

废弃花生壳活化热解炭用于检测 芦丁的电化学传感

刘耀鹏^{1,2}, 鲁猷乐^{1,2}, 高 仪^{1,2}, 石 震²,
黄文胜², 郑 寅^{1,2*}

(1. 湖北民族大学 风湿性疾病发生与干预湖北省重点实验室, 湖北 恩施 445000; 2. 湖北民族大学 化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000)

摘要:以废弃花生壳为原料, NaCl 为活化剂, 通过简易的熔融盐一步热解法制得了花生壳活化热解炭 (PHAPC)。通过 SEM、TEM、XRD、XPS、BET、EIS 和 CV 对材料的结构、形貌和电化学性能进行了表征和测试。与未经熔融盐活化的花生壳热解炭 (PHPC) 相比, PHAPC 具有更丰富的孔道结构和更大的比表面积, 同时表现出更优异的导电性与电化学性能。将 PHAPC 或者 PHPC 修饰在玻碳电极 (GCE) 表面, 然后采用微分脉冲伏安法 (DPV) 考察了芦丁在这些电极 (PHAPC/GCE 或 PHPC/GCE) 的电化学行为。结果表明, PHAPC/GCE 对芦丁的电化学活性高于 PHPC/GCE。当芦丁的浓度在 0.05~10 $\mu\text{mol/L}$ 范围内时, 基于 PHAPC/GCE 构建的传感器的响应电流值与其浓度呈现良好的线性关系, 检出限 [信噪比 (r_{SN})=3] 为 0.05 $\mu\text{mol/L}$, 灵敏度为 83.61 $\mu\text{A}\cdot\text{L}/(\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^2)$ 。此外, 该传感器具有良好的重复性, 其相对标准偏差 (RSD) 为 3.06%。采用标准加入法对芦丁片中芦丁进行检测, 回收率为 96.0%~101.5%。

关键词: 生物炭; 废弃花生壳; 芦丁; 电化学传感器; 功能材料

中图分类号: O657.1; TQ460.72 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 12-2467-08

Electrochemical sensing of discarded peanut hull activated pyrolytic carbon for rutin detection

LIU Yaopeng^{1,2}, LU Youluan^{1,2}, GAO Yi^{1,2}, SHI Zhen², HUANG Wensheng², ZHENG Yin^{1,2*}

(1. Hubei Provincial Key Laboratory of Occurrence and Intervention of Rheumatic Diseases, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei, China; 2. College of Chemical and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei, China)

Abstract: Peanut hull activated pyrolytic carbon (PHAPC) was prepared from discarded peanut hull with NaCl as activator by a simple one-step molten salt pyrolysis method. The structure, morphology and electrochemical properties of the PHAPC obtained were then characterized and analyzed by SEM, TEM, XRD, XPS, BET, EIS and CV. Compared with peanut hull pyrolysis carbon (PHPC) without molten salt activation, PHAPC exhibited richer pore structure, larger specific surface area, superior conductivity and electrochemical properties. The electrochemical behavior of rutin at the electrodes (PHAPC/GCE or PHPC/GCE), which was synthesized *via* PHAPC or PHPC modification on the surface of glassy carbon electrode (GCE), was investigated by differential pulse voltammetry (DPV). The results demonstrated that the PHAPC/GCE showed higher electrochemical activity towards rutin than the PHPC/GCE. When the concentration of rutin was in the range of 0.05~10 $\mu\text{mol/L}$, the electrochemical current of rutin on PHAPC/GCE showed a linear relationship, with a detection limit of 0.05 $\mu\text{mol/L}$ [The ratio of signal to noise (r_{SN}) is 3] and a sensitivity of 83.61 $\mu\text{A}\cdot\text{L}/(\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^2)$. Moreover, the sensor displayed good repeatability with a relative standard deviation (RSD) of 3.06%. The standard addition method used for the

收稿日期: 2022-03-14; 定用日期: 2022-06-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220224

基金项目: 国家自然科学基金 (22066010); 湖北民族大学高水平培育项目 (PY22004); 风湿性疾病发生与干预湖北省重点实验室资助; 湖北民族大学研究生教育创新计划 (MYK2021013)

作者简介: 刘耀鹏 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: LYP4812@163.com。联系人: 郑 寅 (1986—), 男, 副教授, E-mail: zhengyin0617@163.com。

detection of rutin in rutin tablets showed excellent recovery percentages from 96.0%~101.5%.

Key words: biochar; discarded peanut hull; rutin; electrochemical sensor; functional materials

生物炭(BC)具有原料来源丰富、廉价易得、制备方法简单等优点,对生物废弃物的回收再利用也符合当前可持续发展的理念。同时,基于BC本身大多具有比表面积大、电子传输率高和活性位点多等优点,已有诸如以秸秆、茶叶废渣、棉花等原料制备的BC在重金属吸附、超级电容器等应用中显现出较好的效果^[1-3]。花生作为中国的主要油料作物和经济作物,平均年产量约为 1.7×10^7 t,其伴随而来的花生壳废弃物也超过了 5.0×10^6 t,而目前花生壳多用于土壤肥料和农村燃料,附加值和利用率低^[4]。花生壳作为常见的生物废弃物,已有研究将其作为原料制备BC并应用于活性炭^[5]、超级电容器^[6-7],而以花生壳为原料制备的BC应用在电化学传感方面的报道还较少,基于花生壳的BC具有比表面积大、孔隙率大和导电性好等特点,说明其具有作为优秀的电极修饰材料构建电化学传感器的潜力。

