

N、P 共掺杂莲藕生物碳材料 用于芦丁的电化学传感

王小宇, 高 仪, 刘耀鹏, 鲁猷栾, 郑 寅*, 黄文胜

(湖北民族大学 化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000)

摘要: 以莲藕为生物质原料、聚磷酸铵 (APP) 为氮磷掺杂剂制备了一种 N、P 共掺杂生物质碳材料, 采用 SEM、TGA、XRD、XPS 和 FTIR 对材料的结构、形貌和元素组成进行了表征, 并以该碳材料修饰玻碳电极, 构建了一种检测芦丁的电化学传感器。采用电化学阻抗谱、循环伏安法和差分脉冲伏安法考察了传感器的电化学性能及芦丁在不同电极上的电化学行为。结果表明, 在莲藕与 APP 质量比为 1 : 1、热解温度为 800 °C 条件下, 制备的热解碳材料修饰电极对芦丁的检测效果最好。在最优化条件下, 芦丁浓度与该修饰电极的响应电流呈线性关系, 检出范围为 0.01~10 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 $1.19 \times 10^{-2} \mu\text{mol/L}$ (信噪比=3)。此外, 该修饰电极对双黄连口服液和健康人尿样中芦丁的测定效果良好。

关键词: 芦丁; 非金属掺杂; 生物质衍生多孔碳材料; 电化学性能; 电化学传感器

中图分类号: TQ127.11; O657.1; TP212.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1544-09

N, P co-doped lotus root biocarbon material for electrochemical sensing of rutin

WANG Xiaoyu, GAO Yi, LIU Yaopeng, LU Youlun, ZHENG Yin*, HUANG Wensheng

(School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, Hubei, China)

Abstract: N, P co-doped biocarbon material was prepared from lotus root and ammonium polyphosphate (APP), and characterized by SEM, TGA, XRD, XPS and FTIR for analyses of structure, morphology and elemental composition. The N, P co-doped biocarbon material was then used to modify glassy carbon electrode and construct an electrochemical sensor for rutin detection, and the electrochemical performance of the sensor as well as the electrochemical behavior of rutin on different electrodes were further investigated by electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry. The results showed that, with a mass ratio of lotus root to APP of 1 : 1 and pyrolysis temperature of 800 °C, the electrode prepared from the N, P co-doped biocarbon material exhibited the best detection effect on rutin. Moreover, the rutin concentration had a linear relationship with the response current of the modified electrode, and the detection range was 0.01~10 $\mu\text{mol/L}$ with the detection limit of $1.19 \times 10^{-2} \mu\text{mol/L}$ (signal to noise ratio=3). In addition, the modified electrode displayed high sensitivity of rutin detection in Shuanghuanglian oral liquid and healthy human urine samples.

Key words: rutin; non-metal doping; biomass derived porous carbon materials; electrochemical properties; electrochemical sensor

芦丁是一种重要的黄酮类化合物, 广泛存在于豆类、水果、蔬菜、植物种子、桑白皮、荞麦和古

柯等天然植物中^[1-2]。其在抗病毒、抗氧化、抗肿瘤、抗过敏、稀释血液、止泻及调节免疫等方面具有重

收稿日期: 2022-10-17; 定用日期: 2022-12-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220948

基金项目: 国家自然科学基金 (22066010); 国家级大学生创新创业项目 (202110517006); 湖北民族大学高水平科研成果校内培育项目 (PY22004); 湖北民族大学硕士研究生科研创新资助项目 (MYK2022030)

作者简介: 王小宇 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 13451190840@163.com。联系人: 郑 寅 (1986—), 男, 副教授, E-mail: zhengyin0617@163.com。

要的生理作用^[3]。因此, 开发一种高效检测药物、食品和临床样品中芦丁含量的方法尤为重要。目前, 芦丁检测的方法有毛细管电泳法^[4]、高效液相色谱法^[5]、顺序注射分析法^[6]、化学发光法^[7]、紫外-可见分光光度法^[8]、流动注射分析法^[9]和电化学法^[10]等, 与其他方法相比, 电化学法具有操作简单、成本低、响应快、可实现实时检测等优点。

电化学法的分析信息是由待测物和传感电极上的识别层相互作用产生的电信号获得的^[11]。因此, 电极修饰材料作为传感电极识别层的关键材料起着至关重要的作用。目前, 用于检测芦丁的电化学传感器电极修饰材料主要有以下几类: 石墨烯复合材料^[12]、导电聚合物^[13]、纳米金属复合材料^[14]和生物质衍生的多孔碳材料^[15]。其中, 生物质衍生的多孔碳材料作为一种生物再利用资源, 具有价廉易得、比表面积较大、稳定性良好等优点, 成为近年来研究的热点。PANG 等^[16]以花生壳、甘蔗渣和玉米芯等 6 种生物质为原料, 以 KOH 为活化剂, 通过高温炭化法制备了 6 种具有良好电化学性能的生物源多孔碳, 其中花生壳源多孔碳修饰电极显现出对芦丁良好的响应, 线性范围为 5.0~1.0 $\mu\text{mol/L}$, 检出限为 2.0 nmol/L。尽管生物质衍生的多孔碳材料作为电极修饰材料已在芦丁的电化学检测方面显现出较好的潜力, 但由于其表面微孔和介孔结构的分级多孔结构较少, 难以达到理想的检测效果。因此, 对生物质衍生多孔碳材料进行有效改性, 提高其电化学活性具有重要意义。

目前, 生物质衍生多孔碳材料的改性主要通过制备条件的改进、表面官能团的引入、金属或非金属元素的掺杂等方式来实现。其中, 在生物质多孔碳材料结构中进行金属或非金属元素的掺杂是提高其电化学活性的有效途径。相对于金属元素掺杂, 非金属元素掺杂具有原料成本低廉、制备过程简单的优点。通过非金属元素掺杂制备的碳材料已广泛应用于制备催化剂材料^[17]和超级电容器材料^[18]。LI 等^[19]以废柚子皮为原料、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为活化剂和杂原子掺杂剂, 利用高温炭化法制备了一种具有微孔和介孔结构的 N、P 共掺杂纳米片, 该改性碳材料有较大的比表面积和碳层间距、丰富的缺陷和活性位点, 可用来改善电化学储能性能。ZHENG 等^[20]以废旧莲蓬为原料、KOH 为活化剂、植酸 (PA) 和三聚氰胺为磷源和氮源, 利用高温炭化法制备了一种 N、P 共掺杂多孔碳材料, 该材料具有较大的比表面积和丰富的孔结构, 对氧化还原反应具有较高的电化学活性。由此可说明, N 和 P 的掺杂可以使碳结构产生额外的活性位点和丰富的孔道结构, 有利于提高其电化学活性^[21]。因此, 利用 N、

P 共掺杂制备的生物质衍生多孔碳材料具有较好的应用于电化学传感器的潜力。但目前鲜见有将 N、P 共掺杂生物质衍生多孔碳材料应用于检测芦丁的电化学传感器的研究。

本文拟以莲藕为生物质原料、KOH 为活化剂、聚磷酸铵 (APP) 为 N、P 掺杂剂, 通过高温热解法来制备一类 N、P 共掺杂生物质衍生碳材料, 将其作为电极修饰材料构建一种用于检测芦丁的电化学传感器, 在最优条件下探究该电化学传感器对芦丁的检出范围和检出限以及在实际样品中的应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

