

分析测试

# 纳米银氧化石墨烯复合修饰电极 检测环丙沙星

丛 俏, 贾 祎, 高 雨, 李 岐, 常 春, 秦洪伟\*  
(渤海大学化学化工学院, 辽宁 锦州 121013)

**摘要:**利用浸渍法结合电化学还原法制备了纳米银石墨烯复合修饰电极(AgNPs/RGO/GCE),利用扫描电镜(SEM)观察了AgNPs/RGO/GCE的表面结构,采用循环伏安法(CV)表征了修饰电极的电化学性能,研究了盐酸环丙沙星(CIP)在AgNPs/RGO/GCE上的电化学行为,并在此基础上选用微分脉冲伏安法(DPV)探讨了AgNPs/RGO/GCE检测CIP的可行性。结果表明,AgNPs/RGO/GCE对CIP的电化学氧化具有非常明显的催化作用,在最优实验条件下,该方法灵敏度高、重复性和稳定性好,对模拟水样检测的回收率在96.34%~107.2%之间,RSD为2.015%~3.342%。

**关键词:**氧化石墨烯;纳米银胶体;电化学还原;盐酸环丙沙星

**中图分类号:**TQ468;X132

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)08-0235-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.050

## Determination of ciprofloxacin by Ag nanoparticles/graphene composite film modified electrode

CONG Qiao, JIA Yi, GAO Yu, LI Qi, CHANG Chun, QIN Hong-wei\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

**Abstract:** Ag nanoparticles graphene composite film modified electrode (AgNPs/RGO/GCE) is prepared by impregnation and electrochemical reduction methods. The morphology of AgNPs/RGO/GCE is observed by scanning electron microscopy (SEM) and its electrochemical properties are characterized by cyclic voltammetry (CV). The electrochemical behavior of ciprofloxacin hydrochloride (CIP) on AgNPs/RGO/GCE electrode is investigated, therefore the differential pulse voltammetry (DPV) is used to explore the feasibility of detecting CIP with AgNPs/RGO/GCE. The results indicate that AgNPs/RGO/GCE has a very obvious catalytic effect to the electrochemical oxidation of CIP, showing a high sensitivity, good repeatability and stability under the optimal experimental conditions. The recoveries by standard addition method of simulated water sample are in the range of 96.34%–107.2% and RSD is in the range of 2.015%–3.342%.

**Key words:** graphene oxide; nano-silver colloid; electrochemical reduction; ciprofloxacin hydrochloride

盐酸环丙沙星(CIP)是近年来迅速发展起来的第3代喹诺酮类抗菌药物,具有抗菌谱广、杀菌力强、易在组织中分布、价格低廉<sup>[1-2]</sup>,在生产及使用中排出的废水含大量生物抑制性物质且多以原型进入到土壤和水体,形成高浓度难降解的有机废水<sup>[3]</sup>,导致自然水体中抗药性病原菌增加,造成严重生态危害<sup>[4-5]</sup>。

目前国内外学者针对CIP测定的方法主要有高效液相色谱-质谱法、高效液相色谱-串联质谱法、高效液相色谱-紫外检测法、高效液相色谱-荧光检

测法和电化学检测法等<sup>[6-8]</sup>。电化学方法近年来展现出分析成本低、灵敏度高、选择性好等优点,在众多修饰材料中,氧化石墨烯(graphene oxide, GO)电化学性能优异<sup>[9-11]</sup>,金、铂、钯和银等贵金属纳米粒子具有良好的催化活性<sup>[12-13]</sup>,其中纳米银(AgNPs)价格低廉且具有独特的电学、电催化、机械和光学等性能<sup>[14-16]</sup>。

笔者利用AgNPs的孔容积及GO的吸附等特性,采用浸渍法将AgNPs修饰到GO/GCE上再进行还原可制备出性能稳定、固定剂负载低、催化性能

收稿日期:2018-12-18;修回日期:2019-05-09

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351;51508026);辽宁省博士科研启动基金项目(201601344);大学生创新创业训练计划项目(201610167011)

