

# 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$ 的电化学传感器 用于芦丁检测

Rutin detection by electrochemical sensor based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$

周鸿燕 宋 璿

ZHOU Hong-yan SONG Yun

(济源职业技术学院, 河南 济源 459000)

(Jiyuan Vocational and Technical School, Jiyuan, Henan 459000, China)

**摘要:**目的:构建一种新型的高灵敏度的电化学传感器对苦荞中的芦丁进行定量分析。方法:在四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米材料表面负载一层二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )制备核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  纳米复合材料,在其表面负载纳米金(Au)制备了一种新型的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$  纳米复合材料,并构建了电化学传感器对芦丁进行定量分析。通过对纳米材料的电化学、芦丁的电化学表征、缓冲液 pH、富集时间、富集电位等条件的优化确定传感器的最佳工作条件。结果: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$  具有良好的吸附性、导电性,可有效提高传感器的灵敏度。芦丁浓度与其对应的氧化峰电流分别在 0.02~20.00, 20.00~200.00  $\mu\text{mol/L}$  的浓度范围内呈线性关系,检出限( $S/N=3$ )为 0.006 4  $\mu\text{mol/L}$ ,线性范围较宽、检出限较低,明显优于其他电化学传感器且制备的传感器重复性、稳定性较好,对常见共存物有很好的抗干扰能力。结论:制备的传感器操作简单、成本低且纳米复合材料可回收再利用。**关键词:**四氧化三铁;二氧化钛;金;纳米材料;芦丁;传感器;检测

**Abstract: Objective:** A novel electrochemical sensor with high sensitivity was developed for the quantitative analysis of rutin in tartary buckwheat. **Methods:** A layer of titanium dioxide was loaded on the surface of ferric oxide nano materials ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) to prepare core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{titanium dioxide}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ) nano composites, and nano gold (Au) was loaded on its surface for preparing a new type of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$  nanocomposites. Then an electrochemical sensor was constructed for quantitative analysis of rutin. The optimal working conditions of the sensor were determined by electrochemical characterizing of nano

materials, rutin and optimizing, buffer pH, enrichment time, enrichment potential and other conditions. **Results:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$  had good adsorption and conductivity, which could effectively improve the sensitivity of the sensor. Rutin concentration and its corresponding oxidation peak current show linear relationship in the concentration range of 0.02~20  $\mu\text{mol/L}$  and 20~200  $\mu\text{mol/L}$ , respectively. The detection limit ( $S/N=3$ ) was 0.006 4  $\mu\text{mol/L}$ , and the linear range was wide and detection limit was low. It is obviously better than other electrochemical sensors, and the sensor prepared had good repeatability, stability and good anti-interference ability to common co-existing objects. **Conclusion:** The prepared sensor had the advantages of simple operation, low cost and the potential of recycling of nanocomposites, which provides a more effective method for rapid quantitative analysis of rutin.

**Keywords:** ferric oxide; titania; gold; nanometer material; rutin; sensors; detection

芦丁(Rutin, RT), 又称芸香苷、维生素 P, 是一种广泛存在于槐花米、荞麦花等植物体内的天然类黄酮化合物<sup>[1]</sup>, 具有抗氧化<sup>[2]</sup>、降血压、降血糖、降血脂<sup>[3]</sup>、抗过敏、改善人体微循环等功效<sup>[4]</sup>, 被广泛应用于医药、食品加工中<sup>[5]</sup>, 对人们的饮食、健康息息相关。

目前常见的检测 RT 的方法主要有高效液相色谱法<sup>[6]</sup>、分光光度法及毛细管电泳法<sup>[7]</sup>等, 这些常规方法虽然能够实现对 RT 的定量分析, 但操作复杂、成本高、需要对样品进行复杂的前处理, 不适合快速检测 RT<sup>[8]</sup>。电化学分析法由于具有检出限低、灵敏度高、设备体积小以及操作简单等优势在 RT 的快速定量分析方面潜力巨大<sup>[9]</sup>。电化学传感器法虽然能够实现对 RT 的快速检测, 但裸玻碳电极(Glassy carbon electrode, GCE)的灵敏度有限, 需在其表面修饰纳米材料来为 RT 提供电活性位点, 同时加快电极表面电子的转移速率以此提高所制备传感器的灵

基金项目:河南省科学技术厅科研项目(编号:192102210237)

作者简介:周鸿燕(1972—), 女, 济源职业技术学院教授, 硕士。

E-mail: jysyhstnmjcgq@163.com

收稿日期: 2022-09-27 改回日期: 2023-02-19

敏度。目前,常用的纳米修饰材料主要为碳基制纳米复合材料、金属及其氧化物纳米复合材料,这些材料虽然能够有效提高 GCE 的灵敏度,但其主要依靠纳米材料本身的导电性,因此所制备的传感器灵敏度有限且成本高,并不能完全满足低浓度 RT 定量分析的需求。

