFe₂O₄ NPs 用于化学发光测定。Luminol-EDTA 与 Luminol-H₂O₂ 化学发光体系相比,EDTA 不会氧化 Luminol 化学发光,所以体系背景值低,而且具有更好的稳定性,结合紫外-可见吸收光谱及化学发光光谱,探讨了 Luminol-EDTA-CuFe₂O₄ NPs 体系可能的机理。优化实验条件,结合流动注射化学技术测定了芦丁片中芦丁的含量,该方法与其他化学方法相比具有更宽的线性范围和更低的检测限,在实际应用中具有重要意义。

参考文献:

- [1] Su Y Y, Chen H, Wang Z M, et al. Recent advances in chemiluminescence[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2007, 42(2): 139-176.
- [2] Zhang L J, Chen Y C, Zhang Z M, et al. Highly selective sensing of hydrogen peroxide based on cobalt-ethylenediaminetetraacetate complex intercalated layered double hydroxide-enhanced luminol chemiluminescence [J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2014, 193(3): 752-758.
- [3] Su Y Y, Xie Y N, Hou X D, et al. Recent advances in analytical applications of nanomaterials in liquid-phase chemiluminescence[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2014, 49(3): 201-232.
- [4] Qin W. Flow injection chemiluminescence-based chemical sensors[J]. *Analytical Letters*, 2002, 35(14): 2207-2220.
- [5] Khajvand T, Chaichi M J, Colagar A H. Sensitive assay of hexythiazox residue in citrus fruits using gold nanoparticles-catalysed luminol-H₂O₂ chemiluminescence[J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 514-520.
- [6] Chen W, Hong L, Liu A L, et al. Enhanced chemiluminescence of the luminol-hydrogen peroxide system by colloidal cupric oxide nanoparticles as peroxidase-mimic[J]. *Talanta*, 2012, 99(18): 643-648.
- [7] Khataee A, Hasanzadeha A, Iranifam M, et al. A novel flow-injection chemiluminescence method for determination of baclofen using l-cysteine capped CdS quantum dots[J]. *Sensors and Actuators B*, 2015, 215: 272-282.
- [8] Maddah B, Shamsi J, Barsang M J, et al. The chemiluminescence determination of 2-chloroethyl ethyl sulfide using luminol-AgNO₃-Silver nanoparticles system[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 142: 220-225.
- [9] Iranifam M, Kharameh K M. Cupric oxide nanoparticles-enhanced chemiluminescence method for measurement of β -lactam antibiotics[J]. *Luminescence*, 2015, 30(5): 625-630.
- [10] Yu H L, He Y. Seed-assisted synthesis of dendritic Au-Ag bimetallic nanoparticles with chemiluminescence activity and their application in glucose detection[J]. *Sensors and Actuators B*, 2015, 209: 877-882.
- [11] Abdolmohammad Z H, Rahimpour E. A novel chemosensor for Ag(I) ion based on its inhibitory effect on the luminol-H₂O₂ chemiluminescence response improved by CoFe₂O₄ nano-particles[J]. *Sensors and Actuators B-chemicals*, 2015, 209: 496-504.
- [12] Cheng C K, Kong Z Y, Khan M R. Photocatalytic-fenton degradation of glycerol solution over visible light-responsive CuFe₂O₄[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2015, 226(10): 1-12.
- [13] Balagurow A M, Bobrikov I A, Maschenko M S, et al. Structural phase transition in CuFe₂O₄ spinel[J]. *Crystallography Reports*, 2013, 58(5): 710-717.
- [14] Kumar A S, Thulasiram B, Laxmi S B, et al. Magnetic CuFe₂O₄ nanoparticles: a retrievable catalyst for oxidative amidation of aldehydes with amine hydrochloride salts[J]. *Tetrahedron*, 2014, 46(3): 6059-6067.
- [15] Iranifam M. Analytical applications of chemiluminescence-detection systems assisted by magnetic microparticles and nanoparticles[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 51(11): 51-70.
- [16] Su L, Qin W J, Zhang H G, et al. The peroxidase/catalase-like activities of MFe₂O₄ (M=Mg, Ni, Cu) MNPs and their application in colorimetric biosensing of glucose[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 63: 384-391.
- [17] Kunti Ć V, Peji Ć N, Ivkovi Ć B, et al. Isocratic RP-HPLC method for rutin determination in solid oral dosage forms[J]. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 2007, 43(2): 718-721.
- [18] 蔡卓, 赵静, 江彩英, 等. 偏最小二乘紫外分光光度法同时测定复方芦丁片中 2 组分的含量[J]. *中国药房*, 2009(31): 2454-2456.
CAI Zhuo, ZHAO Jing, JIANG Caiying, et al. Simultaneous Determination of 2 Constituents in compound rutinoside tablets by PLS-UV soectrophotometry[J]. *China Pharmacy*, 2009(31): 2454-2456. (in Chinese)
- [19] 李改茹, 常军民, 程煜凤, 等. 荧光法测定维药刺糖中黄酮类化合物含量[J]. *中国新药杂志*, 2010(22): 2103-2105.
LI Gairu, CHANG Junmin, CHENG Yufeng, et al. Determination of total flavones in saccharum alhagi by spectrofluorimetry[J]. *Chinese Journal of New Drugs*, 2010(22): 2103-2105. (in Chinese)
- [20] 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 Shumei, QIAO Lanxia, LIU Jinglan. Quantitative determination of total flavonoids in the extraction of celery leaves by IR[J]. *Journal of analytical science*, 2008, 24(2): 201-204. (in Chinese)
- [21] Yang S, Qu L, Li G, et al. Gold nanoparticles/ethylenediamine/carbon nanotube modified glassy carbon electrode as the