作者简介:丛俏(1979-),女,博士,副教授,主要从事痕量金属的分析与检测方法的研究,congqiao@bhu.edu.cn;秦洪伟(1983-),男,博士,副教授,主要从事环境有机污染物及其毒性的电化学检测相关研究,通讯联系人,qinhongwei@bhu.edu.cn。

好、操作简单、比表面积大、检测信号高的纳米银石墨烯复合修饰电极。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

EC550 电化学工作站;玻碳电极 (glassy carbon electrode, GCE,  $\Phi = 3$  mm)、铂电极、饱和甘汞电极,高仕睿联(天津)光电科技有限公司生产;S-4800 型扫描电子显微镜;KQ5200E 型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产;PHS-3E 型酸度计,上海佑科仪器仪表有限公司生产;20  $\mu\text{L}$  微量移液器,大龙兴创实验仪器有限公司生产;JJ224BC 电子天平,美国双杰检测仪器厂生产。

纳米银胶体 (20 nm, 0.1 mg/mL), 南京先丰纳米材料科技有限公司生产;氧化石墨烯粉末, 质量分数为 99%, 南京先丰纳米材料科技有限公司生产;盐酸环丙沙星, 北京华迈科生物技术有限责任公司生产;浓硫酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氯化钠、氯化钾、氢氧化钠、浓盐酸、铁氰化钾、亚铁氰化钾、无水乙醇、磷酸、硼酸、柠檬酸、柠檬酸钠、乙酸和乙酸钠, 所有试剂均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 AgNPs/RGO/GCE 的制备

分别用直径为 1.0、0.3  $\mu\text{m}$  和 0.05  $\mu\text{m}$  的氧化铝粉依次在抛光绒布上将玻碳电极 (GCE) 抛光, 使电极如同镜面后用二次蒸馏水洗涤, 依次置于二次蒸馏水及无水乙醇中超声 1 min, 活化电极并于铁氰化钾溶液 (5 mmol/L, 含 0.1 mol/L KCl) 中进行循环伏安法检验活性至达到要求, 再依次将符合活性要求的电极在二次蒸馏水和无水乙醇中超声处理 2~3 min, 待乙醇挥发后备用。

准确称取 GO 粉末加入适量二次蒸馏水中超声 20 h, 得到稳定的 GO 分散液, 用微量移液器吸取 10  $\mu\text{L}$  的 GO 悬浊液, 垂直滴涂于准备好的 GCE 表面, 在红外灯下烘干并恢复至室温后, 放入盛有 AgNPs 的烧杯内静置 60 min, 取出用二次蒸馏水清洗后置于酸性磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 恒电位还原, 即得 AgNPs/RGO/GCE, 用铁氰化钾溶液在三电极体系中再次表征其活性, 室温保存。使用时于 pH = 7.4 PBS 中循环伏安法多次扫描, 得到稳定的电极伏安信号即可继续检测污染物。

### 1.3 盐酸环丙沙星的检测

以乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (HAc-NaHAc) 作底液配制盐酸环丙沙星原液, 取不同体积原液与 HAc-NaHAc 缓冲溶液混合, 配制成不同浓度的盐

酸环丙沙星待测液。建立三电极体系, 用循环伏安法、微分脉冲伏安法分别对盐酸环丙沙星溶液进行电化学检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AgNPs/RGO/GCE 电极的表征

分别对 GCE、RGO/GCE 与 AgNPs/RGO/GCE 进行扫描电镜表征, 结果如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, 裸玻碳电极的表面平整光滑, 不存在修饰物质。由图 1(b) 可以看出, 电化学还原氧化石墨烯电极表面覆盖着多层凹凸不平的薄膜, 此结构有效增大了工作电极比表面积。由图 1(c) 可以看出, 纳米银石墨烯复合修饰后均匀分布着亮白的散点, 表明已成功通过浸渍法将纳米银颗粒均匀修饰于石墨烯片层表面及边缘。对 GCE、RGO/GCE 与 AgNPs/RGO/GCE 进行循环伏安法扫描所得活性曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 以 GCE 为工作电极可得氧化还原峰的电位差 ( $\Delta E_p$ ) 为 89 mV, 而 RGO/