四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米材料由于具有超顺磁性<sup>[10]</sup>、吸附性、良好的光电催化特性以及制备成本低且可回收利用等优点在电化学传感器的制备方面被广泛关注<sup>[11-13]</sup>,但是单一的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米材料同时也存在着容易聚集、易氧化等弊端<sup>[14]</sup>,因此传感器的使用受限,往往需要复合其他纳米材料<sup>[15]</sup>。二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )纳米材料由于具有稳定性好、耐腐蚀且成本低等优良特性,可以有效地防止 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 聚集且使其具有更好的化学稳定性,成为复合 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的理想材料之一,备受国内外学者的关注。如在有机污染物的降解中,通过复合 $\text{TiO}_2$ 制备核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ ,不仅可以提高污染物的富集率,而且还可实现对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ 的回收再利用;在重金属检测方面, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ 不仅可以很好地分散在电极表面而且可以使重金属粒子更好地被吸附在电极表面,提高传感器的灵敏度<sup>[16]</sup>。目前,虽然关于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的相关报道已经出现<sup>[10]</sup>,但关于其在 RT 检测方面的研究还鲜有报道。

研究拟在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米材料的基础上负载 $\text{TiO}_2$ 纳米材料制备具有核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ 纳米复合材料,同时在 $\text{TiO}_2$ 表面负载纳米金(Au)以制备具有良好吸附性、成本低、导电性好且可回收的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Au}$ 纳米复合材料,并构建一种新型的高灵敏度的电化学传感器对 RT 进行快速定量分析。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

芦丁:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

亚铁氰化钾、铁氰化钾:分析纯,太原隆化实验仪器有限公司;

氯金酸:分析纯,上海瀚思化工有限公司;

抗坏血酸:分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;

硼氢化钠、氯金酸钾、钛酸正丁酯:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

磷酸氢二钠、磷酸二氢钠:分析纯,天津市化工三厂有限公司;

苦荞茶:市售。

### 1.2 仪器与设备

电化学工作站:CHI-660E 型,上海辰华仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜:JSM-IT800 型,日本株式会社;

高通量场发射透射电子显微镜:JEOL JEM-2800 型,

日本株式会社;

马弗炉:QSH-VTF-1200T 型,上海全硕电炉有限公司;

超声波清洗机:FJD-235 型,广州富嘉达实业有限公司;

磁力搅拌器:C-MAGHS7 型,浙江赛德仪器设备有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Au}$ 的制备

(1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备:准确称取 0.270 g 的氯化铁和 0.528 g 的抗坏血酸于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 超纯水,超声分散 30 min 使其完全溶解。在强烈磁力搅拌(1 200 r/min)条件下加入 10.0 mL 水合肼(体积分数 80%),继续搅拌 30 min 使其完全反应,随后将混合液转移至水热合成反应釜中,于 180 °C 保持 12 h,最后将所得产物分别用无水乙醇、超纯水反复洗涤 3 次后进行冷冻干燥,即得 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料,4 °C 保存,备用。

(2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  的制备:准确称取 100 mg 制备好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 于 250 mL 锥形瓶中,加入 150 mL 无水乙醇,超声分散均匀。向 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分散液中加入 0.8 mL 的浓氨水(质量分数 28%),超声分散 10 min,然后取 2.0 mL 的钛酸正丁酯逐滴添加到混合溶液中(5 min 内滴加完毕),随后在不断磁力搅拌条件下于 45 °C 反应 24 h,将反应产物用磁铁收集,然后分别用无水乙醇和超纯水清洗 3 次,最后将固体产物转移至马弗炉中,在氮气保护条件下于 450 °C 高温煅烧 2.5 h 即得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ ,4 °C 保存,备用<sup>[16]</sup>。

(3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Au}$  的制备:采用盐酸羟胺还原法<sup>[17]</sup>。

1.3.2  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Au}/\text{GCE}$  的制备 GCE 参照文献[18]处理后备用,准确称取 20 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Au}$ 于玻璃瓶中,加入 20 mL 超纯水,超声分散 20 min,吸取 5  $\mu\text{L}$  的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Au}$ 分散液均匀涂布在 GCE 表面<sup>[19]</sup>,然后罩上烧杯,室温下干燥,即得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Au}/\text{GCE}$ ,4 °C 保存,备用。

1.3.3 纳米材料的表征 分别采用 TEM 和 SEM 对制备好的纳米复合材料进行形貌表征,采用循环伏安(Cyclic voltammetry, CV) 对其进行电化学表征。

