

## 芦丁对 B-Z 化学振荡体系的扰动行为

曹宏梅, 薛梦蝶, 舒适, 李妍, 弓洁, 陈小倩, 谭乔灿, 陈超文, 赖红伟\*  
(吉林医药学院 药学院, 吉林 吉林 132013)

**[摘要]** **目的:**通过研究芦丁及芹菜中的总黄酮对 B-Z 化学振荡体系的扰动行为,为芦丁及总黄酮含量的测定提供一种简便快速的新方法。**方法:**以芦丁纯品和芹菜中的总黄酮提取液为振荡底物和扰动成分,在振荡反应的不同时期分别加入一定浓度的芦丁水溶液,考察其对振荡谱图及振荡参数的扰动规律,同时采用 B-Z 振荡实验装置记录化学振荡体系中电位 E 随时间  $t$  的变化值。**结果:**在最优测试条件下(搅速  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,反应温度  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ),在波峰位置加入芦丁,根据不同浓度芦丁对振荡参数的扰动规律,发现在  $8.0 \times 10^{-3} \sim 2.6 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,芦丁质量浓度与振荡周期的改变量( $\Delta T$ )存在良好的线性关系,其线性方程为  $\Delta T(\text{s}) = 699.4 \times [\text{芦丁质量浓度}] + 4.5$ ,相关系数为 0.996 8,检测限为  $1.0 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N = 3$ )。基于芦丁建立的标准曲线,利用 B-Z 振荡体系对芹菜提取液中的总黄酮含量进行了测定,其结果与紫外分光光度法基本一致。**结论:**该研究建立了一种测定芦丁及芹菜中总黄酮含量的化学振荡新方法,该方法具有耗时短、操作简单、仪器成本低的优点。

**[关键词]** 芦丁; B-Z 化学振荡; 扰动; 总黄酮; 紫外分光光度法

**[中图分类号]** R917 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)17-0081-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017170081

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170612.1015.030.html>

**[网络出版时间]** 2017-06-12 10:15

## Disturbance Behavior of Rutin on B-Z Chemical Oscillating System

CAO Hong-mei, XUE Meng-die, SHU Shi, LI Yan, GONG Jie, CHEN Xiao-qian, TAN Qiao-can,  
CHEN Chao-wen, LAI Hong-wei\*  
(Faculty of Pharmacy, Jilin Medical College, Jilin 132013, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the disturbance behavior of rutin and flavonoids in celery on the B-Z oscillating system, and provide a new simple and rapid method for determining the content of rutin and flavonoids. **Method:** The typical B-Z chemical oscillating system was used with rutin and the extraction of flavonoids in celery samples as oscillating substrate and disturbance component. A certain amount of rutin aqueous solutions was added to the above oscillating system at different periods to investigate the disturbance rules on the oscillating spectra and oscillating parameters; and the change of potential ( $E$ ) with time ( $t$ ) was recorded by using B-Z oscillation experiment device. **Result:** Under optimal conditions (stirring speed of  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , reaction temperature of  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ), the rutin was added in the peak position, and the disturbance rules of different concentrations of rutin on oscillating parameters showed good linear relationship between rutin mass concentration and variation of oscillation period ( $T$ ) within the range of  $8.0 \times 10^{-3} \sim 2.6 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The linear equation:  $\Delta T(\text{s}) = 699.4 \times [\text{rutin content}] + 4.5$ , with the regression coefficient 0.996 8 and detection limit of  $1.0 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $S/N = 3$ ). Based on the standard curve of rutin by B-Z oscillating system, the determined contents of flavonoids in celery were comparable with those in the determination by using UV spectrophotometry. **Conclusion:** A new determination

**[收稿日期]** 20161214(015)

**[基金项目]** 吉林省卫生计生委 2016 年科技能力提升项目(2016Q054);吉林省大学生创新创业训练计划项目(2016B316);国家级大学生创新创业训练计划项目(201613706017)

**[第一作者]** 曹宏梅,高级实验师,从事化学振荡和电化学分析研究,Tel:0431-64560381,E-mail:157113079@qq.com

**[通讯作者]** \*赖红伟,博士,副教授,从事电化学、化学振荡和高分子研究,Tel:0431-64560381,E-mail:hongweilai6295@aliyun.com

method for flavonoids content by using chemical oscillation technique is established, with advantages of short time, simple operation and low cost.