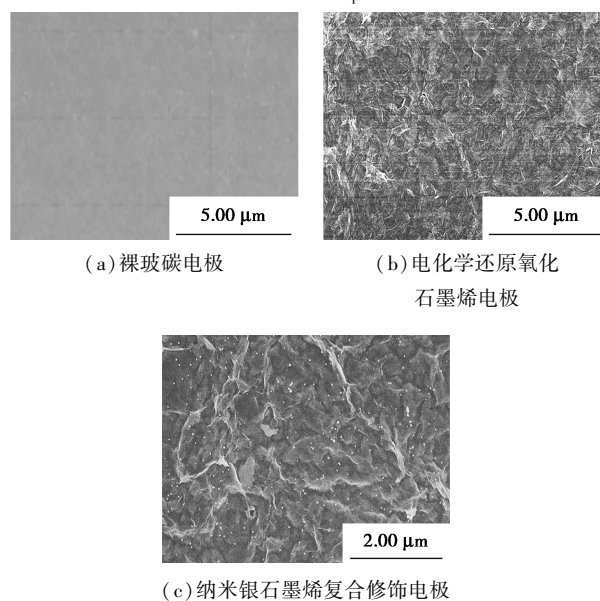
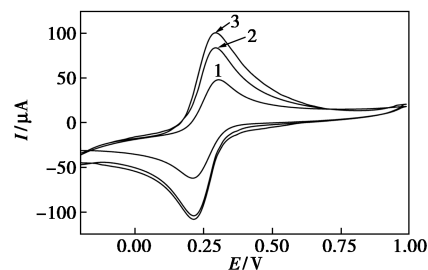


图 1 AgNPs/RGO/GCE 的扫描电镜图



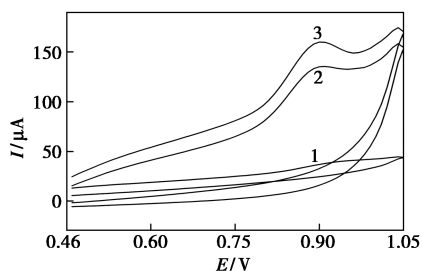
1—GCE; 2—RGO/GCE; 3—AgNPs/RGO/GCE

图 2 铁氰化钾溶液的循环伏安曲线

注: 铁氰化钾溶液含 0.1 mol/L 氯化钾, 扫描速度为 100 mV/s。

GCE 作为工作电极则得到氧化还原峰电位差 ( $\Delta E_p$ ) 为 73 mV, 同时 AgNPs/RGO/GCE 的氧化峰电流增大至 GCE 的 2.1 倍, 充分表明所制备的纳米银石墨烯复合修饰电极的有效面积可以支持电催化氧化反应<sup>[17]</sup>。

扫速为 100 mV/s 时, 含  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 CIP 的 HAc-NaHAc 缓冲溶液在 GCE、RGO/GCE 与 AgNPs/RGO/GCE 上的循环伏安曲线如图 3 所示。由图 3 中曲线 1 可以看出, CIP 在裸电极上只有 1 个较宽且微弱的氧化峰; 由图 3 中曲线 2 可以看出, CIP 在 RGO/GCE 上出现 1 个明显增强的峰电流, 在 AgNPs/RGO/GCE 上出现信号更高的峰电流, 说明盐酸环丙沙星更易在纳米银石墨烯复合修饰电极上发生反应, CIP 的电化学检测信号得到明显提高。同时, 3 条曲线均未见还原峰, 再次说明 CIP 在电极上的氧化还原反应不可逆<sup>[18]</sup>。