1.3.4 条件优化 采用单因素分析法,分别对缓冲溶液 pH、富集电位、富集时间以及扫描速率进行优化。

(1) 缓冲溶液 pH 优化:设置扫描速率 100 mV/s、富集时间 90 s、富集电位 0.6 V,然后分别以 pH 为 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 的 PBS 缓冲液为电解质溶液,采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2@ \text{Au}/\text{GCE}$ 对 50.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 溶液进行 CV 扫描,研究 pH 对传感器检测 RT 结果的影响。

(2) 富集电位优化:设置扫描速率 100 mV/s、富集时

间 90 s,以 pH 为 3.0 的 PBS 缓冲液为电解质溶液,分别将富集电位设置为 0,0.2,0.4,0.6,0.8 V,采用  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$  对 50.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 溶液进行 CV 扫描,研究富集电位对传感器检测 RT 结果的影响。

(3) 富集时间优化:设置扫描速率 100 mV/s,富集电位 0.6 V,以 pH 为 3.0 的 PBS 缓冲液为电解质溶液,然后分别将富集时间设置为 30,60,90,120,150,180 s 对 50.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 溶液进行 CV 扫描,研究富集时间对传感器检测 RT 结果的影响。

(4) 扫描速率优化:设置扫描速率 100 mV/s,富集时间 90 s,富集电位 0.6 V,以 pH 为 3.0 的 PBS 缓冲液为电解质溶液,分别将扫描速率设置为 25,50,100,150,200,250 mV/s 对 50.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 溶液进行 CV 扫描,研究扫描速率对 RT 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$  表面发生的电化学反应的影响。

1.3.5 标准曲线绘制 在最佳试验条件下对 0.02 ~ 200.00  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 溶液进行 CV 扫描,记录不同浓度下的氧化峰电流并绘制标准曲线。

1.3.6 传感器的抗干扰性和稳定性研究

(1) 抗干扰性:在 50.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 溶液中分别加入 100.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的葡萄糖、抗坏血酸、多巴胺、草酸、乳酸和木犀草素,再在最佳试验条件下分别对其进行 CV 扫描。

(2) 稳定性:将制备好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$  在室温条件下保存,每隔 3 d 对 50.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 溶液进行 CV 扫描。

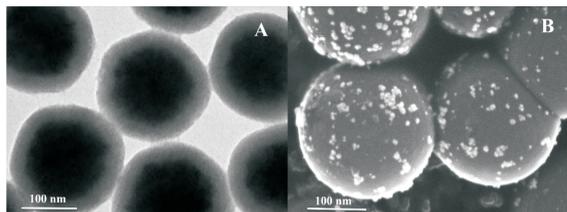
1.3.7 实际样品处理 以苦荞茶为样品,进行实际样品检测。苦荞茶经粉碎机粉碎后取 1.0 g 粉末,向其中加入 10.0 mL 的无水乙醇,搅拌均匀,45  $^{\circ}\text{C}$  超声浸提 1 h,布氏漏斗过滤,滤液用 PBS 缓冲液定容至 100 mL 并调节 pH 为 3.0。取 5.0 mL 处理好的待检溶液于 10 mL 小烧杯中进行 CV 扫描并记录峰电流值,根据标准曲线计算出样品中 RT 含量,平行测定 3 次,并采用分光光度计法作为对照,然后分别向其中加入不同浓度的 RT 进行加标回收率试验。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$ 的形貌表征

分别采用 TEM 和 SEM 对制备好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$  进行形貌表征,如图 1 所示。

由图 1 可知,制备好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  为典型的核壳结构,其直径约为 200 nm, $\text{TiO}_2$  壳层厚度约为 30 nm,可以有效地缓解  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的聚集,提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  的利用率并在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  的表面均匀地负载着 Au 纳米粒子。Au 的粒径为 3~5 nm,可以有效地加速  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  表面电化学反应中电子的转移速率,提高其导电性。



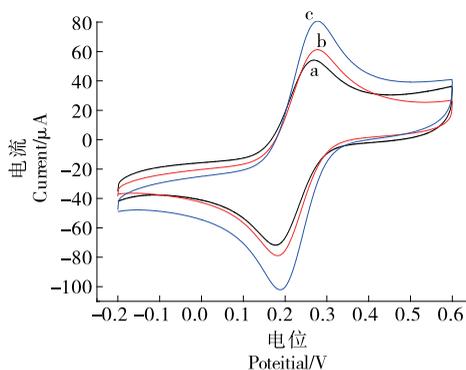
(a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$

图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  的 TEM 图和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$  的 SEM 图

Figure 1 TEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  and SEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}$

### 2.2 不同传感器的电化学表征

以 5.0 mmol/L 的铁氰化钾溶液为电解质溶液分别对 GCE、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{GCE}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$  进行 CV 表征,结果如图 2 所示。



a. GCE b.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{GCE}$  c.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$