莲藕, 农贸市场; 双黄连口服液, 10 mL/支, 哈尔滨药业集团三精药业有限公司; KOH、无水乙醇 (EA)、 NaH_2PO_4 、KCl, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; APP、芸香苷水合物 (芦丁)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; KH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 H_3PO_4 , 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 浓硝酸 (质量分数为 65%~68%), 武汉市洪山中南化工试剂有限公司。实验用水均为超纯水, 自制。

CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; PHS-3C 型 pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司; P680LPG 型高效液相色谱仪 (HPLC), 美国 Agilent 公司; Quanta EG250 型扫描电子显微镜 (SEM)、Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; TG/DTA6300 热重分析仪 (TGA), 日本精工电子有限公司; XRD-7000 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Shimadzu 公司; ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; QUADRASORB SI 全自动比表面积与孔隙度分析仪, 美国康塔仪器公司; KZ-HQ 型超纯水机, 上海科治环保设备有限公司。

1.2 方法

修饰电极的制备及芦丁的检测机理如图 1 所示。

1.2.1 材料制备

将莲藕洗净, 切成 1 cm×1 cm×1 cm 小块, 放于烘箱中, 于 70 °C 下干燥 5 h, 然后置于 200 mL 质量浓度为 56.1 g/L 的 KOH 水溶液中浸泡 5 h, 过滤, 然后用超纯水冲洗, 于 120 °C 下干燥 10 h, 研磨得到前驱体, 记为 LRPC。将 LRPC 与 APP 以质量比 1 : 1 混合, 在 N_2 气氛下以 5 °C/min 的速率升温至 800 °C 进行热解, 并保持 2 h, 自然冷却至室温, 得到黑色粉末状热解产物。将得到的热解产物命名

为 N&P/LRPC-800-1。为了进行比较，在相同的热解条件下，制备了不含 APP 的碳材料和 LRPC 与 APP 以质量比 1 : 2 混合的碳材料，分别命名为

LRPC-800 和 N&P/LRPC-800-2。LRPC 与 APP 以质量比 1 : 1 混合后未经热解的混合物记为 N&P/LRPC-1。

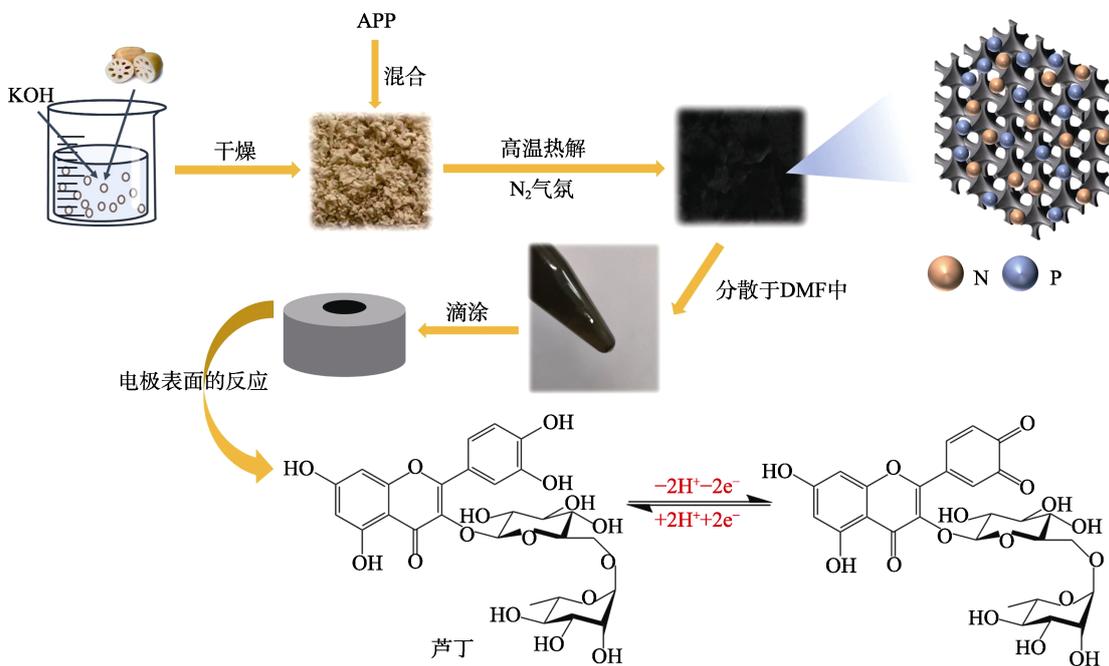


图 1 修饰电极的制备流程及与芦丁在电极表面上的反应机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of modified electrode and reaction mechanism with rutin on the electrode surface

1.2.2 修饰电极的制备及电化学传感器的构建

在对电极进行改性之前，首先用 0.05 μm 的 Al₂O₃ 浆料对玻碳电极 (GCE) 进行抛光打磨，然后依次用硝酸 (浓硝酸和水体积比为 1 : 1)、无水乙醇和超纯水洗涤。分别将 10 mg LRPC-800、N&P/LRPC-800-1 和 N&P/LRPC-800-2 分散在 1.0 mL DMF 中，超声振荡 3 h 后得到分散液。取 5.0 μL 分散液滴涂到打磨好的 GCE 表面，面积为 0.07 cm²，在红外灯照射下干燥 20 min。制备的修饰电极分别记为 LRPC-800/GCE、N&P/LRPC-800-1/GCE 和 N&P/LRPC-800-2/GCE。以直径 3 mm 的 GCE 为工作电极、饱和 Hg/Hg₂Cl₂ (SCE) 为参比电极、Pt 电极为对电极共同组成三电极系统电化学传感器。

1.2.3 实际样品检测

取 2.0 μL 双黄连口服液置于 10 mL 容量瓶中，用 pH 为 2.0 的磷酸盐缓冲液 (PBS) 对其进行定容，混匀，利用加标回收法^[22]进行实际样品检测。

取健康人尿样以转速 5000 r/min 离心 10 min，去除尿样中多余的蛋白质，取上清液稀释至尿酸浓度为 100 μmol/L (通过高效液相色谱法)，利用加标回收法^[22]进行实际样品检测。

1.3 表征方法及性能测试

1.3.1 表征方法

SEM 测试：操作电压为 30 kV。TGA 测试：升温及降温速率为 10 °C/min，升温至 800 °C 保持 30 min。

N₂ 吸附-脱附测试：采用全自动比表面积与孔隙度分析仪在 -196 °C 下进行。FTIR 测试：在相对湿度 < 60% 的环境下进行，样品采用 KBr 压片法测试，压片压力为 15~20 MPa。XRD 测试：操作电压为 40 kV，电流为 30 mA。XPS 测试：工作电压为 12 kV，灯丝电流为 6 mA，全谱扫描通能为 150 eV，步长 1 eV，窄谱扫描通能为 50 eV，步长 0.1 eV。