目前,BC的主要制备途径是将生物质原料活化后再热解,但活化过程依赖强酸或强碱等高腐蚀、高毒性试剂,从而限制了其大规模的生产应用。与常规活化热解法相比,熔融盐替代了常规的强酸强碱性活化剂,在高温下将无机盐转变为活跃的熔融态刻蚀前驱体,使生物质原料可生成具有分级孔隙结构、活性位点多和比表面积大等特点的炭材料^[8-9]。MA等^[10]以高粱秸秆和 $ZnCl_2$ 为原料混合均匀后直接炭化,制得了具有大比表面积和高效离子扩散通道的网状结构多孔炭用于超级电容器。YANG等^[11]用LiCl-KCl对木屑进行一锅活化炭化得到了分级多孔结构的活性炭用于吸附气态汞。在目前所报道的用于熔融盐制备炭材料的无机盐中,NaCl具有价廉易得、绿色无毒的优点,同时对炭材料的石墨化程度和结晶度也有显著提升^[12-13]。目前,通过熔融NaCl活化热解花生壳制备BC,并将其应用于电化学传感方向的研究鲜有报道。芦丁是一种从植物中提取的黄酮类化合物,不仅能降低人体的血脂和胆固醇,而且在抗炎、抗肿瘤、抗氧化等方面起到重要作用^[14-16]。基于芦丁在临床医学中的重要性,有必要建立一种简单、灵敏和低成本的方法来测定治疗药物中的芦丁含量。目前,高效液相色谱法、毛细管电泳、共振光散射、紫外-可见分光光度法等多种分析方法已被用于测定芦丁含量^[17-20],但这些方法大多存在检测时间较长、选择性较差、检测成本较高等缺点;与这些方法相比,电化学传感具有操作简便、选择性强、灵敏度高和检测成本低等优点。另外,由于芦丁的分子结构中含有4个酚羟基,具

有电化学活性高的特点。因此,近年来已有文献和专利报道基于各种修饰电极构建的电化学传感器用于芦丁含量的检测,如铅膜修饰玻碳电极^[21]、离子液体修饰碳糊电极^[22]、碳纳米管表面分子印迹聚合物修饰玻碳电极(GCE)^[23]、纳米金/羧基化多壁碳纳米管/木质素磺酸钠修饰的丝网印刷电极^[24]等,主要依赖于这些修饰材料具有比表面积大、电化学活性和导电性好等优势。然而,这些材料普遍存在原料成本高、制备过程复杂且大多需要高毒性试剂的缺点,限制了其在工业化生产中的应用。因此,寻求一种制备简单、廉价易得,且绿色环保的电极修饰材料对于构建检测芦丁的电化学传感器显得尤为关键。

本文拟以废弃花生壳为原料、NaCl为熔融盐活化剂,通过熔融盐一步热解法来制备花生壳热解炭,利用滴涂法将其修饰在GCE上,构建一种检测芦丁的电化学传感器。探讨NaCl对制备的炭材料的影响,考察芦丁在修饰电极上的电化学行为,建立一种检测芦丁的电化学分析方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

芦丁,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;NaCl、 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF),AR,国药集团化学试剂有限公司;芦丁片(H12020173),天津力生制药股份有限公司;实验用水均为超纯水;电解液为0.1 mol/L磷酸盐缓冲液(PBS, pH=2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0)。

CHI-660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;GSL-1400X型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;Quanta FEG250型扫描电子显微镜、FEI Talos F200型透射电子显微镜、ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司;XRD-7000型X射线单晶衍射仪,日本Shimadzu公司;Autosorb-iQ-TPX型全自动比表面和孔径分析仪,美国Quantachrome公司。

1.2 炭材料制备

花生壳来源于当地农贸市场。将得到的花生壳切成小块,用超纯水洗净后于80℃烘12 h,备用。将 $m(\text{干燥花生壳}):m(\text{NaCl})=1:1$ 共5 g混合均匀后放置于管式炉中,在 N_2 氛围下以5℃/min的速率升至801℃并在该温度下维持3 h,以10℃/min的速率退火至室温后,将得到的材料依次用无水乙醇和超纯水分别洗涤3次,然后在110℃烘8 h,得到熔融盐活化的花生壳热解炭(PHAPC)。作为对照,称取

等量干燥花生壳按上述相同步骤进行反应和处理, 得到未用熔融盐活化的花生壳热解炭 (PHPC)。

1.3 修饰电极的制备和电化学传感器的构建

GCE 均在含有 0.30、0.05 μm 抛光粉 (Al_2O_3) 的麂皮上打磨, 并分别在无水乙醇、超纯水中各超声 10 min, 备用。分别取 5 mg PHAPC 和 PHPC 于 0.5 mL DMF 中, 超声 2 h 制成分散液; 然后, 用移液枪取 5 μL 分散液滴涂在 GCE 表面, 在 120 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 20 min, 将其分别命名为 PHAPC/GCE 和 PHPC/GCE。以 PHAPC/GCE 或者 PHPC/GCE 为工作电极、甘汞电极 (SCE) 为参比电极、铂电极为对电极, 在室温下采用三电极体系构建电化学传感器。