图 2 不同传感器的 CV 曲线图

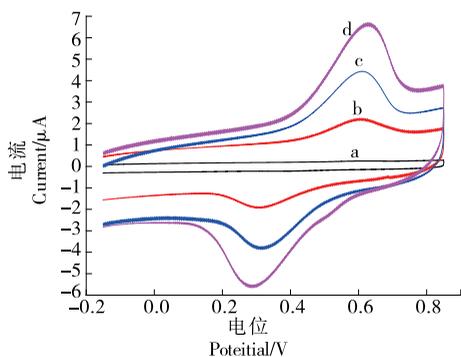
Figure 2 CV curve of different sensors

由图 2 可知,GCE 在 5.0 mmol/L 的铁氰化钾溶液中测得的氧化峰电流为 63.62  $\mu\text{A}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{GCE}$  的氧化峰电流为 73.35  $\mu\text{A}$ ,修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  后,氧化峰电流提高了 15.29%,这得益于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  良好的吸附性,可以有效地富集反应物质,提高电极表面的电化学反应;同样可得, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$  的氧化峰电流为 95.53  $\mu\text{A}$ ,与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{GCE}$  相比,氧化峰电流提高了 30.24%,这是因为 Au 本身具有良好的导电性且当其粒径 < 5 nm 后其导电性会进一步提高<sup>[20-21]</sup>,故当其负载到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  表面后可以有效地提高电极表面电子的转移速率,增加电流响应。

### 2.3 RT 在不同传感器上的电化学行为

以 pH 3.0 的 PBS 缓冲液为电解质溶液,分别采用 GCE、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{GCE}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{Au}/\text{GCE}$  对 50  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 进行 CV 扫描,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,GCE 在不含 RT 的 PBS 缓冲液中无氧化峰电流产生,在 50.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的 RT 溶液中出现了明显的一对氧化还原峰且氧化峰电流为 0.732  $\mu\text{A}$ ,这是因为



a. GCE (0  $\mu\text{mol/L}$  RT) b. GCE (50.0  $\mu\text{mol/L}$  RT) c.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @  $\text{TiO}_2$ /GCE (50.0  $\mu\text{mol/L}$  RT) d.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @  $\text{TiO}_2$  @ Au/GCE (50.0  $\mu\text{mol/L}$  RT)

图 3 RT 在不同传感器上的电化学行为

Figure 3 Electrochemical behavior of RT on different sensors

在一定条件下 RT 分子失去质子形成阴离子自由基,阴离子自由基进一步氧化生成去氢芦丁且去氢 RT 可以快速地进一步氧化成 3',4'-二醌进而产生氧化峰电流,3',4'-二醌又可以得到质子和电子,重新被还原成芦丁分子,进而产生还原峰电流。同样可得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @  $\text{TiO}_2$ /GCE 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @  $\text{TiO}_2$  @ Au/GCE 在 50.0  $\mu\text{mol/L}$  的 RT 溶液中产生的氧化峰电流分别为 1.325, 2.627  $\mu\text{A}$ ,与 GCE 相比分别提高了 1.81, 3.59 倍,这主要得益于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的吸附性和 Au 良好的导电性,可以有效地使 RT 富集在电极表面,同时加快电极表面电子的转移速率,进而提高传感器的灵敏度。

#### 2.4 缓冲溶液 pH 的选择

由图 4 可知,缓冲液 pH 对 RT 在传感器表面的电化学反应有较大的影响。当  $\text{pH} > 3.0$  时,峰电流逐渐降低且当 PBS 的 pH 为 3.0 时电流最大为 2.603  $\mu\text{A}$ ,这是因为 RT 分子的电化学反应需要质子参与,当 pH 较低时,氢离子浓度较高,有助于电化学反应的发生,但当其过低时会影响修饰材料在电极表面的吸附。因此,选取 pH 3.0 的 PBS 为电解质溶液。

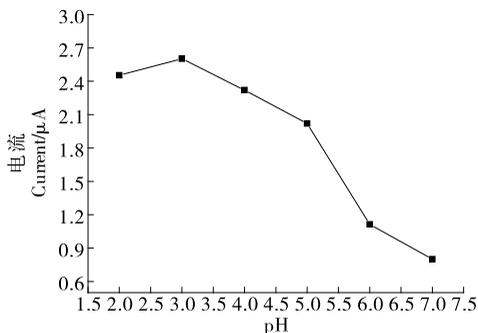


图 4 pH 对传感器的影响

Figure 4 Effects of pH value on sensors

#### 2.5 富集电位的选择

由图 5 可知,富集电位对 RT 的电化学反应均有较大的影响,当富集电位从 0 V 增加至 0.6 V 时,峰电流逐渐增加,当继续增加富集电位时峰电流降低且当富集电位为 0.6 V 时,峰电流最大,因此富集电位选取 0.6 V。