1.3.2 实验条件优化

在含有 0.1 mol/L KCl 和 5.0 mmol/L K₃Fe(CN)₆ 及 K₄Fe(CN)₆•3H₂O 的 10 mL 水溶液中，对传感器进行电化学阻抗谱 (EIS) 和循环伏安法 (CV) 测试。EIS 测试频率为 1.0×10⁻²~1.0×10⁵ Hz，静止时间为 5 s。CV 测试的电位 (E) 范围为 -0.2~0.6 V。

在 10 mL 0.1 mol/L pH=2.0 的 PBS 中，对传感器进行差分脉冲伏安法 (DPV) 测试以考察缓冲溶液 pH 对响应电流的影响，N&P/LRPC-800-1/GCE 为工作电极，向 10 mL 不同 pH 的 PBS 中添加 10 μL 0.01 mol/L 芦丁溶液 (芦丁终浓度为 10 μmol/L，下同) 进行检测。通过 CV 对传感器进行扫描速率的测试，测试电位为 0.35~0.65 V，向支撑电解液 PBS (pH=2.0) 中添加终浓度为 10 μmol/L 芦丁溶液，扫描速率分别为 20、40、60、80、100、150、200 mV/s。

1.3.3 芦丁的定量分析

利用 DPV 对芦丁进行定量分析。在 pH 为 2.0 的 PBS 中添加不同浓度 (0.01、0.02、0.03、0.04、

0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1、2、4、6、8、10 $\mu\text{mol/L}$) 的芦丁, 电位范围为 0.3~0.8 V。

以上所有工作均在室温下, 利用三电极系统在电化学工作站上实现。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

通过 SEM 对 LRPC-800、N&P/LRPC-800-1 和 N&P/LRPC-800-2 的形貌和结构进行了表征, 结果见图 2。由图 2 可以观察到, 与未掺杂 N、P 元素的 LRPC-800 相比, N、P 元素共掺杂的 N&P/LRPC-800-1 的孔道结构更为明显与丰富, 而 N&P/LRPC-800-2 表面有胶状囊泡覆盖。结果表明, 适量掺杂 APP 有利于碳材料生成丰富的孔道结构, 而过量掺杂时 APP 无法完全热解, 覆盖在材料表面, 甚至渗入孔道内部, 从而导致 N&P/LRPC-800-2 孔道结构减少。

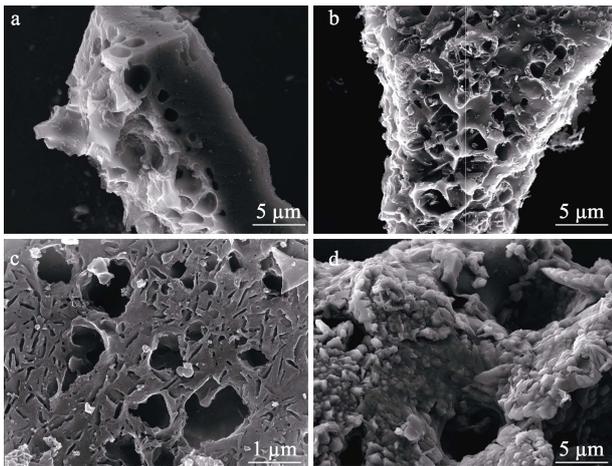


图 2 LRPC-800 (a)、N&P/LRPC-800-1 (b、c) 和 N&P/LRPC-800-2 (d) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of LRPC-800 (a), N&P/LRPC-800-1 (b, c) and N&P/LRPC-800-2 (d)

图 3 为 LRPC、APP 和 N&P/LRPC-1 的 TGA 曲线。

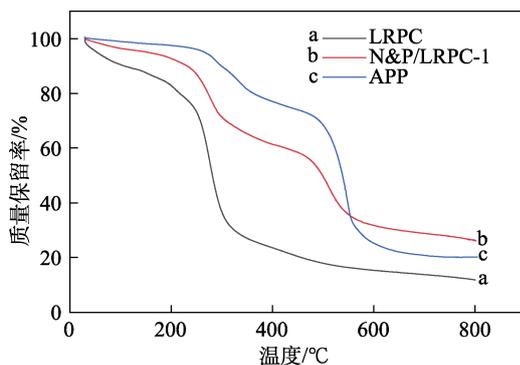


图 3 LRPC、N&P/LRPC-1 及 APP 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of LRPC, N&P/LRPC-1 and APP

由图 3 可见, LRPC 在 0~300 $^{\circ}\text{C}$ 区间质量保留率为 30%, 此时失重成分主要是水和半纤维素等小分子; 在 300~600 $^{\circ}\text{C}$ 区间质量保留率为 15%, 失重主要是由于 LRPC 中纤维素和木质素的分解; 温度 > 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, LRPC 的质量趋于稳定^[23]; APP 在 < 500 $^{\circ}\text{C}$ 时质量保留率为 70%, 失重 30%, 主要是由于 NH_3 和水的释放, 这个过程中 APP 生成聚磷酸; 800 $^{\circ}\text{C}$ 时质量保留率为 20%, 失重主要是由于聚磷酸脱水以及磷氧化物 (如 P_2O_5) 的挥发^[24]; N&P/LRPC-1 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右质量保留率为 60%, 此时失重主要是 APP 迅速分解生成 NH_3 和聚磷酸; 800 $^{\circ}\text{C}$ 时质量保留率为 25%, 这归因于磷酸与碳材料的反应^[25]。因此, 选择 800 $^{\circ}\text{C}$ 作为最终热解温度。

采用 N_2 吸附-脱附曲线分析材料的比表面积和孔径分布, 结果见图 4。

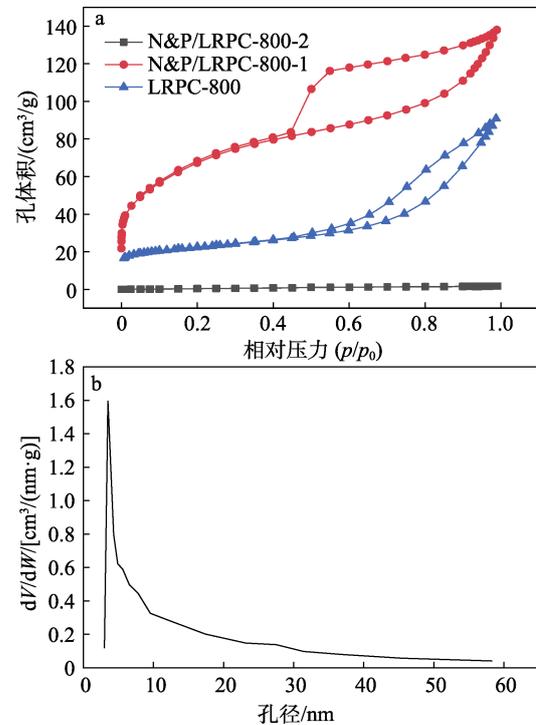


图 4 LRPC-800、N&P/LRPC-800-1、N&P/LRPC-800-2 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 及 N&P/LRPC-800-1 的孔径分布 (b)