1.4 材料表征测试、电化学性能测试、检测条件优化和芦丁的检测

SEM 测试: 工作电压为 15 kV。TEM 测试: 工作电压为 200 kV。XRD 测试: 工作电压为 40 kV、工作电流为 30 mA, 扫描速率为 8 ($^\circ$)/min。XPS 测试: X 射线 $\text{Al K}\alpha$ 。N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布测试: 采用全自动比表面积和孔径分析仪测试, 吸附气体为 N₂, 用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法测得对应数据。

采用循环伏安法 (CV) 和电化学交流阻抗 (EIS) 对各个电极 (GCE、PHPC/GCE 和 PHAPC/GCE) 在含有 0.1 mol/L KCl 的 0.05 mol/L $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液 [是由铁氰化钾 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 和三水合亚铁氰化钾 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 组成] 中进行电化学行为测试。CV 测试的电位范围为 -0.1~0.6 V。EIS 测试的测试电位为开路电位, 测试频率范围为 0.01~ 1.0×10^5 Hz, 振幅为 0.005 V。

采用微分脉冲伏安法 (DPV) 考察了电解液 pH 对传感器响应电流的影响。以 PHAPC/GCE 为工作电极, 以含有 10 $\mu\text{mol/L}$ 芦丁的不同 PBS (pH=2.0~7.0) 为支持电解液。通过 CV 法研究不同扫描速率对 PHAPC/GCE 中芦丁电化学响应的影响。电位范围为 0.3~0.7 V, 在含有 10 $\mu\text{mol/L}$ 芦丁的 PBS (pH=3.0) 中考察不同扫描速率 (20~300 mV/s, 步长为 20 mV/s) 的影响。

采用微分脉冲伏安法 (DPV) 进行芦丁的定量分析。电解液为 pH=3.0 的 PBS, 测试条件: 电位范围为 0.3~0.7 V, 振幅为 0.05 V, 脉冲宽度为 0.05 s。

2 结果与讨论

2.1 PHAPC 的表征

材料的微观形貌和内部结构采用 SEM 和 TEM 进行了表征, 结果见图 1。从图 1a、b 可以发现, 与 PHPC 相比, PHAPC 具有三维多孔结构, 且存在一定量大小不一、分散不均的孔隙结构, 这说明在

高温条件下, 无机盐 (NaCl) 转变为由活跃的正负离子组成的熔融状态, 刻蚀了花生壳前驱体, 在炭化过程中大小不一的熔融盐穿透前驱体, 获得了具有分级孔隙结构的炭材料^[25]。从图 1c、d 可以看到, PHAPC 和 PHPC 都显示不规则形状的片层结构, 而 PHAPC 的炭层较薄, 进一步证明 NaCl 高温熔融后可以刻蚀炭材料^[3]。

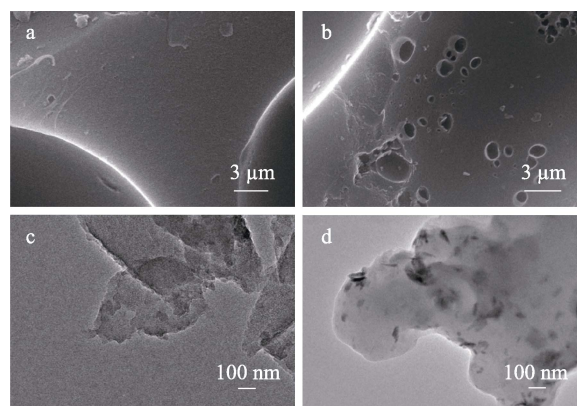


图 1 PHPC (a) 和 PHAPC (b) 的 SEM 图; PHPC (c) 和 PHAPC (d) 的 TEM 图

Fig. 1 SEM images of PHPC (a) and PHAPC (b); TEM images of PHPC (c) and PHAPC (d)

图 2 为花生壳热解炭的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图。

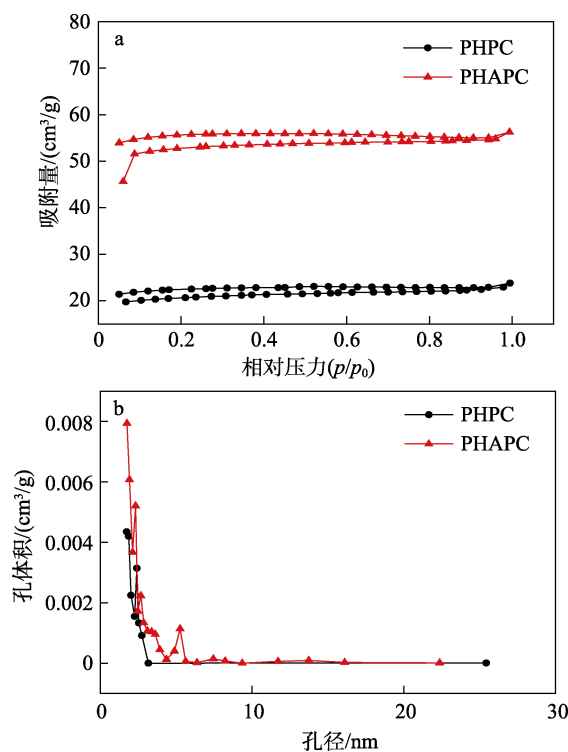


图 2 PHPC 和 PHAPC 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of PHPC and PHAPC