- voltammetric sensor for selective determination of rutin in the presence of ascorbic acid[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 645(2): 115-122.
- [22] Magarelli G, Lima L H C, Silva J G D, et al. Rutin and total isoflavone determination in soybean at different growth stages by using voltammetric methods[J]. *Microchemical Journal*, 2014, 117(2): 149-155.
- [23] Deng P H, Xu Z F, Peng Y L. Highly sensitive and simultaneous determination of ascorbic acid and rutin at an acetylene black paste electrode coated with cetyltrimethyl ammonium bromide film[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 683(8): 47-54.
- [24] 隋因,郭涛,孙沂,等.高效毛细管电泳法测定心舒口服液中心腺苷、芦丁和阿魏酸的含量[J].*中国医院药学杂志*,2005,25(3):232-234.
- SUI Yin, GUO Tao, SUN Yi, et al. Determination of adenosine, rutin and ferulic acid in Xinshu oral liquid were determined by HPCE[J].*Chinese Journal of Hospital Pharmacy*2005, 25(3): 232-234. (in Chinese)
- [25] 孙莲,阿合买提江,马晓丽,等.HPCE法同时测定新疆药桑叶中芦丁、异槲皮苷、槲皮素与绿原酸的含量[J].*中国药房*, 2011(23):2177-2179.
- SUN Lian, A Hemaitijiang, MA Xiaoli, et al. Determination of chlorogenic acid, rutin, isoquercitrin and quercetin in drug mulberry leaves of Xijiang by HPCE[J]. *China Pharmacy*,2011(23): 2177-2179. (in Chinese)
- [26] Miao D D, Li J J, Yang R, et al. Supersensitive electrochemical sensor for the fast determination of rutin in pharmaceuticals and biological samples based on poly(diallyldimethylammonium chloride)-functionalized graphene[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 732: 17-24.
- [27] 李利军,钟招亨,冯军,等.流动注射化学发光法测定芦丁[J].*光谱学与光谱分析*,2007,27(8):1625-1628.
- LI Lijun, ZHONG Zhaoheng, FENG Jun, et al. Determination of rutin by flow injection chemiluminescence method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(8): 1625-1628. (in Chinese)
- [28] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(18): 2782-2785.
- [29] Deng H, Chen H Y, Li H. Synthesis of crystal MFe₂O₄ (M=Mg, Cu, Ni) microspheres[J]. *Materials Chemistry and Physics, Materials Chemistry & Physics*, 2007, 101(2/3): 509-513.
- [30] Chen S, Yan G, Schwartz M A, et al. Penicillin-enhanced chemiluminescence of the Luminol-H₂O₂-Co²⁺ System[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1991, 80(11): 1017-1019.
- [31] Chen W, Hong L, Liu A L, et al. Enhanced chemiluminescence of the luminol-hydrogen peroxide system by colloidal cupric oxide nanoparticles as peroxidase mimic[J]. *Talanta*, 2012, 99(18): 643-648.
- [32] Maddah B, Shamsi J, Barsang M J, et al. The chemiluminescence determination of 2-chloroethyl ethyl sulfide using luminol-AgNO₃-silver nanoparticles system[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 142(1): 220-225.
- [33] Khataee A, Iranifam M, Fathinia M, et al. Flow-injection chemiluminescence determination of cloxacillin in water samples and pharmaceutical preparation by using CuO nanosheets-enhanced luminol-hydrogen peroxide system[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 134: 210-217.
- [34] Miyawa J H, Schulman S G, Perrin J H. Postcolumn chemiluminescence as a detection technique in the liquid chromatographic analysis of beta - lactam ring containing compounds[J]. *Biomedical Chromatography*, 2015, 11(4): 224-229.

(编辑 张 苹)