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of LRPC-800, N&P/LRPC-800-1 and N&P/LRPC-800-2 (a) as well as pore size distribution of N&P/LRPC-800-1 (b)

由图 4a 可以看出, N&P/LRPC-800-1 与 LRPC-800 属于典型的 IV 型等温线, 表明材料具有介孔特性^[26]; N&P/LRPC-800-1 总孔体积为 0.2135 cm^3/g , 明显大于 LRPC-800 的总孔体积 (0.0826 cm^3/g), 且 N&P/LRPC-800-1 在 $p/p_0 > 0.4$ 时有明显的回滞环, 可以说明 N&P/LRPC-800-1 中存在大量介孔结构^[27]; N&P/LRPC-800-2 属于典型的 I 型等温线, 说明其

只具有狭窄微孔结构^[28]。由图 4b 也可观察到, N&P/LRPC-800-1 中存在大量介孔(2~12 nm), 介孔的存在将增大修饰电极表面与待测物之间的接触面积, 降低离子的传输阻力和扩散距离, 从而提高孔道中电解质离子的扩散速率, 增大待测物的吸附量^[29-31]。结果显示, 适量掺杂 APP 之后碳材料 N&P/LRPC-800-1 的比表面积为 241.2 m²/g, 大于未掺杂 APP 的碳材料 LRPC-800 的比表面积(144.8 m²/g), 这主要是由于 APP 在热解过程中产生了 NH₃ 和 H₃PO₄ 等气体, 促进了 N&P/LRPC-800-1 孔道结构的进一步形成。但碳材料 N&P/LRPC-800-2 的比表面积(102.5 m²/g) 反而减小, 推测是因为 APP 过量无法完全热解, 导致残渣覆盖在表面或渗入孔道内部, 从而使材料比表面积减小。

图 5 为 LRPC-800、N&P/LRPC-800-1 和 N&P/LRPC-800-2 的 FTIR 谱图。

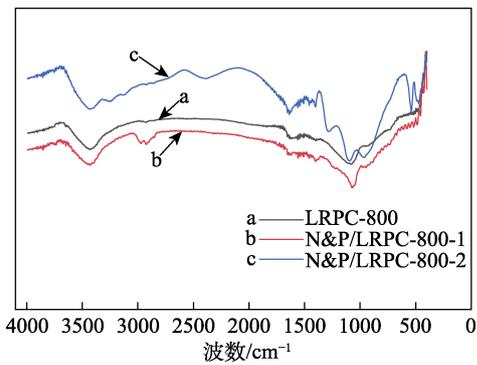


图 5 LRPC-800、N&P/LRPC-800-1 和 N&P/LRPC-800-2 的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of LRPC-800, N&P/LRPC-800-1 and N&P/LRPC-800-2

由图 5 可见, 3426 cm⁻¹ 处为 O—H 键的伸缩振动吸收峰, 1633 cm⁻¹ 处归属于 C=C 键的伸缩振动吸收峰; N&P/LRPC-800-1 和 N&P/LRPC-800-2 在 1390 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—N 键的伸缩振动^[32], 1075 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 P—O—C 键的不对称伸缩振动^[33], 以上结果说明, 与 LRPC-800 相比, N&P/LRPC-800-1 和 N&P/LRPC-800-2 已实现了 N、P 掺杂。

对 LRPC-800、N&P/LRPC-800-1 及 N&P/LRPC-800-2 进行了 XRD 和 XPS 测试, 结果如图 6 所示。由图 6a 可以观察到, 三者衍射峰相似, 表明其具有相类似的晶体结构^[34]。N&P/LRPC-800-1 在 2θ=23° 和 44° 处出现的衍射峰分别对应于石墨堆叠的(002) 和(100) 晶面^[35], (002) 晶面代表样品是非晶态碳, (100) 晶面衍射峰强度较低, 说明样品的石墨化程度较低。由图 6b 可知, 结合能为 134、285、400 和 532 eV 处的峰分别对应于 P 2p、C 1s、N 1s 和 O 1s; 图中结合能为 295 和 378 eV 的峰对应于 K 2p 和 K

2s, 这可能是由于碳材料表面的 APP 未完全热解, 阻碍了 K⁺ 的汽化, 同时证明了过量的 APP 在高温下会以熔融状态包裹在碳材料表面, 部分还会渗透到孔道结构中, 从而减小材料的比表面积。

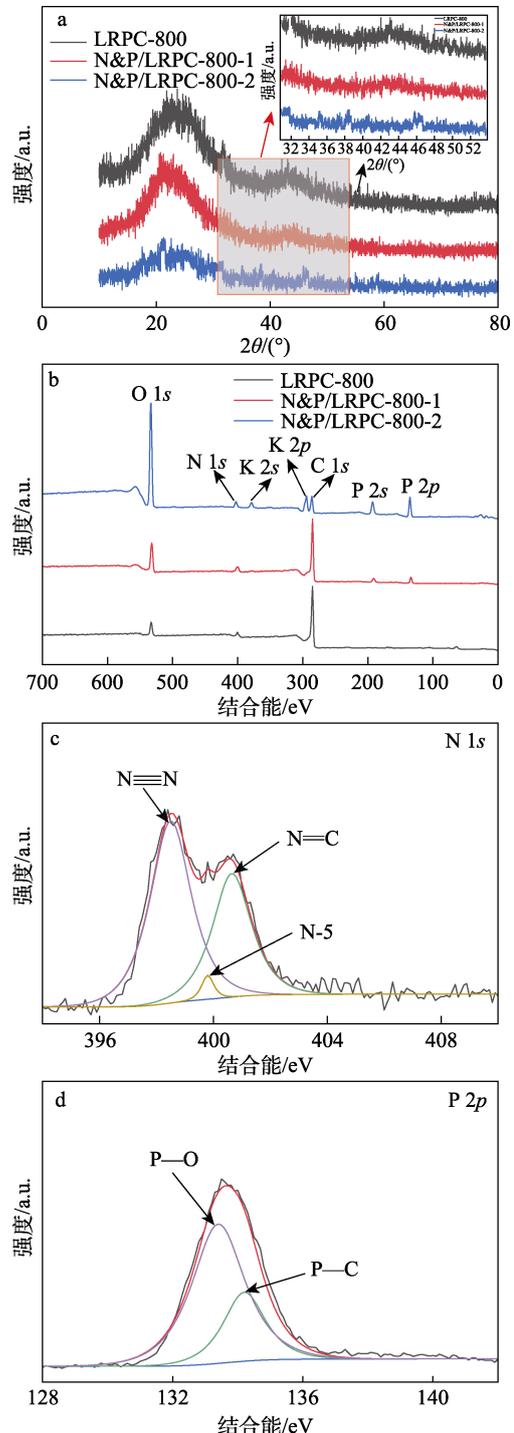


图 6 LRPC-800、N&P/LRPC-800-1 及 N&P/LRPC-800-2 的 XRD 谱图 (a) 和 XPS 全谱 (b); N&P/LRPC-800-1 的 N 1s (c) 和 P 2p (d) 的 XPS 谱图

Fig. 6 XRD patterns (a) and XPS spectra (b) of LRPC-800, N&P/LRPC-800-1 and N&P/LRPC-800-2; XPS spectra of N 1s (c) and P 2p (d) of N&P/LRPC-800-1