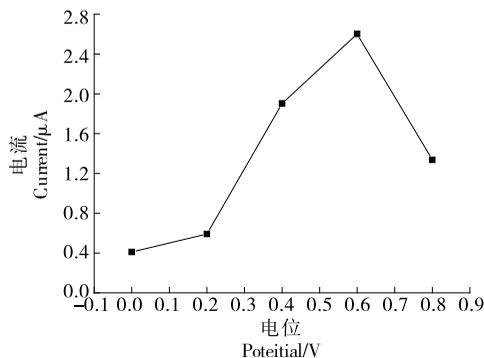


图 5 富集电位对传感器的影响

Figure 5 Effects of enrichment potential on sensors

#### 2.6 富集时间的选择

从图 6 可知,随着富集时间的延长,RT 在传感器表面的峰电流逐渐增加,但 90 s 后逐渐趋于稳定,这是因为随着富集时间的延长,虽然能够将 RT 有效吸附至电极表面,但当达到一定时间后表面负载的 RT 达到饱和,故再增加富集时间,峰电流不再显著提高。因此,富集时间选取 90 s。

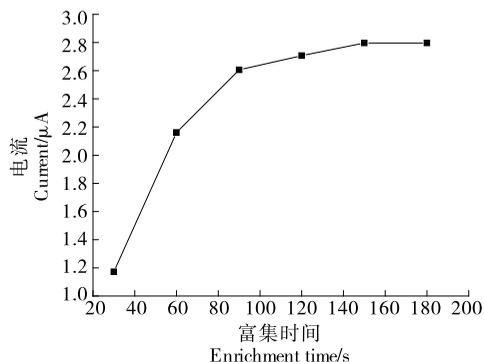


图 6 富集时间对传感器的影响

Figure 6 Effects of enrichment time on sensors

#### 2.7 扫描速率对传感器的影响

由图 7 可知,随着扫描速率的增大,RT 在传感器表面的氧化峰电流也逐渐增大,且氧化峰电流  $Y$  与扫描速率  $v$  的平方根呈线性关系  $Y = 0.522 3v^{1/2} - 2.408 6$ ,  $R^2 = 0.986 7$ ,说明 RT 在传感器表面的反应是受扩散控制的,与文献[22]报道的一致。