1—GCE; 2—RGO/GCE; 3—AgNPs/RGO/GCE

图 3 GCE、RGO/GCE 与 AgNPs/RGO/GCE 在盐酸环丙沙星溶液中的循环伏安曲线

## 2.2 电极修饰条件的选择

电极的修饰条件影响电极的电化学性能。利用控制变量法考察了电极修饰条件对浓度  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上的电化学响应的情况。以 HAc-NaHAc 缓冲溶液为支持电解质溶液, 在 pH=6.0 下采用 DPV 法分别探究了氧化石墨烯的修饰质量浓度 (0.2~1.0 mg/mL) 以及修饰量 (6.0~14.0  $\mu$ L)、浸渍过程中所需的纳米银溶液的质量浓度 (0.000 1~0.05 mg/mL) 与浸渍时间 (30~90 min)、恒电位电化学还原的电极电位 (-5.0~0.0 V) 及其还原时间 (800~2 000 s) 与检测峰电流大小的关系。结果表明, 氧化石墨烯质量浓度为 0.5 mg/mL、体积为 10  $\mu$ L、浸渍质量浓度为 0.01 mg/mL、浸渍时间为 60 min、电化学还原电位为 -1.5 V、还原时间 1 400 s 时峰电流达到最大, 并最终选用其作为电极修饰的最优条件进行实验。同时还考察了用 AgNPs/RGO/GCE 检测 CIP 的富集电位 (-2.0~3.0 V) 与富集时间 (300~650 s) 对峰电

流变化的影响情况, 结果表明, 富集电位为 0.2 V、富集时间为 480 s 时检测电流信号最强, 因此选择其作为最佳富集条件检测 CIP。

## 2.3 支持电解质与 pH 对 CIP 电化学行为的影响

分别以氢氧化钠-磷酸二氢钾缓冲溶液、磷酸二氢钠-磷酸氢二钾缓冲溶液、伯瑞坦-罗宾森缓冲溶液、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液和 HAc-NaHAc 缓冲溶液为支持电解质, 考察了不同介质条件中浓度为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 CIP 的峰电流响应情况。结果表明, 在 HAc-NaHAc 中峰电流较大, 因此选择 HAc-NaHAc 缓冲溶液作为支持电解质。

由于 CIP 分子中存在羧基和氨基, 分子形态受 pH 影响较大, 因此, 考察  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上 pH (4.0~8.0) 对测定结果的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着 pH 由低到高 CIP 的氧化峰电流先增大后减小, 在 pH=6.0 时达到最大, 因此选用 pH=6.0 的 HAc-NaHAc 缓冲溶液为底液。同时, 随着 pH 的增大峰电位不断负向移动, pH 与峰电位间有良好的线性关系, 其线性回归方程为  $E_{pa} = -0.0597 \text{ pH} + 1.2516$ ,  $R = 0.9991$ , 斜率为 -59.7 mV/pH, 与希特斜率 -59.2 接近, 表明 CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上的氧化还原反应是等电子等质子参与的<sup>[19]</sup>, 参加反应的  $\text{H}^+$  数  $m$  根据式  $dE_p/d\text{pH} = RTm/\beta nF$  计算<sup>[20]</sup>, 式中,  $R$  为气体摩尔常数, 数值为  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ,  $T$  为热力学温度, 室温下为 298 K,  $\beta$  为质子转移系数, 通常取值为 0.5,  $n$  为反应电子数,  $F$  为法拉第常数, 为 965 000 C/mol, 可得  $m = 2.33 \approx 2$ , 即参加反应的质子数为 2。

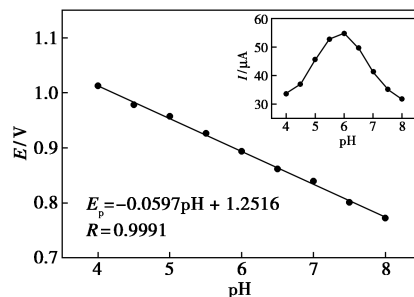
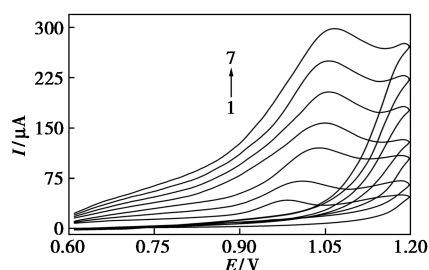