如图 6c 所示, N 元素呈现出 N≡N、吡咯氮

(N-5) 和 N=C 3 种价态, 结合能分别为 398.5、399.8 和 400.6 eV, 其中 N-5 的存在可以为电化学反应提供额外的活性位点^[36-37]。由图 6d 可知, 在 N&P/LRPC-800-1 中存在着多种 P, P—O 键的结合能为 133.4 eV, P—C 键的结合能 134.2 eV。以上结果表明, N&P/LRPC-800-1 已经成功实现了 N、P 元素的掺杂。

2.2 碳材料的电化学性能

图 7 为 GCE、LRPC-800/GCE、N&P/LRPC-800-1/GCE 及 N&P/LRPC-800-2/GCE 在含有 0.1 mol/L KCl 和 5.0 mmol/L $K_3Fe(CN)_6$ 及 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 溶液中的 EIS (a)、CV (b) 曲线和在含有 10 $\mu\text{mol/L}$ 芦丁的 PBS (pH=2.0) 中的 DPV 曲线 (c)。

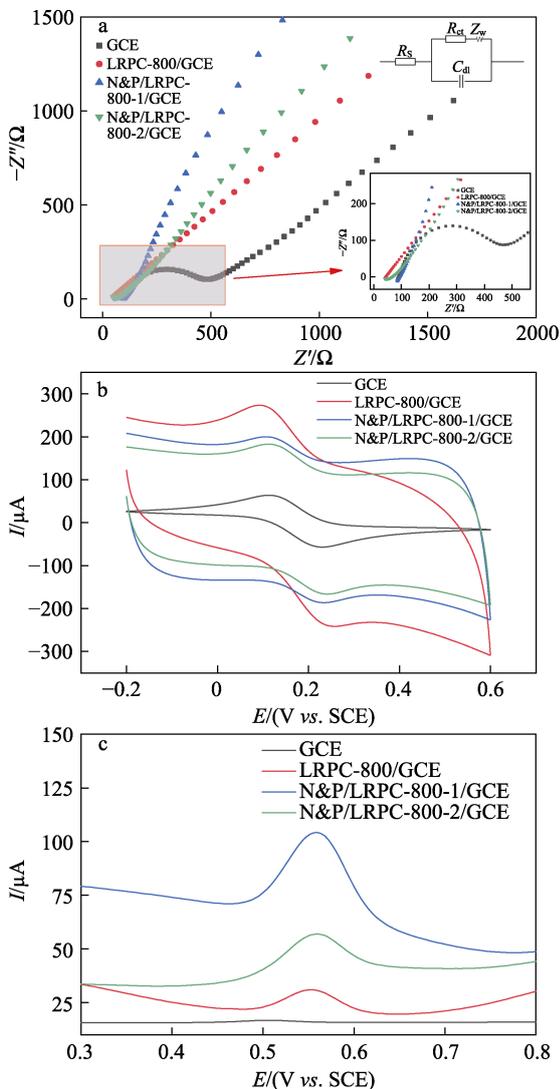


图 7 GCE、LRPC-800/GCE、N&P/LRPC-800-1/GCE 和 N&P/LRPC-800-2/GCE 的 EIS (a)、CV (b) 和 DPV (c) 曲线

Fig. 7 EIS (a), CV (b) and DPV (c) curves of GCE, LRPC-800/GCE, N&P/LRPC-800-1/GCE and N&P/LRPC-800-2/GCE

拟合的等效电路如图 7a 插图所示, 高频区半圆

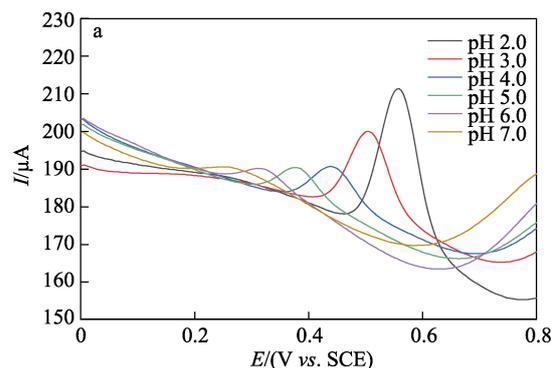
与横坐标轴的截距代表溶液电阻 R_s (Ω); 而半圆弧的直径大小代表着电荷转移电阻 R_{ct} (Ω); C_{dl} 为材料的双层电容 (Ω); 低频区斜线对应韦伯阻抗 Z_w (Ω)。由图 7a 可知, GCE、LRPC-800/GCE、N&P/LRPC-800-1/GCE 和 N&P/LRPC-800-2/GCE 的 R_{ct} 分别为 345.5、175.0、101.6 和 113.8 Ω , 说明 N&P/LRPC-800-1/GCE 的 R_{ct} 最小; N&P/LRPC-800-1/GCE 的 Nyquist 曲线在高频区半圆半径明显变小, 也可以说明其具有较小的 R_{ct} , 表面电子的转移速率也较快, 而在低频区直线的斜率也明显增大, 说明 N&P/LRPC-800-1 的 Z_w 明显减小^[38]。在图 7b 中, GCE 和 N&P/LRPC-800-2/GCE 的界面电容分别为 0.139 和 1.281 F, 而 LRPC-800/GCE 与 N&P/LRPC-800-1/GCE 的界面电容分别为 1.529 和 1.539 F, 相对较大, 界面电容的增大可使电化学过程中的电化学阻抗降低, 进而提高电极的电子传输速率^[39]。由图 7c 可知, N&P/LRPC-800-1/GCE 的响应电流 (I) 最大, 说明该修饰电极表面的导电性能最好。以上结果表明, N&P/LRPC-800-1/GCE 具有比 LRPC-800/GCE 和 N&P/LRPC-800-2/GCE 更快的电子传递速率和更丰富的电活性比表面积, 这是由于掺杂适量的 APP 可使材料表面具有高度发达的孔道结构和比表面积, 提供了活跃的电学位点, 同时 N&P/LRPC-800-1 中 N-5 的存在提供了额外的电化学生活性位点, 这些因素赋予了 N&P/LRPC-800-1/GCE 优良的电化学性能。因此, 选择 N&P/LRPC-800-1/GCE 作为工作电极进行后续实验。

2.3 实验条件的优化

2.3.1 pH 对芦丁检测的影响

研究了缓冲溶液 pH 对芦丁在 N&P/LRPC-800-1/GCE 上电化学行为的影响。

图 8a 为不同 pH (2.0~7.0) 下芦丁在 N&P/LRPC-800-1/GCE 上的 CV 曲线。由图 8a 可见, 随着 pH 的变化, 芦丁在修饰电极上表现出不同的 CV 行为, 其中芦丁的 I 在 pH=2.0 时最大, 说明 N&P/LRPC-800-1 在此环境下活性最强, 因此, 检测芦丁的最佳缓冲溶液 pH 为 2.0。