从图 2a 可以看出, 两条 N₂ 吸附-脱附等温线都是类 IV 型^[26], 但 PHAPC 的吸附量明显大于 PHPC, 并存在明显的滞后环, 说明 PHAPC 中存在孔径不一的多孔结构。由图 2b 可以看出, 与 PHPC 相比, PHAPC 的孔径主要分布在 10 nm 以内, 且同时存在微孔和介孔, 这有利于电解质离子的传输^[27]。通过计算, PHPC 的比表面积和孔体积分别为 64.16 m²/g 和 0.0347 cm³/g, PHAPC 的比表面积和孔体积分别为 167.10 m²/g 和 0.0844 cm³/g。结果表明, 与 PHPC 相比, PHAPC 的比表面积增加了约 1.6 倍, 孔体积增加了约 1.4 倍, 熔融盐活化热解可以有效地提高炭材料的比表面积和孔体积。

采用 XRD 对材料进行了物相分析, 结果见图 3。由图 3 可知, PHAPC 和 PHPC 在 2θ=23°和 43°左右存在两个较宽的衍射峰, 分别对应石墨碳的(002)和(100)晶面, 表明 PHAPC 和 PHPC 主要由非晶态的石墨碳构成, 这类结构可赋予材料较好的导电性^[28]。

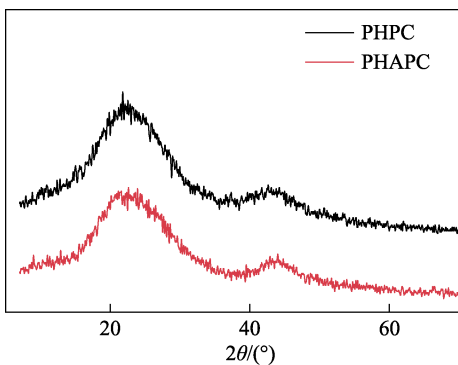


图 3 PHPC 和 PHAPC 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of PHPC and PHAPC

使用 XPS 确定材料表面的元素组成及其结合特性, 结果见图 4。

从 XPS 全谱图 (图 4a) 可以明显看出, PHAPC 和 PHPC 主要是由 C 和 O 两种元素组成。在 PHAPC 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图 (图 4b) 中, 其峰可分为石墨碳 (284.2 eV)、C—O (285.2 eV) 和 C=O (286.4 eV)。高分辨 O 1s XPS 谱图被分为—OH 或者 C—O—C (532.4 eV) 和—COOR (533.8 eV) 两个峰。大量石墨碳的存在可以促进电子转移, 并增加炭材料的电导率, 而丰富的含氧官能团可以增加活性位点^[29]。

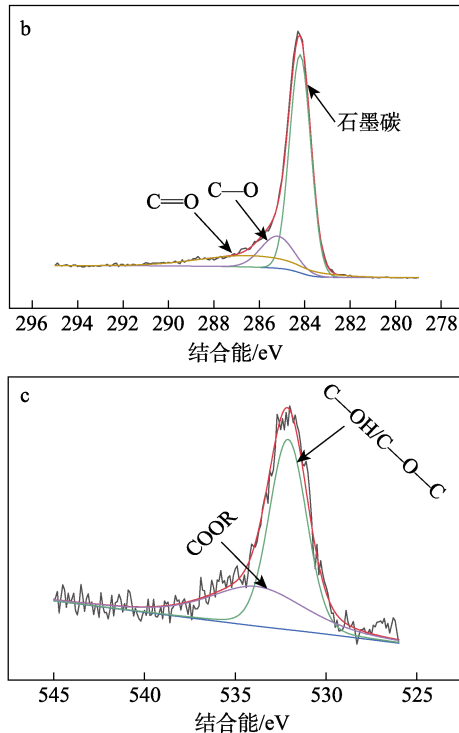
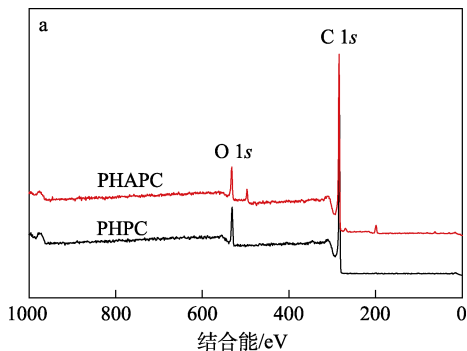


图 4 PHPC 和 PHAPC 的 XPS 全谱 (a); PHAPC 的高分辨 C 1s (b) 和 O 1s (c) XPS 谱图
Fig. 4 XPS full spectra of PHPC and PHAPC (a); High-resolution XPS spectra of C 1s (b) and O 1s (c) of PHAPC