图 4 pH 与 CIP 氧化峰电流及氧化峰电位的关系

## 2.4 扫描速度的影响

当 pH=6.0 时, CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上的氧化峰随扫描速率的变化情况如图 5 所示。随着扫描速率的不断增大, 峰电流与扫描速率间呈现明显的线性增长, 线性方程为  $I_p = 1.8052v + 25.498$ ,  $R = 0.9995$ , 表明 CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上的反应受扩散控

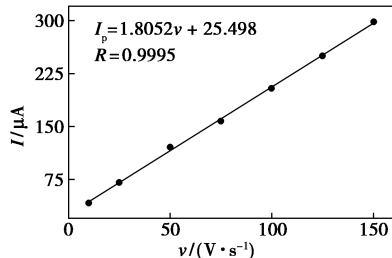
制<sup>[21]</sup>。同时峰电位逐渐正移,且峰电位与扫速对数呈现出良好的线性关系,线性方程为  $E_p = 0.0312 \ln v + 0.9116$ ,  $R = 0.9994$ 。对于不可逆电极过程,峰电位与扫描速度满足 Laviron 理论方程  $k = RT/\alpha nF$ <sup>[22]</sup>,式中, $k$  为线性斜率,取值 0.0312, $R$  为气体摩尔常数,数值为 8.314 J/(mol·K), $T$  为热力学温度,室温下为 298 K, $\alpha$  为电子转移系数,通常取值为 0.5, $n$  为反应电子数, $F$  为法拉第常数,为 965 000 C/mol。经计算参与 CIP 反应的电子数为  $1.65 \approx 2$ ,因此 CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上的电化学反应过程是双电子双质子参与的不可逆的氧化反应,进一步验证了上述结论。



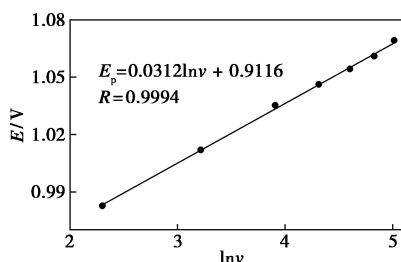
1—10 mV/s;2—25 mV/s;3—50 mV/s;4—75 mV/s;

5—100 mV/s;6—125 mV/s;7—150 mV/s

(a) 不同扫速循环伏安曲线



(b) 扫速与电流关系曲线



(c) 扫速与电位关系曲线

图 5 不同扫速下在盐酸环丙沙星 AgNPs/RGO/GCE 上的循环伏安曲线

由环丙沙星结构可知,其分子上致活的哌嗪基团是最可能被氧化的反应位点,结合 CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上的电化学反应行为推测其氧化机理如下:反应过程中环丙沙星分子上的哌嗪基团中的氮原子失去二单位电子和质子后产生了自由基中间体,该

自由基中间体通过与水分子结合形成 N-O 基团达到环丙沙星分子的电氧化过程<sup>[23]</sup>,如图 6 所示。

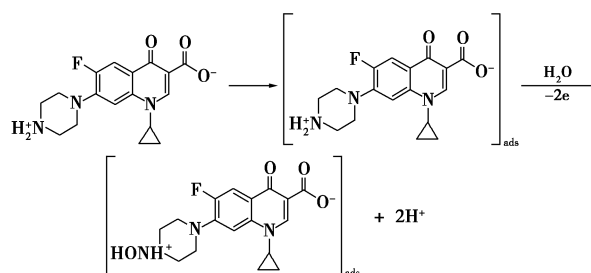
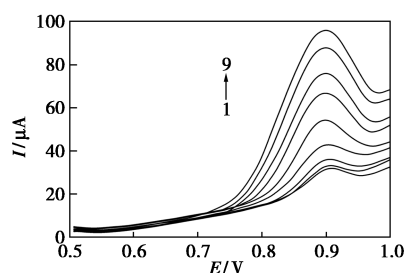