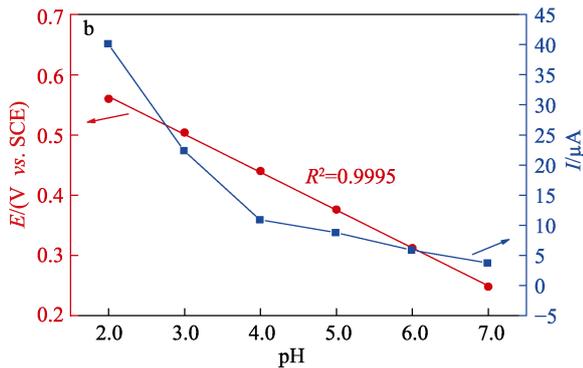


图 8 不同 pH 对 N&P/LRPC-800-1/GCE 电化学行为的影响
Fig. 8 Effect of different pH on electrochemical behavior of N&P/LRPC-800-1/GCE

图 8b 为峰值电位 (E) 与缓冲溶液 pH 的关系。由图 8b 可以发现, 两者具有较好的线性关系, 拟合方程为 $E = -0.0623\text{pH} + 0.610$, $R^2 = 0.9995$, 斜率为 -62.3 , 接近 Nernst 斜率理论值 -59 , 说明参与电化学反应的电子和质子数相等^[40]。

2.3.2 扫描速率对芦丁检测的影响

图 9a 为 N&P/LRPC-800-1/GCE 在 PBS (pH=2.0) 中, 不同扫描速率 (20、40、60、80、100、150、200 mV/s) 对 10 μmol/L 芦丁 CV 响应的影响。

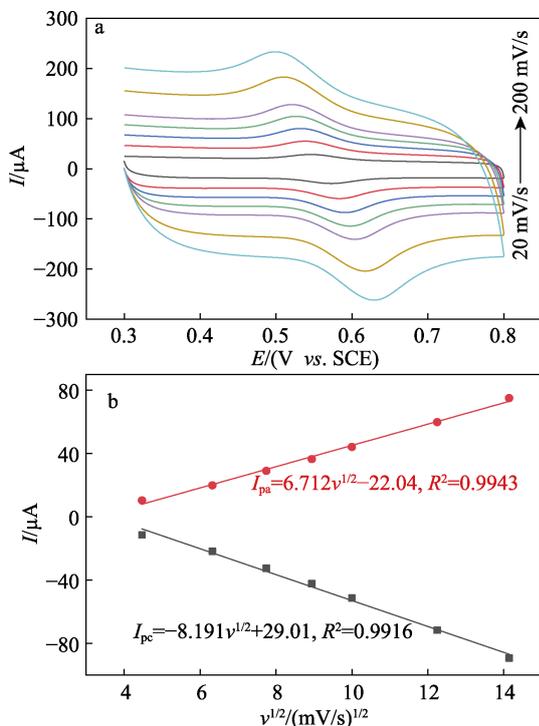


图 9 不同扫描速率对 N&P/LRPC-800-1/GCE 电化学行为的影响
Fig. 9 Effects of different scanning rates on electrochemical behavior of N&P/LRPC-800-1/GCE

由图 9a 可见, 芦丁对 N&P/LRPC-800-1/GCE 的 I 随扫描速率的增大而增大。图 9b 为扫描速率

20~200 mV/s 时, 芦丁的响应电流与扫描速率的平方根 ($v^{1/2}$) 的方程。由图 9b 可见, 芦丁的氧化峰电流 (I_{pa}) 和还原峰电流 (I_{pc}) 绝对值与 $v^{1/2}$ 成正比, 两电流值均与 $v^{1/2}$ 有较好的线性关系, 说明芦丁的氧化还原反应受扩散控制^[41]。根据 Laviron 理论^[42], 参与 N&P/LRPC-800-1/GCE 表面氧化还原反应的芦丁的转移电子数为 2。

2.4 标准曲线与检出限

图 10a 为不同浓度 (c) 芦丁在 N&P/LRPC-800-1/GCE 上 DPV 响应的变化。由图 10a 可知, 随着芦丁浓度的增大, 其 I_{pa} 也相应增大。图 10b 为芦丁浓度与 I_{pa} 的线性关系。由图 10b 可知, 芦丁浓度在 0.01~10 μmol/L 范围内, I_{pa} 随着芦丁浓度的增加线性增加, 这是由于随着芦丁浓度的增加, 电极表面高度发达的孔道结构和丰富的活性位点能够富集更多的芦丁分子, 发生氧化还原反应, 从而实现更多的电子转移, 呈现出较好的电化学响应。芦丁浓度为 0.01~0.5 μmol/L 时, 回归方程为 $I_{pa1} = 25.31c + 2.20$, $R^2 = 0.9937$; 芦丁浓度为 0.5~10 μmol/L 时, 回归方程为 $I_{pa2} = 8.98c + 15.33$, $R^2 = 0.9916$ 。检出限为 1.19×10^{-2} μmol/L (信噪比=3)。与基于其他生物碳材料构建的传感器相比, 本文设计的电化学传感器表现出对芦丁较宽的检出范围和较低的检出限 (表 1)。

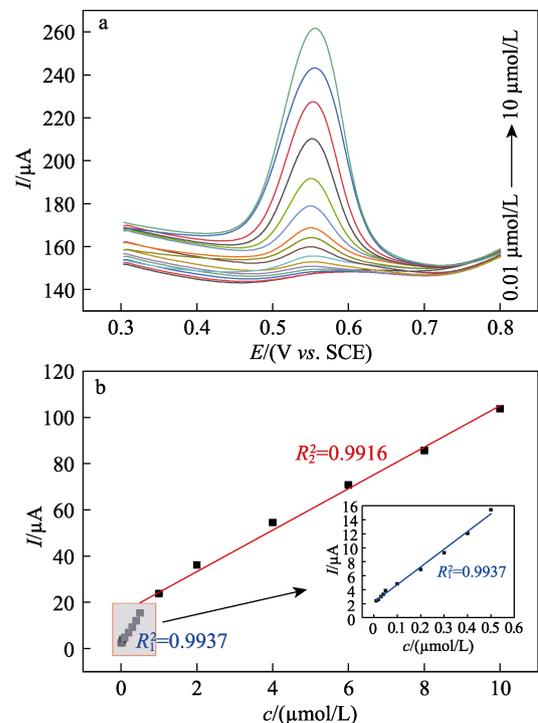


图 10 不同浓度芦丁在 pH 2.0 PBS 中的 DPV 曲线 (a) 及 I 与 c 的关系 (b)

Fig. 10 DPV curves of different concentrations of rutin in pH 2.0 PBS (a) and relationship between I and c (b)

表 1 检测芦丁不同方法的比较

Table 1 Comparison of different methods for determination of rutin

电极	线性范围/ ($\mu\text{mol/L}$)	检出限/ ($\mu\text{mol/L}$)	参考文献
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GAC}/\text{SPE}^{\text{①}}$	0.1~130	2.70×10^{-2}	[43]
$\text{Au}@/\text{APC}/\text{CILE}^{\text{②}}$	0.12~10	2.65×10^{-2}	[44]
$\text{Au NPs}@/\text{SDBC}/\text{CILE}^{\text{③}}$	0.2~12	5.10×10^{-2}	[45]
N&P/LRPC-800-1/GCE	0.01~10	1.19×10^{-2}	本文