2.2 PHAPC 的电化学表征

通过 CV 法对各个电极在含有 0.1 mol/L KCl 的 0.05 mol/L Fe[(CN)₆]^{3-/4-} 溶液中进行电化学表征, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 所有电极的 CV 曲线都呈现出一对显著的氧化还原峰, 表明所有电极具有准可逆性^[30]。与 GCE 相比, PHAPC/GCE 的氧化还原峰电流 (I) 明显增大, 表明 GCE 经过 PHAPC 修饰后, 加速了电极的电子转移, 增强了电化学响应。

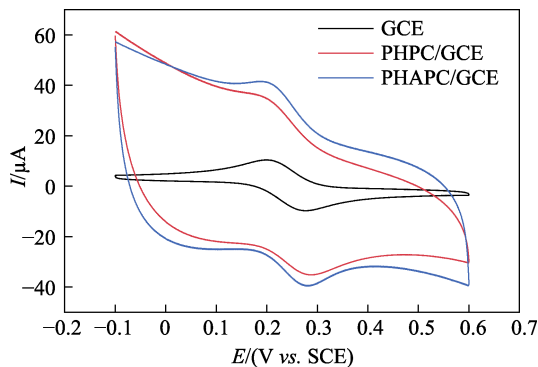


图 5 GCE、PHPC/GCE 和 PHAPC/GCE 的 CV 曲线
Fig. 5 CV curves of GCE, PHPC/GCE and PHAPC/GCE

为了研究改性电极的界面特性, 在含有 0.05 mol/L KCl 的 0.1 mol/L Fe[(CN)₆]^{3-/4-} 中, 通过 EIS 法研究了 GCE、PHPC/GCE 和 PHAPC/GCE 的性质, 图 6 为不同修饰电极的奈奎斯特曲线。EIS 的结果可分为在高频率下的半圆直径 (对应于电子转移电阻) 和在低

频率下的直线部分 (对应于扩散过程)^[31]。如图 6 所示, PHAPC/GCE 的电子转移电阻最小, 可能是因为通过熔融盐活化热解后的炭材料中存在分级孔隙结构, 使电极与电解液接触的有效面积增加, 电子传输速率更快。

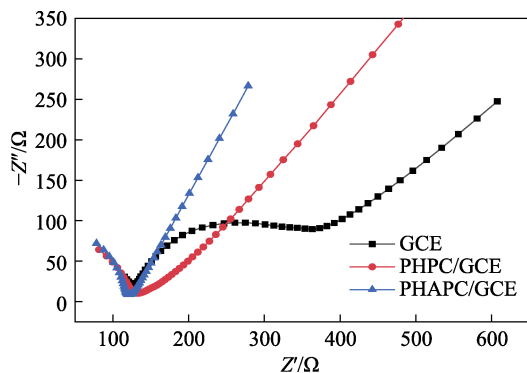


图 6 GCE、PHPC/GCE 和 PHAPC/GCE 的奈奎斯特曲线
Fig. 6 Nyquist plots of GCE, PHPC/GCE and PHAPC/GCE

2.3 不同电极对芦丁的电化学行为

采用 DPV 法评估电极对芦丁的电催化活性, 比较了不同电极在含有 10 μmol/L 芦丁的 PBS (pH=3.0) 中的响应电流, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 与 GCE 相比, 芦丁在 0.48 V 左右对 PHAPC/GCE 和 PHPC/GCE 的响应峰电流都显著增大, 而两者的差值为 24.72 μA, 表明芦丁对 PHAPC/GCE 的敏感度明显高于 PHPC/GCE, 这归因于 PHAPC 有效增加了 GCE 的比表面积, 并且提供了更多的电化学反应活性位点, 从而提高了修饰电极对芦丁的电催化作用。

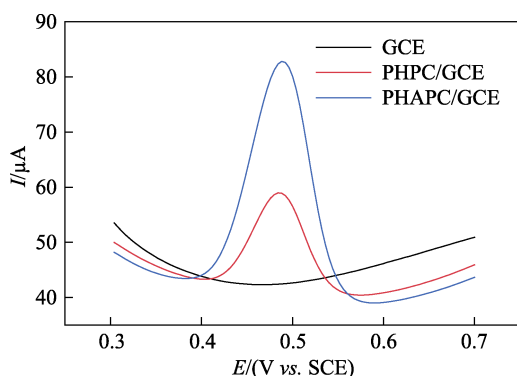


图 7 不同电极 (GCE、PHPC/GCE 和 PHAPC/GCE) 的 DPV 曲线

Fig. 7 DPV curves of different electrodes (GCE, PHPC/GCE and PHAPC/GCE)

2.4 电化学实验条件的优化

2.4.1 pH 的影响

为了提高实验的灵敏度和选择性, 采用 DPV 法考察了电解液 pH 对传感器响应电流的影响。以 10 μmol/L 的芦丁为分析物, 以 PHAPC/GCE 为工作电极, 不同 pH 的 PBS (2.0~7.0) 为支持电解液, 观察峰电流和峰电位的变化, 结果如图 8 所示。