图 6 CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上的电化学反应机理

### 2.5 CIP 的电化学检测

在最优条件下对不同浓度的 CIP 样品进行 DPV 检测,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,在 HAc-NaHAc 缓冲溶液中 CIP 的浓度与峰电流在  $5.00 \times 10^{-7} \sim 3.00 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内呈现良好的线性关系,其回归方程为:  $I = 0.2177c + 32.595$ ,  $R = 0.9989$ ,检出限为  $5.00 \times 10^{-7}$  mol/L (信噪比  $S/N = 3$ )。

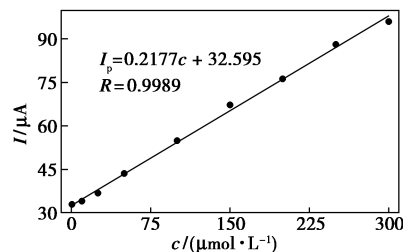


1—0.5 μmol/L;2—10 μmol/L;3—25 μmol/L;

4—50 μmol/L;5—100 μmol/L;6—150 μmol/L;

7—200 μmol/L;8—250 μmol/L;9—300 μmol/L

(a) 不同浓度 CIP 循环伏安曲线



(b) 浓度与峰电流关系曲线

图 7 CIP 的 DPV 曲线和 CIP 浓度与峰电流的关系

配制浓度  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 CIP 待测液,利用同一支 AgNPs/RGO/GCE 对待测物溶液进行平行连续测定 7 次,峰电流的相对标准偏差为 2.17%。将修饰好的 AgNPs/RGO/GCE 放入冰箱 4℃ 保存 1 周后再进行 DPV 测定,峰电流响应值下降了 7.26%,

峰电位基本不变,说明所制备的 AgNPs/RGO/GCE 稳定性良好。同时考察了 AgNPs/RGO/GCE 的重现性,制备 5 支 AgNPs/RGO/GCE 平行测定浓度为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 CIP 待测液,氧化峰电流的相对标准偏差为 1.95%,说明制得的 AgNPs/RGO/GCE 电极的重现性结果满意。

## 2.6 干扰物对盐酸环丙沙星检测的影响

在含有  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 CIP 的 HAc-NaHAc 缓冲溶液中,控制相对误差小于  $\pm 5$  的条件下,采用 DPV 法考察了常见共存干扰物对 CIP 检测的影响。结果表明,100 倍的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^+$ 、 $\text{Zn}^+$ 、 $\text{Fe}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  均无干扰,10 倍的磺胺与左氧氟沙星对测定有微弱干扰,这是由于磺胺与左氧氟沙星分子中存在与 CIP 分子相近的结构能够形成二聚体,可见 AgNPs/RGO/GCE 的抗电极污染能力和选择性较好。

## 2.7 模拟水样的检测

为了考察 AgNPs/RGO/GCE 的实用性,将配制的模拟水样进行加标回收实验,并同时按照最优实验条件进行电化学检测,实验结果如表 1 所示。

表 1 模拟水样品组分实际浓度与微分脉冲伏安分析结果

样品量/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加入量/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测得量/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	相对标准 偏差/%	回收率/ %
10	50	59.47~62.76	3.342	99.12~104.6
50	50	96.34~100.4	2.015	96.34~100.4
100	50	146.7~160.8	2.743	97.80~107.2

## 3 结论

以环境友好的减少修饰电极固定剂的方式成功制备出纳米银石墨烯复合修饰电极 (AgNPs/RGO/GCE),用于检测水体中的 CIP,并对 CIP 在 AgNPs/RGO/GCE 上的电化学反应进行了探究,同时考察了检测水体中 CIP 含量的最佳实验条件,CIP 的线性检测范围为  $5.00 \times 10^{-7} \sim 3.00 \times 10^{-4}$  mol/L,回归方程为:  $I = 0.2177c + 32.595$ ,  $R = 0.9989$ ,检出限为  $5.00 \times 10^{-7}$  mol/L (信噪比  $S/N = 3$ )。对模拟水样检测的回收率在 96.34% ~ 107.2% 之间,  $RSD$  为 2.015% ~ 3.342%, AgNPs/RGO/GCE 对 CIP 的电化学反应展示出较高的电催化氧化活性。AgNPs/RGO/GCE 对 CIP 检测的线性范围宽、灵敏度高、稳定性好、重复性好、检出限低,能够大大减少测定人员操作的繁琐过程,为与便携式电化学工作站结合实现对环境水质污染物的快速现场检测提供了新思路。