①GAC 为石墨活性炭、SPE 为丝网印刷电极; ②APC 为海芋杆基多孔碳、CILE 为碳离子液体电极; ③SDBC 为海藻衍生生物质碳、CILE 为碳离子液体电极。

2.5 抗干扰性、重现性和稳定性

在含有 $5.0 \mu\text{mol/L}$ 芦丁的 10 mL PBS ($\text{pH}=2.0$) 溶液中加入实际样品中可能存在的干扰物, 评价 N&P/LRPC-800-1/GCE 在芦丁实际检测中的抗干扰能力。结果表明, $250 \mu\text{mol/L}$ 的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 $50 \mu\text{mol/L}$ 的葡萄糖 (GLC)、尿酸 (UA)、抗坏血酸 (L-AA) 对芦丁的响应电流的影响均 $<5\%$, 表明该传感器具有较好的抗干扰能力。

用平行制备的 8 根 N&P/LRPC-800-1/GCE 来检测 10 mL PBS ($\text{pH}=2.0$) 溶液中的芦丁 ($0.5 \mu\text{mol/L}$), 评价该传感器的重现性。结果表明, 相应响应电流的相对偏差 (RSD) $<5\%$, 说明 N&P/LRPC-800-1/GCE 具有良好的重现性。将该传感器在温度为 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中存放 14 d 后检测 PBS ($\text{pH}=2.0$) 中的芦丁 ($0.5 \mu\text{mol/L}$), 评价该传感器的稳定性, 发现芦丁响应电流的 RSD $<4.5\%$, 表明该传感器的稳定性良好。

2.6 实际样品检测

为了评估 N&P/LRPC-800-1/GCE 在实际样品中的适用性, 使用双黄连口服液和健康人尿液作为实际样品, 检测其中的芦丁成分, 并采用高效液相色谱法 (HPLC) 验证该传感器的实际样品检测能力, 检测数据如表 2 所示。

表 2 N&P/LRPC-800-1/GCE 检测实际样品中芦丁含量 ($n=3$)Table 2 Determination of rutin content in actual samples by N&P/LRPC-800-1/GCE ($n=3$)

样品	添加量/ ($\mu\text{mol/L}$)	N&P/LRPC-800-1/GCE			HPLC		
		检测量/ ($\mu\text{mol/L}$)	回收率/ %	RSD/ %	检测量/ ($\mu\text{mol/L}$)	回收率/ %	RSD/ %
双黄连	0	2.40	— ^①	3.5	2.42	—	3.2
口服液	1.0	3.41	100.3	4.2	3.39	99.1	2.9
	2.0	4.39	99.8	3.9	4.41	99.8	3.1
	1.5	3.82	97.9	3.7	3.94	100.5	3.5
尿液	2.0	2.02	101.0	4.5	1.98	99.0	3.5
	4.0	3.95	98.8	3.8	3.92	98.0	3.2
	3.5	3.49	99.7	3.5	3.41	97.4	3.7

注: “—” 代表未测出。

由表 2 可知, 此电化学方法的 RSD 均 $\leq 4.5\%$, 芦丁回收率与 HPLC 相近, 且部分回收率相较 HPLC 更接近 100% , 说明此电化学方法具有较高的准确度, 可应用于实际样品的分析检测。

3 结论

通过 N、P 共掺杂的方式对莲藕生物碳材料进行了改性, 碳材料与掺杂剂质量比为 $1:1$ 时制备的 N&P/LRPC-800-1 具有丰富的孔道结构和大的比表面积, 同时 N-5 的存在可以提供额外的电学位点。因此, N&P/LRPC-800-1 的电化学活性最好。以制备的 N&P/LRPC-800-1/GCE 检测芦丁, 检出范围为 $0.01\sim 10 \mu\text{mol/L}$, 检出限为 $1.19 \times 10^{-2} \mu\text{mol/L}$ (信噪比 $=3$), 比其他基于生物碳材料构建的传感器检测芦丁检出限更低、灵敏度更好, 同时具有良好的稳定性和抗干扰能力, 在双黄连口服液和健康人尿液作为实际样品时的检测效果较好, 其 RSD 均 $\leq 4.5\%$ 。本文为生物质碳材料的改性及其在电化学传感分析方面的研究提供了一定的理论依据和思路。

参考文献:

- [1] CHENG H, LIU J, SUN Y X, *et al.* A fungus-derived biomass porous carbon-MnO₂ nanocomposite modified electrode for the voltammetric determination of rutin[J]. RSC Advances, 2020, 10(69): 42340-42348.
- [2] HOSSEINZADEH H, NASSIRI-ASL M. Review of the protective effects of rutin on the metabolic function as an important dietary flavonoid[J]. Journal of Endocrinological Investigation, 2014, 37(9): 783-788.
- [3] LIN Z Y, LIN Y Y, ZHANG Z B, *et al.* Systematic analysis of bacteriostatic mechanism of flavonoids using transcriptome and its therapeutic effect on vaginitis[J]. Aging, 2020, 12(7): 6292-6305.
- [4] WANG Q J, DING F, LI H, *et al.* Determination of hydrochlorothiazide and rutin in Chinese herb medicines and human urine by capillary zone electrophoresis with amperometric detection[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2003, 30(5): 1507-1514.
- [5] ATTIA T Z. Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid mixture in their pure forms and combined dosage form[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 169: 82-86.
- [6] AL-SHWAIYAT M K E A, MIEKH Y V, DENISENKO T A, *et al.* Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2018, 149: 179-184.
- [7] MIAO Y M, ZHANG Z F, GONG Y, *et al.* Self-assembly of manganese doped zinc sulfide quantum dots/CTAB nanohybrids for detection of rutin[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 52: 271-276.
- [8] PING W H, ZHU X S, WANG B S. An ionic liquid loaded β -cyclodextrin-cross-linked polymer as the solid phase extraction material coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of Rhodamine B in food[J]. Analytical Letters, 2014, 47(3): 504-516.
- [9] LU Y J, GAO B Y, CHEN P, *et al.* Characterization of organic and conventional sweet basil leaves using chromatographic and flow-