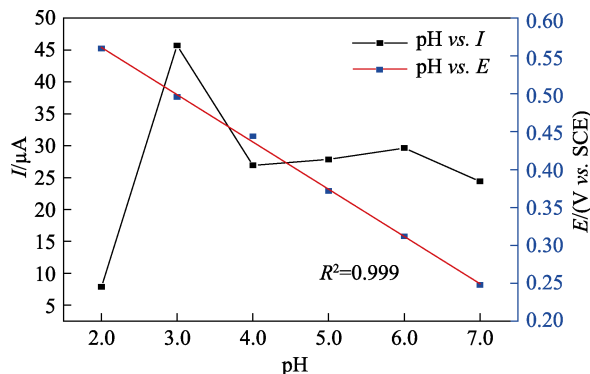


图 8 芦丁检测的峰电位与 pH 的关系以及 pH 对峰电流的影响

Fig. 8 Relationship between peak potential and pH as well as effect of pH on peak current for rutin detection

由图 8 可知, 随着溶液的 pH 从 2.0 增加到 7.0, 峰电位 (E) 呈线性下降趋势, 其线性关系式为 $E = -0.0624\text{pH} + 0.6861$ ($R^2 = 0.999$), 斜率为 -0.0624 , 该值与 Nernst 理论值 (-0.059) 相近, 说明参与氧化反应的电子数和质子数相等^[32-33]。芦丁的峰电流 (I) 在 pH 2.0~7.0 范围内先增大后减小, 当 pH=3.0 时达到最大。因此, 在后续实验中均选 pH 3.0 的 PBS 作为电解液, 以提高检测的灵敏度。

2.4.2 扫描速率的影响

通过 CV 法研究扫描速率对 PHAPC/GCE 中芦丁电化学响应的影响。图 9a 为以 PHAPC/GCE 为工作电极, 在 pH=3.0 的 PBS 缓冲液下不同扫描速率 (20~300 mV/s, 步长为 20 mV/s) 对含有 10 μmol/L 芦丁的 CV 影响。

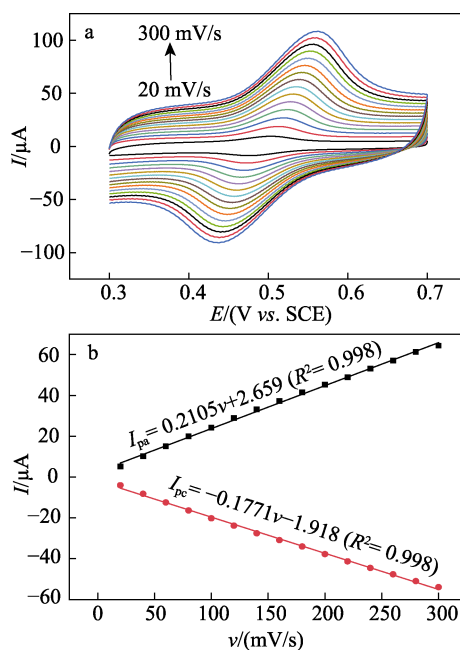


图 9 不同扫描速率的 CV 图 (a) 以及芦丁的氧化还原峰电流与扫描速率之间的线性关系 (b)

Fig. 9 CV curves (a) of different scan rates and linear relationship plot between redox peak currents of rutin versus scan rate (b)

如图 9a 所示,当扫描速率在 20~300 mV/s 范围内增加时,芦丁的氧化峰电流 (I_{pa}) 和还原峰电流 (I_{pc}) 逐渐增加。图 9b 为不同扫描速率与峰电流的线性拟合图。从图 9b 可以看出, I_{pa} 和 I_{pc} 均随着扫描速率的增加而增大,表明芦丁在 PHAPC/GCE 电极表面上主要是受吸附控制^[34]。

2.5 校准曲线与检出限

在最佳实验条件下,利用 DPV 法连续测定不同浓度的芦丁,结果如图 10a 所示。

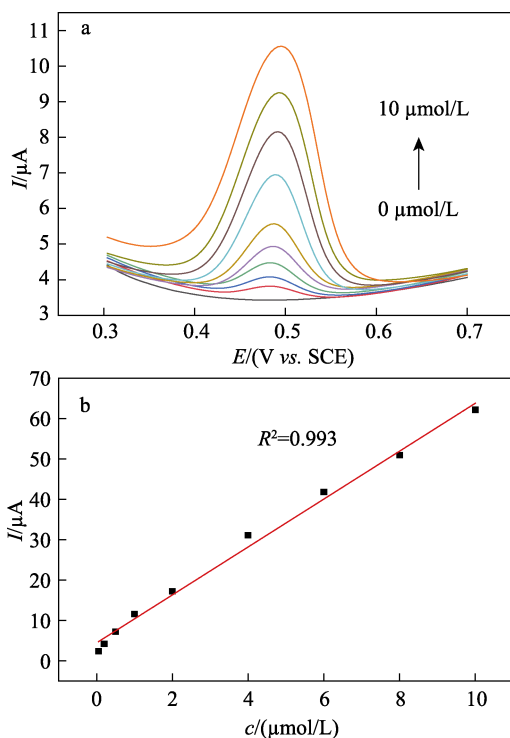


图 10 不同浓度芦丁的 DPV 曲线 (a); 响应电流和芦丁浓度的线性关系 (b)

Fig.10 DPV curves (a) of various concentrations rutin; Linear relationship of between response current and concentration of rutin (b)