#### 2.8 标准曲线绘制

由图 8 可知,RT 浓度  $X$  与其对应的氧化峰电流  $Y$

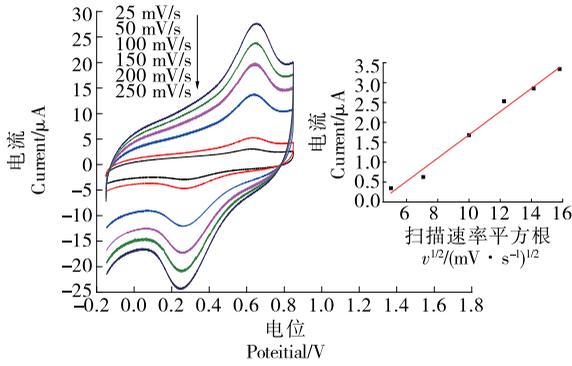


图7 扫描速率对传感器的影响

Figure 7 Effects of scanning rate on sensors

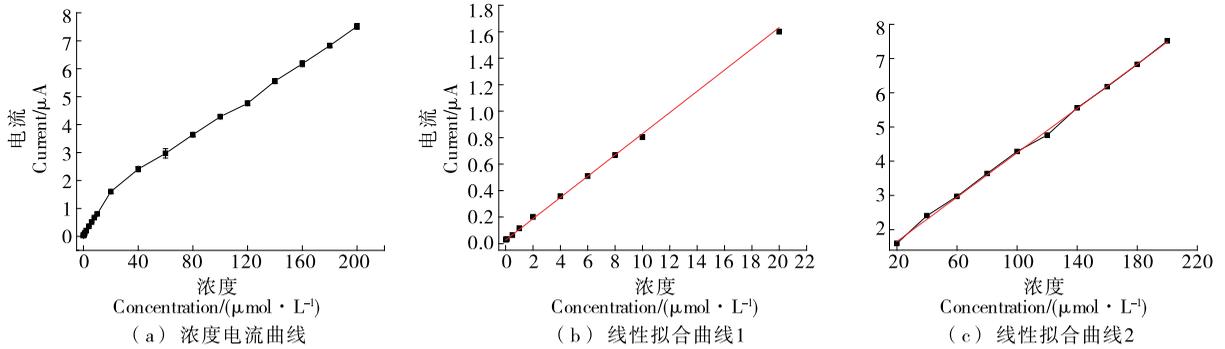


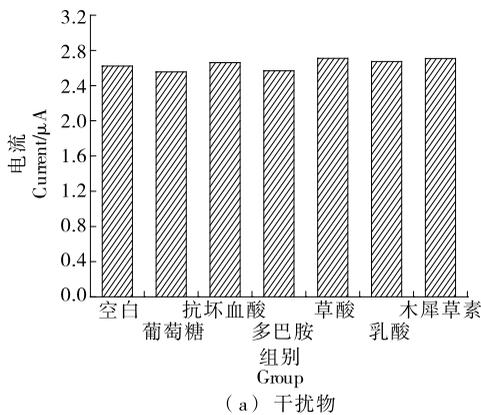
图8 RT浓度与峰电流间的关系曲线

Figure 8 Relation curve between RT concentration and peak current

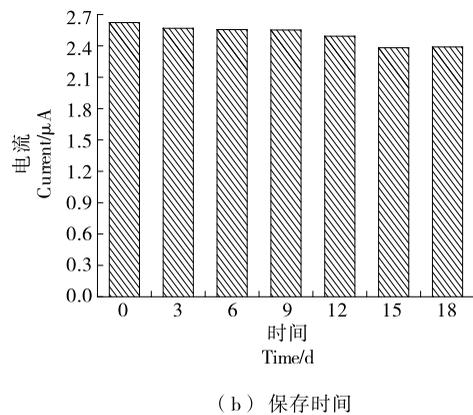
表1 不同传感器检测芦丁的结果

Table 1 Comparison of rutin detection results by different sensors

传感器	线性范围/( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	检出限/( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	文献来源
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /RGO/GCE	0.1~150.0	0.01	[23]
GO-Cs/GCE	0.9~90.0	0.56	[24]
ZnO-rGrO-PB/MCPE	0.07~7.0 和 7.0~100.0	0.02	[25]
Mg-Al-Si@PC/GCE	1~10	0.01	[26]
MB@ZIF-8/GO/GCE	0.1~100.0	0.02	[27]
PtNPs <sup>12</sup> /RGO/GCE	0.05~10.0	0.01	[28]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> @Au/GCE	0.02~20.00 和 20.00~200.00	0.006 4	



(a) 干扰物



(b) 保存时间

图9 不同干扰物和保存时间对传感器的影响

Figure 9 Effects of different interferences and storage time on sensors

分别在 0.02~20.00 和 20~200.00  $\mu\text{mol/L}$  的浓度范围内呈线性关系,线性方程分别为  $Y=0.080\ 3X+0.026\ 8$ ,  $R^2=0.998\ 8$  和  $Y=0.032\ 4X+1.006\ 8$ ,  $R^2=0.998\ 9$ , 检出限( $S/N=3$ )为 0.006 4  $\mu\text{mol/L}$ ,线性范围较宽、检出限较低,明显优于其他电化学传感器(见表 1)。

2.9 传感器的抗干扰性和稳定性

由图 9 可知,加入干扰物后,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>@Au/GCE 对 RT 检测结果与对照组相比偏差均在  $\pm 5\%$  内,说明制备的传感器对常见干扰物有较好的抗干扰能力;当 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>@Au/GCE 被保存 12 d 后其对 RT 的检测结果仍可达到最初的 95.04%,说明其稳定性较好,可适当批量制备保存使用。

## 2.10 实际样品检测

由表 2 可知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2 @ \text{Au}/\text{GCE}$  对苦荞茶中 RT 的检测结果为  $3.236 \mu\text{mol}/\text{L}$ , 分光光度计法对苦荞茶

中 RT 的检测结果为  $3.217 \mu\text{mol}/\text{L}$ , 与分光光度计法检测结果一致, 且其加标回收率为  $97.84\% \sim 103.12\%$ , 回收效果较好, 可信度较高, 满足检测要求。

表 2 实际样品检测结果

Table 2 Measurement results of actual samples ( $n=3$ )

方法	加标浓度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	检测浓度/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2 @ \text{Au}/\text{GCE}$	0.0	3.236	/
	5.0	8.392	103.12
	10.0	13.059	98.23
	30.0	32.588	97.84
分光光度计法	0.0	3.217	/

## 3 结论

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2 @ \text{Au}$  具有很好的分散性,  $\text{TiO}_2 @ \text{Au}$  的载入解决了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  易聚集的弊端, 而且使其具有优良的导电性。利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2 @ \text{Au}$  制备的用于芦丁定量分析的新型  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2 @ \text{Au}/\text{GCE}$  传感器不仅具有较宽的线性范围和较低的检出限, 而且具有重复性和稳定性好的优点, 对常见的共存物具有很好的抗干扰能力。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2 @ \text{Au}/\text{GCE}$  不仅制备成本低, 而且负载的纳米材料可回收再利用, 因此在后续研究中可对  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2 @ \text{Au}$  回收后的二次利用效果进行深入研究。