## 参考文献

- [1] 孟庆纯.环丙沙星的临床应用及不良反应分析研究[J].中国卫生标准管理,2015,6(17):97-98.
- [2] Picó Y, Andreu V. Fluoroquinolones in soil—risks and challenges [J]. Anal Biochem, 2007, 387(4): 1287-1299.
- [3] 梁斌,莫海筹,黎宏玉,等.纳米 Ni/Fe 双金属催化降解盐酸环丙沙星的研究[J].华南师范大学学报(自然科学版),2012,44(4):91-95.
- [4] Turiel E, Martín-Esteban A, Tadeo J L. Multiresidue analysis of quinolones and fluoroquinolones in soil by ultrasonic-assisted extraction in small columns and HPLC-UV [J]. Anal Chim Acta, 2006, 562(1): 30-35.
- [5] 李璐,刘菲,陈鸿汉,等.高效液相色谱法同时测定水体中的环丙沙星和氟甲唑[J].色谱,2013,31(6):567-571.
- [6] 周卫军,谢正福,邵琳智.高效液相色谱-串联质谱法同时检测口腔卫生产品中抗生素类药物[J].色谱,2012,30(7):684-689.
- [7] 金燕琴.高效液相色谱法测定盐酸环丙沙星的含量[J].中国实用医药,2011,6(8):41-42.
- [8] 闫长领,张春朵,樊宏哲,陈玉娟,李金,刘珣,王公轲.盐酸环丙沙星分子印迹电化学传感器[J].化学通报,2016,79(1):66-70.
- [9] Gong J, Zhou T, Song D, et al. Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury (II) [J]. Sens Actuators B, 2010, 150(2): 491-497.
- [10] Lu W, Ning R, Qin X Y, et al. Synthesis of Au nanoparticles decorated graphene oxide nanosheets: Noncovalent functionalization by TWEEN 20 in situ reduction of aqueous chloroaurate ions for hydrazine detection and catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. J Hazard Mater, 2011, 197: 320-326.
- [11] Li R, Wu D, Li H, et al. Label-free amperometric immunosensor for the detection of human serum chorionic gonadotropin based on nanoporous gold and graphene [J]. Anal Biochem, 2011, 414(2): 196-201.
- [12] Wang H, Zhang Y, Li H, et al. A silver-palladium alloy nanoparticle-based electrochemical biosensor for simultaneous detection of ractopamine, clenbuterol and salbutamol [J]. Biosens Bioelectron, 2013, 49: 14-19.
- [13] 陈志兵,吴晴晴.铂金纳米粒子-石墨烯修饰电极用于亚硝酸根离子的检测[J].化学研究与应用,2018,30(6):963-966.
- [14] Zhou X, Huang X, Qi X, et al. In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces [J]. J Phys Chem C, 2009, 113(25): 10842-10846.
- [15] Li Y, Cao Y, Xie J, et al. Facile solid-state synthesis of Ag/graphene oxide nanocomposites as highly active and stable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol [J]. Catal Commun, 2015, 58: 21-25.