由图 10a 可知,芦丁对 PHAPC/GCE 的响应电流值随浓度在 0~10 $\mu\text{mol/L}$ (0、0.05、0.20、0.50、1、2、4、6、8、10 $\mu\text{mol/L}$) 范围内线性增加,线性回归方程为 $I=5.936c+4.437$ ($c, \mu\text{mol/L}; R^2=0.993$) (图 10b) 检出限为 0.05 $\mu\text{mol/L}$ [信噪比 (r_{SN})=3], 灵敏度为 83.61 $\mu\text{A}\cdot\text{L}/(\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^2)$ 。

表 1 不同修饰电极检测芦丁的性能对比

Table 1 Performance comparison of some modified electrodes for detecting rutin

修饰电极	线性范围/ $(\mu\text{mol/L})$	检出限/ $(\mu\text{mol/L})$	参考文献
PtNPs/GCE	0.1~15	0.06	[35]
pMB/GCE	0.6~20	0.15	[36]
Ag-TiO ₂ -CS/GCE	0.5~100	0.10	[37]
PHAPC/GCE	0.05~10	0.05	本文

如表 1 所示,与其他文献相比,本文基于 PHAPC/GCE 构建的电化学传感器,制造工艺简单、成本低;在性能上具有线性范围宽、检出限低和灵敏度高优点,而且以生物废弃物花生壳和可回收利用的 NaCl 为原料,符合当代绿色化学的理念。

2.6 传感器稳定性、重现性和抗干扰性

以 PHAPC/GCE 为工作电极构建电化学传感器,在含有 10 $\mu\text{mol/L}$ 芦丁的 PBS (pH=3.0) 中进行 DPV 测试,观察其电流值变化以检验电极的稳定性和重现性。将 PHAPC/GCE 电极在室温下放置 7 d 后,在上述条件下,芦丁的响应电流为初始电流 (38.95 μA) 的 97.26%,结果表明,电极具有突出的稳定性。通过同一根 PHAPC/GCE 电极连续检测芦丁 15 次,响应电流的相对标准偏差 (RSD) 为 3.06%,表明该电极具有良好的重现性。

同时,为了检验构建的电化学传感器的抗干扰性能,通过加入不同共存物的干扰,观察芦丁响应电流的影响,结果如图 11 所示。

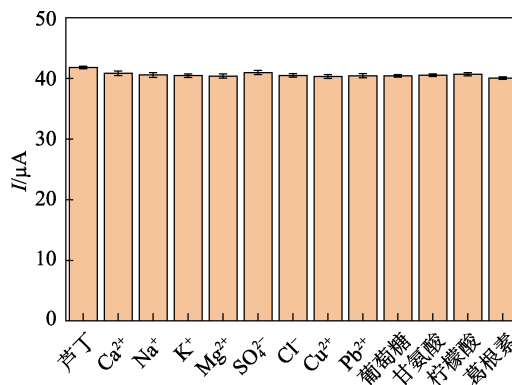


图 11 在不同干扰物下,芦丁在 PHAPC/GCE 上的峰电流
Fig. 11 Current of peak of rutin recorded on PHAPC/GCE in different interferences

由图 11 可知,在 10 $\mu\text{mol/L}$ 的芦丁溶液中,加入芦丁 100 倍无机离子如 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 10 倍的葡萄糖、甘氨酸、柠檬酸、葛根素对检测结果的影响均 < 5% (峰电流变化),说明该电化学传感器具有良好的抗干扰性。其原因是在 0.48 V 左右 (即芦丁的出峰电位),PHAPC 和芦丁之间的相互作用可能会改变产物的吉布斯自由能^[38],表现出良好的电催化活性,而加入的共存物在此电位不具有明显的电催化活性。

2.7 实际药品检测效果

为了验证文中所构建的电化学传感器检测芦丁的可靠性。采用加标回收法对芦丁片 (H12020173) 中芦丁进行定量检测,并进行回收率分析,结果如表 2 所示。由表 2 可知,回收率在 96.0%~101.5% 范围内, $RSD \leq 3.5\%$ 。以上结果表明,PHAPC/GCE 可以有效地应用于芦丁的实际药品检测。

表 2 实际样品中芦丁含量的检测 ($n=3$)
Table 2 Detection of rutin content in real samples ($n=3$)

样品	标定值/ ($\mu\text{mol/L}$)	检测值/ ($\mu\text{mol/L}$)	加入量/ ($\mu\text{mol/L}$)	测定值/ ($\mu\text{mol/L}$)	回收率 /%	RSD /%
	2.00	1.96	0.50	2.44	96.0	3.2
H1202173	2.00	2.12	2.00	4.09	98.5	2.8
	2.00	2.03	6.00	8.12	101.5	3.5

3 结论

以废弃花生壳为碳源, NaCl 为活化剂, 采用一步熔融盐活化热解法制备了一类生物质多孔炭材料; 与 PHPC 相比, PHAPC 具有丰富的孔道结构, 比表面积增加了 1.6 倍, 石墨化程度更高。将其作为修饰材料构建的电化学传感器对芦丁具有选择性吸附性能, PHAPC/GCE 与 PHPC/GCE 的 DPV 电流响应差值为 $24.72 \mu\text{A}$ 。说明其中熔融盐起到了重要的作用, 提高了炭材料的电化学活性和导电率。本文探究的材料制备方法绿色环保简易, 也符合当今废弃物再利用的可持续发展理念, 其构建的传感器对芦丁的检测具有检出限低、灵敏度高和稳定性好等特点。

参考文献:

[1] TONG X J, LI J Y, YUAN J H, *et al.* Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(2): 828-834.