### 参考文献

- [1] ZHEN Q F, MA H Y, JIN Z X, et al. Electrochemical sensor for rutin detection based on N-doped mesoporous carbon nanospheres and graphene[J]. *New J Chem*, 2021, 45: 4 986-4 993.
- [2] ŞENOCAK A, KHATAEE A, DEMIRBAS E, et al. Ultrasensitive detection of rutin antioxidant through a magnetic micromesoporous graphitized carbon wrapped Co nanoarchitecture[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 312: 1-9.
- [3] NIE Y M, TAO X L, ZHANG H W, et al. Self-assembly of gold nanoclusters into a metal-organic framework with efficient electrochemiluminescence and their application for sensitive detection of rutin[J]. *Anal Chem*, 2021, 93(7): 3 445-3 451.
- [4] PINAR P T, YARDIM Y, ŞENTURK Z. Voltammetric behavior of rutin at a boron-doped diamond electrode. Its electroanalytical determination in a pharmaceutical formulation[J]. *Central European Journal Chemistry*, 2013, 11: 1 674-1 681.
- [5] RANJITH K S, VILIAN A E, GHOREISHIAN S, et al. An ultrasensitive electrochemical sensing platform for rapid detection of rutin with a hybridized 2D-1D MXene- $\text{FeWO}_4$  nanocomposite[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 344: 1-11.
- [6] 胡海洋, 陈红艳. 电化学法对苦荞茶中芦丁含量的测定[J]. *食品科学*, 2015, 36(8): 115-119.  
HU H Y, CHEN H Y. Electrochemical method for the determination of rutin in buckwheat tea[J]. *Food Science*, 2015, 36(8): 115-119.
- [7] 王苑, 赵发琼, 曾百肇. 基于芦丁分子印迹壳聚糖-离子液体功能化石墨烯-碳纳米管的电化学传感器的制备及应用[J]. *分析科学学报*, 2021, 37(4): 500-506.  
WANG Y, ZHAO F Q, ZENG B Z. Preparation and application of a rutin electrochemical sensor based on molecularly imprinted chitosan-ionic liquid functionalized graphene-carbon nanotubes composite[J]. *Journal of Analytical Science*, 2021, 37(4): 500-506.
- [8] 李小蓉, 郭惠, 闫浩, 等. 基于多壁碳纳米管/纳米铜复合材料的电化学传感器测定槐米中芦丁[J]. *分析科学学报*, 2020, 39(3): 377-382.  
LI X R, GUO H, YAN H, et al. Detection of rutin in flos sophorae immaturus using an electrochemical sensor based on multi-walled carbon nanotube/copper nanocomposites[J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, 39(3): 377-382.
- [9] ASKARI N, SALARIZADEH N, ASKARI M B. Electrochemical determination of rutin by using  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles-loaded reduced graphene oxide[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32: 9 765-9 775.
- [10] CHRISTUS A B, PANNEERSELVAM A R, RADHAKRISHNAN K. A novel Hg (II) sensor based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZnO}$  nanocomposite as peroxidase mimics [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 449: 669-676.
- [11] WU W Q, JIA M M, ZHANG Z W, et al. Sensitive, selective and simultaneous electrochemical detection of multiple heavy metals in environment and food using a lowcost  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles/fluorinated multi-walled carbon nanotubes sensor [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 175: 243-250.
- [12] PU Y W, WU Y L, YU Z H, et al. Simultaneous determination of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by an electrochemical sensor based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{C}_3\text{N}_4$  nanocomposites[J]. *Talanta Open*, 2021, 3: 1-6.
- [13] MAZHANI M, ALULA, MURAPE D. Development of a cysteine sensor based on the peroxidase-like activity of  $\text{AgNPs} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$  core-shell nanostructures[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1 107: 193-202.
- [14] YANG W, WENG C Y, LI X Y, et al. A sensitive colorimetric sensor based on one-pot preparation of  $\text{h-Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ppy}$  with high