- injection mass spectrometric (FIMS) fingerprints combined with principal component analysis[J]. Food Chemistry, 2014, 154: 262-268.
- [10] KUBENDHIRAN S, SAKTHIVEL R, CHEN S M, *et al.* "Design of novel WO₃/CB nanohybrids" An affordable and efficient electrochemical sensor for the detection of multifunctional flavonoid rutin[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(5): 1085-1093.
- [11] NOROUZI P, HAJI-HASHEMI H, LARIJANI B, *et al.* Application of new advanced electrochemical methods combine with nano-based materials sensor in drugs analysis[J]. Current Analytical Chemistry, 2017, 13(1): 70-80.
- [12] WU S X, HE Q Y, TAN C L, *et al.* Graphene-based electrochemical sensors[J]. Small, 2013, 9(8): 1160-1172.
- [13] DZULKURNAIN N A, MOKHTAR M, RASHID J I A, *et al.* A review on impedimetric and voltammetric analysis based on polypyrrole conducting polymers for electrochemical sensing applications[J]. Polymers, 2021, 13(16): 2728.
- [14] HOVANCOVÁ J, ŠIŠOLÁKOVÁ I, ORIŇAKOVÁ R, *et al.* Nanomaterial-based electrochemical sensors for detection of glucose and insulin[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, 21(8): 2147-2166.
- [15] SPANU D, BINDA G, DOSSI C, *et al.* Biochar as an alternative sustainable platform for sensing applications: A review[J]. Microchemical Journal, 2020, 159: 105506.
- [16] PANG P F, YAN F Q, CHEN M, *et al.* Promising biomass-derived activated carbon and gold nanoparticle nanocomposites as a novel electrode material for electrochemical detection of rutin[J]. RSC Advances, 2016, 6(93): 90446-90454.
- [17] RAO C N R, CHHETRI M. Borocarbonitrides as metal-free catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2019, 31(13): 1803668.
- [18] PRAKASH D, MANIVANNAN S. N, B co-doped and crumpled graphene oxide pseudocapacitive electrode for high energy supercapacitor[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 23: 101025.
- [19] LI G F, LI Y W, CHEN X F, *et al.* One step synthesis of N, P co-doped hierarchical porous carbon nanosheets derived from pomelo peel for high performance supercapacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 605: 71-81.
- [20] ZHENG B, WANG J X, PAN Z R, *et al.* An efficient metal-free catalyst derived from waste lotus seedpod for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Porous Materials, 2020, 27(3): 637-646.
- [21] BAI J, XI B J, MAO H Z, *et al.* One-step construction of N, P-codoped porous carbon sheets/CoP hybrids with enhanced lithium and potassium storage[J]. Advanced Materials, 2018, 30(35): 1802310.
- [22] ZHANG B W, JAOUHARI A E, WU X R, *et al.* Synthesis and characterization of PEDOT-MC decorated Ag NPs for voltammetric detection of rutin in real samples[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 877(15): 114632.
- [23] ZHOU J B (周建斌), MA H H (马欢欢), ZHANG Y M (章一蒙). Technology and industrialization progress of biochar preparation from straw[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering (生物加工过程), 2021, 19(4): 345-357.
- [24] DING L (丁率), PENG H (彭辉), LIU G S (刘国胜), *et al.* Thermal degradation and carbonization mechanism of three pentaerythritol phosphates/ammonium polyphosphate as flame retardant[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2014, 43(10): 1173-1178.
- [25] MA X Q, NAN X, JIAN X, *et al.* Nitrogen and phosphorus dual-doped porous carbons for high-rate potassium ion batteries[J]. Carbon, 2021, 179: 33-41.
- [26] GAO W. Porous biomass carbon derived from *Clivia miniata* leaves via NaOH activation for removal of dye[J]. Materials, 2022, 15(4): 1285.
- [27] ZHANG J L (张际亮). Study on preparation and properties of new polymer-activated carbon functional compound materials[D]. Zhenjiang: Jiangsu University (江苏大学), 2009.
- [28] LOU W Y (娄炜翊). Synthesis of bismuth-based bimetallic MOF and their applications in composite photocatalyst performance[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology (内蒙古工业大学), 2021.
- [29] LU D B, LIN S X, WANG L T, *et al.* Sensitive detection of luteolin based on poly(diallyldimethylammonium chloride)-functionalized graphene-carbon nanotubes hybrid/ β -cyclodextrin composite film[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(1): 269-278.
- [30] WANG G P, NUERBIYAYALIKUN, MAMAT X, *et al.* Highly sensitive electrochemical sensor for the detection of chloramphenicol based on biomass derived porous carbon[J]. Science of Advanced Materials, 2020, 12(3): 376-382.
- [31] YUE X Y, LI Y, LI M, *et al.* Three-dimensional porous carbon derived from different organic acid salts for application in electrochemical sensing[J]. RSC Advances, 2021, 11(50): 31834-31844.
- [32] XU Z X, ZHUANG X D, YANG C Q, *et al.* Nitrogen-doped porous carbon superstructures derived from hierarchical assembly of polyimide nanosheets[J]. Advanced Materials, 2016, 28(10): 1981-1987.
- [33] HU K (胡凯), NIE L Y (聂鹏尧), LI C Y (李丛杨), *et al.* Phosphate-doped biochar activates persulfate to eliminate paracetamol with the assistance of sodium thiosulfate[J]. Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition) (南京师大学报: 自然科学版), 2023, 46(2): 122-130.
- [34] ZHU N F, LIU C B, LIU R, *et al.* Biomimic nanozymes with tunable peroxidase-like activity based on the confinement effect of metal-organic frameworks (MOFs) for biosensing[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(11): 4821-4830.
- [35] YANG L Y, QIU J H, WANG Y Q, *et al.* Molten salt synthesis of hierarchical porous carbon from wood sawdust for supercapacitors[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 856: 113673.
- [36] CHANG X Q, ZHOU X L, OU X W, *et al.* Ultrahigh nitrogen doping of carbon nanosheets for high capacity and long cycling potassium ion storage[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(47): 1902672.
- [37] HU J X, XIE Y Y, YIN M, *et al.* Nitrogen doping and graphitization tuning coupled hard carbon for superior potassium-ion storage[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 49: 327-334.
- [38] LI N (李娜), HAN Y M (韩一明), XU J X (许建雄), *et al.* The surface modification of ordered mesoporous carbon and its supercapacitive behaviors[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2015, 46(S1): 25-29.
- [39] WANG J (王敬). Performance enhancement study of carbon electrode by UV/ozone treatment and its application in microfluidic chip[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2019.
- [40] LU L. Highly sensitive detection of nitrite at a novel electrochemical sensor based on mutually stabilized Pt nanoclusters doped CoO nanohybrid[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 281: 182-190.
- [41] HONG Z Q, ZHOU L H, LI J X, *et al.* A sensor based on graphitic mesoporous carbon/ionic liquids composite film for simultaneous determination of hydroquinone and catechol[J]. Electrochimica Acta, 2013, 109: 671-677.
- [42] YALLAPPA S, SHIVAKUMAR M, NAGASHREE K L, *et al.* Electrochemical determination of nitrite using catalyst free mesoporous carbon nanoparticles from bio renewable areca nut seeds[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(10): H614-H619.
- [43] ELANCHEZIYAN M, GANESAN S, THEYAGARAJAN K, *et al.* Novel biomass-derived porous-graphitic carbon coated iron oxide nanocomposite as an efficient electrocatalyst for the sensitive detection of rutin (vitamin P) in food and environmental samples[J]. Environmental Research, 2022, 211(3): 113012.
- [44] SUN W (孙伟), CHENG H (程辉), WENG W J (翁文举), *et al.* Preparation of a gold-sea potato rod-based porous carbon composite modified electrode and detection application of rutin: CN201910587190.4[P]. 2019-11-01.
- [45] SUN W (孙伟), CHENG H (程辉), WENG W J (翁文举), *et al.* Preparation of a nano-gold-seaweed-based biomass carbon nanocomposite and application of rutin detection: CN201910543395.2[P]. 2019-11-22.