[2] JIANG T Y, JIANG J, XU R K, *et al.* Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3): 249-256.

[3] ZHANG L, XU L, ZHANG Y G, *et al.* Facile synthesis of bio-based nitrogen- and oxygen-doped porous carbon derived from cotton for supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(7): 3869-3877.

[4] DONG W Z (董文召), HAN S Y (韩锁义), XU J (徐静), *et al.* Research status and application prospect of peanut shell[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin (中国农学报)*, 2019, 35(32):14-19.

[5] ZHANG T J (张铁军), OU X T (欧晓婷), KONG L Y (孔令漪), *et al.* Study on preparation of activated carbon using microwave method from submerged shells and peanut shells and comparison of of the adsorption property[J]. *Chemical and Biological Engineering (生物化工)*, 2017, 3(3): 9-13.

[6] KESAVAN T, RAAJU S A S, DHARANESHWAR S, *et al.* N-doped carbon nanosheets from biomass for ultra long-cycling and high energy density symmetric supercapacitors[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, 10(5): 051004-051018.

[7] SYLLA N F, NDIAYE N M, NGOM B D, *et al.* Ex-situ nitrogen-doped porous carbons as electrode materials for high performance supercapacitor[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 332-345.

[8] LIU W J, JIANG H, YU H Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12251-12285.

[9] ZHANG L M, YOU T T, ZHOU T, *et al.* Interconnected hierarchical porous carbon from lignin-derived byproducts of bioethanol production for ultra-high performance supercapacitors[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(22): 13918-13925.

[10] MA G F, HUA F T, SUN K J, *et al.* Porous carbon derived from sorghum stalk for symmetric supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 103508-103516.

[11] YANG J P, XU H, CHEN H, *et al.* Removal of flue gas mercury by porous carbons derived from one-pot carbonization and activation of wood sawdust in a molten salt medium[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127336-127349.

[12] KAMALI A R, YANG J G, SUN Q. Molten salt conversion of polyethylene terephthalate waste into graphene nanostructures with high surface area and ultra-high electrical conductivity[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467: 539-551.

[13] KAMALI A R, YANG J G. Effect of molten salts on the structure, morphology and electrical conductivity of PET-derived carbon nanostructures[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 177: 109184-109195.

[14] CHEN G, ZHANG H W, YE J N. Determination of rutin and quercetin in plants by capillary electrophoresis with electrochemical detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 423(1): 69-76.

[15] TEMERK Y M, IBRAHIM H S M, SCHUHMANN W. Cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of the antitumor drug rutin in pharmaceuticals, human urine, and blood serum[J]. *Microchimica Acta*, 2006, 153(1/2): 7-13.

[16] TAO J, HU Q X, YANG J, *et al.* In vitro anti-HIV and -HSV activity and safety of sodium rutin sulfate as a microbicide candidate[J]. *Antiviral Research*, 2007, 75(3): 227-233.

[17] HASSAN H N A, BARSOUM B N, HABIB I H I. Simultaneous spectrophotometric determination of rutin, quercetin and ascorbic acid in drugs using a Kalman filter approach[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1999, 20(1): 315-320.

[18] CHEN Z, ZHANG L Y, CHEN G. Microwave-assisted extraction followed by capillary electrophoresis-amperometric detection for the determination of antioxidant constituents in *Folium Eriobotryae*[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1193(1): 178-181.

[19] LIU Q, CAI W S, SHAO X G. Determination of seven polyphenols in water by high performance liquid chromatography combined with preconcentration[J]. *Talanta*, 2008, 77(2): 679-683.

[20] ZHAN G C, LI Z, JUN H C, *et al.* A sensitive rutin assay using a simple probe manganese sulfate based on its novel resonance light scattering decrease phenomenon[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, 71(2): 344-349.

[21] KATARZYNA T. Sensitive voltammetric determination of rutin at an *in situ* plated lead film electrode[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2009, 49(2): 558-561.

[22] SUN W, YANG M X, LI Y Z, *et al.* Electrochemical behavior and determination of rutin on a pyridinium-based ionic liquid modified carbon paste electrode[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2008, 48(5): 1326-1331.

[23] LI L (李蕾), ZENG Y B (曾延波), TANG C G (汤传贵) *et al.* A molecularly imprinted polymer on the surface of carbon nanotubes and the preparation method and application: CN103965418A[P]. 2014-08-06.

[24] WANG F (王芳), GUO J F (郭建峰), ZHANG Y L (张艳玲), *et al.* Preparation and detection method of electrochemical sensor for analysis of tea polyphenols and its components: CN114166908A[P]. 2022-03-11.

[25] FECHLER N, FELLINGER T P, ANTONIETTI M. "Salt templating": A simple and sustainable pathway toward highly porous functional carbons from ionic liquids[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(1): 75-79.

[26] LI J, LIU W L, XIAO D, *et al.* Oxygen-rich hierarchical porous carbon made from pomelo peel fiber as electrode material for supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 918-924.