(下转第 243 页)

## 4 结论

建立了高灵敏共振瑞利散射技术(以碱性艳蓝 B 作探针)检测药物中吡哌酸的实验方法,该方法具有简便、快速、灵敏的特点,其准确度和精密度满足痕量分析要求,同时该方法的选择性好、线性范围较宽,适于批量药物中吡哌酸含量的快速测定。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典(二部) [M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:472-474.
- [2] 王艳红,李冰,陈真. 高效液相色谱法同时测定止咳平喘类中成药中违规添加的磺胺嘧啶等7种化学抗菌物质[J]. 中国药学杂志,2014,49(8):683-687.
- [3] Antonio V H H, Javier H B, Teresa M B M, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the simultaneous determination of 25 sulfonamide and quinolone antibiotics in water samples[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2013, 75: 130-137.
- [4] Maria A C S, Maria R A, Samuel C B, *et al.* Simultaneous Separation and determination of quinolones in pharmaceuticals by micellar liquid chromatography [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2010, 33(4): 513-525.
- [5] Zhang H, Chen S, Lu Y B, *et al.* Simultaneous determination of quinolones in fish by liquid chromatography coupled with fluorescence detection: Comparison of sub-2 microm particles and conventional C18 columns [J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(13): 1959-1967.
- [6] Diego G R, Flavio A S, Julio C C S, *et al.* Multiresidue determination of fluoroquinolones in poultry muscle and kidney according to the regulation 2002/657/EC. A systematic comparison of two different approaches: Liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry or tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1379: 83-91.
- [7] Antonio V H H, Javier H B, Miguel A R D, *et al.* Determination of quinolone residues in infant and young children powdered milk combining solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(42): 7608-7614.
- [8] Shen C Y, Shen D X, Ding T, *et al.* Simultaneous determination of 14 quinolones in royal jelly by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using anion-exchange solid-phase extraction [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2011, 34(14): 1415-1430.
- [9] Sun H W, Li L Q, Su M. Simultaneous determination of proline and pipemidic acid in human urine by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection [J]. Journal of Clinical Laboratory Analysis, 2010, 24(5): 327-333.
- [10] Antonio V H H, Javier H B, Teresa M B M, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction combined with nonaqueous capillary electrophoresis for the determination of fluoroquinolone antibiotics in waters [J]. Electrophoresis, 2010, 31(20): 3457-3465.
- [11] 张先廷. 吡哌酸荷移反应及荧光光谱性质研究 [J]. 化工技术与开发, 2015, 44(5): 46-49.
- [12] Ana J G, Font G, Pico Y. Determination of quinolone residues in chicken and fish by capillary electrophoresis-mass spectrometry [J]. Electrophoresis, 2006, 27(11): 2240-2249. ■
- [13] Electrochim Acta, 2010, 55(18): 5135-5141.
- [14] Mombert A, von Baer D, Bruhn C, *et al.* The oxidative voltammetric behaviour of some sulphonamides at the glassy carbon electrode [J]. Anal Chim Acta, 1984, 159(5): 119-127.
- [15] 何家洪, 张胜涛, 邢少华, 宋仲容. L-半胱氨酸/普鲁士蓝复合修饰玻碳电极的制备及电化学性能 [J]. 分析化学, 2013, 41(10): 1561-1565.
- [16] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1974, 52(3): 355-393.
- [17] Arenaza M J, Gallo B, Berrueta L A, *et al.* Electrooxidation and determination of the 1,4-benzodiazepine loperamide at the carbon-paste electrode [J]. Anal Chim Acta, 1995, 305(1): 91-95. ■
- [18] Lu X, Li Y, Zhang X, *et al.* A simple and an efficient strategy to synthesize multi-component nanocomposites for biosensor applications [J]. Anal Chim Acta, 2012, 711: 40-45.
- [19] Guo C X, Hu F P, Li C M, *et al.* Direct electrochemistry of hemoglobin on carbonized titania nanotubes and its application in a sensitive reagentless hydrogen peroxide biosensor [J]. Biosens Bioelectron, 2008, 24(4): 819-824.
- [20] 马永钧, 付周周, 任小娜, 等. 2,4-二硝基苯酚在普鲁士蓝修饰电极上的电化学行为及分析应用研究 [J]. 分析化学, 2008, 36(2): 241-244.
- [21] Dong Y P, Pei L Z, Chu X F, *et al.* Electrochemical behavior of cysteine at a CuGeO<sub>3</sub> nanowires modified glassy carbon electrode [J].