- peroxidase-like activity for determination of glutathione and  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 338: 1-9.
- [15] TAJIK S, BEITOLLAHI H, SHAHEDI M A, et al. BN- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Pd nanocomposite modified carbon paste electrode: Efficient voltammetric sensor for sulfamethoxazole [J]. *Ceramics International*, 2021, 47: 13 903-13 911.
- [16] DU D, SHI W, WANG L Z, et al. Yolk-shell structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{void}@\text{TiO}_2$  as a photo-fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 400: 484-492.
- [17] 金华丽, 姜海洋. 基于氮掺杂碳球生长金的酶传感器检测蔬菜中的克百威[J]. *食品科学*, 2017, 38(24): 296-301.
- JIN H L, JIANG H Y. Development of acetylcholinesterase biosensor for detection of carbofuran in vegetables based on nitrogen-doped carbon sphere-gold nanoparticles composite modified electrode[J]. *Food Science*, 2017, 38(24): 296-301.
- [18] ZHANG B W, JAOUHARI A E, WU X R, et al. Synthesis and characterization of PEDOT-MC decorated AgNPs for voltammetric detection of rutin in real samples[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 877: 114 632-114 640.
- [19] KONG F Y, LI R F, ZHANG S F, et al. Nitrogen and sulfur co-doped reduced graphene oxide-gold nanoparticle composites for electrochemical sensing of rutin[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 160: 1-23.
- [20] MADURAIVEERAN G, SASIDHARAN M, GANESA N. Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 103: 113-129.
- [21] ZENG X P, ZHANG Y Z, DU X L, et al. A highly sensitive glucose sensor based on a gold nanoparticles/polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composite modified glassy carbon electrode[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 11 944-11 953.
- [22] SIVAM T, GOWTHAMAN N S K, LIM H K, et al. Tunable electrochemical behavior of dicarboxylic acids anchored Co-MOF: Sensitive determination of rutin in pharmaceutical samples [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 622: 1-10.
- [23] ZHANG J J, MEI Q W, DING Y P, et al. Ordered mesoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanospheres as a novel electrocatalyst platform for 1-naphthol and 2-naphthol individual sensing application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35): 29 771-29 781.
- [24] ARVAND M, SHABANI A, ARDAKI M S. A new electrochemical sensing platform based on binary composite of graphene oxide-chitosan for sensitive rutin determination [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(7): 2 332-2 345.
- [25] SOUZA O J D, MASCARENHAS R J, SATPATI A K, et al. A novel ZnO/reduced graphene oxide and prussian blue modified carbon paste electrode for the sensitive determination of rutin[J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62: 262-270.
- [26] YALIKUN N, MAMAT X, LI Y T, et al. Taraxacum-like Mg-Al-Si @porous carbon nanoclusters for electrochemical rutin detection [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186: 6-13.
- [27] WANG Z H, YU G G, XIA J F, et al. One-step synthesis of a Methylene Blue @ ZIF-8-reduced graphene oxide nanocomposite and its application to electrochemical sensing of rutin [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185: 1-8.
- [28] PANG P F, LI H Z, LIU Y P, et al. One-pot facile synthesis of platinum nanoparticle decorated reduced graphene oxide composites and their application in electrochemical detection of rutin[J]. *Anal Methods*, 2015, 7: 3 581-3 586.
- (上接第 64 页)
- [12] 陆振华, 于丽芳, 蔡丹萍, 等. QuEChERS-气相色谱—串联质谱法测定茶叶中水胺硫磷农药残留的不确定度评定[J]. *食品与机械*, 2022, 38(10): 55-60, 68.
- LU Z H, YU L F, CAI D P, et al. Uncertainty evaluation for determination of isocarbophos residues in tea by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(10): 55-60, 68.
- [13] 余星, 常薇, 王咏麟, 等. 液相色谱—柱后衍生法测定苹果中 5 种氨基甲酸酯类农药残留量的不确定性评定[J]. *食品与机械*, 2022, 38(9): 72-76, 133.
- YU X, CHANG W, WANG Y L, et al. Evaluation of uncertainty in determination of five kinds of carbamate pesticide residues in apple by liquid chromatography-post-column derivatization [J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(9): 72-76, 133.
- [14] 国家质量监督检验检疫总局. 移液器: JIG 646—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JIG 646—2006 Locomotive pipette[S]. Beijing: China Metrology Press, 2007.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器: JIG 196—2006 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Working glass container: JIG 196—2006[S]. Beijing: China Metrology Press, 2007.
- [16] 占永革, 龚剑, 黄湘燕. 关于化学分析回收率不确定度评估公式的思考[J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2014, 13(3): 40-46.
- ZHAN Y G, GONG J, HUANG X Y. Thinking on the formulas for uncertainty evaluation of recovery percentage in chemical analysis [J]. *Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition)*, 2014, 13(3): 40-46.
- [17] 范巧成, 范洁. 检测结果测量不确定度评定的简化途径和方法[J]. *理化检验: 化学分册*, 2007, 43(11): 974-975.
- FAN Q C, FAN J. Simplification of the method of evaluation of uncertainty in measurements of testing results[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis*, 2007, 43(11): 974-975.