[Key words] rutin; B-Z chemical oscillation; disturbance; flavonoids; UV spectrophotometry

芦丁又称芸香叶苷、紫槲皮苷,是一种常见的黄酮类化合物,广泛分布在多种植物的茎、叶和果实中,并具有优异的抗氧化性和重要的药用价值<sup>[1-3]</sup>。在临床上,芦丁常被用作辅助药物来治疗毛细血管病和高血压等心血管疾病。研究表明,黄酮类化合物的药理活性与其含量之间存在一定的正相关性<sup>[4]</sup>。目前,芦丁含量的检测方法主要有紫外分光光度法<sup>[5]</sup>、毛细管电泳法<sup>[6]</sup>、高效液相色谱法<sup>[3]</sup>和电化学法<sup>[7]</sup>等。其中,紫外分光光度法已有大量报道,优点是仪器廉价、操作简单,缺点是灵敏度低、易受杂质干扰和所用化学试剂有刺激性、有毒等;毛细管电泳法和高效液相色谱法的优点是检测精度高,缺点是检测所需设备昂贵、操作复杂、耗时长,无法实现快速低成本检测;电化学法的优点是检测成本相对较低、灵敏度高、响应快速,缺点是测定过程中易受环境干扰,导致重复性差。因此,迫切需要建立一种低成本、绿色无毒、简单快速、具高灵敏度的新方法准确测定芦丁的含量。

近二十年来,化学振荡法(chemical oscillation method)作为一种新兴的检测技术在化学及药物分析、生命科学等领域中得到了重要的应用<sup>[8,9]</sup>。化学振荡反应与普通的化学反应不同,振荡体系中的组分浓度随时间(或空间)发生周期性的变化,它是一种典型的非平衡非线性现象<sup>[10]</sup>。化学振荡反应至少包含 10 个基元反应<sup>[10]</sup>。在振荡过程中被测物与振荡体系中的组分发生化学反应,从而使体系的诱导期、周期和振幅等振荡参数发生某种线性变化。依据这些参数的改变量与待测物质的浓度的关系,实现对被测物的定性定量分析<sup>[8]</sup>。目前在分析领域涉及到的化学振荡体系主要有 Belousov-Zhabotinsky (B-Z) 振荡体系, Cu(II) 催化的振荡体系和 Briggs-Rauscher (B-R) 振荡反应体系。化学振荡所涉及的研究对象主要有部分金属离子,阴离子(包括金属络合阴离子),气体物质和一些有机物(大多数为药物)等。近年来化学振荡技术在食品抗氧化剂、中药分析检测中的应用愈来愈受到人们的关注<sup>[9]</sup>。化学振荡法具有方便迅速、选择性好、灵敏度高、仪器成本低、操作简单的特点,从而使得化学振荡的分析应用具有较强的实用性。

B-Z 振荡反应体系是由溴酸盐、催化剂、有机底物、酸等成分所组成的,其中经典的 B-Z 振荡反应是指铈离子( $Ce^{4+} / Ce^{3+}$ )作为催化剂,丙二酸作为反应底物,在硫酸介质中溴酸盐氧化丙二酸的反应。由于 B-Z 反应最容易呈现规则的振荡图形,因而目前研究较多。如原春兰等<sup>[11]</sup>依据 B-Z 振荡体系振幅及周期与头孢拉定浓度的线性关系,建立了一种测定头孢拉定含量的化学振荡新方法;叶丹妮等<sup>[12]</sup>利用 B-Z 振荡体系的振幅改变量与曲克芦丁浓度的线性关系建立了一种测定曲克芦丁的新方法;任杰等<sup>[13]</sup>利用 B-Z 振荡体系振幅的改变量与姜黄素浓度之间的线性关系建立了一种定量测定姜黄素的新方法。

芹菜是一种价廉易得的常见蔬菜,俗称“药芹”,其具有重要的药用价值,这与其富含的黄酮类化合物密切相关。本研究中利用经典的 B-Z 化学振荡体系来研究芦丁及芹菜中总黄酮的化学振荡行为,旨在为芦丁及总黄酮含量的测定提供一种简便的化学振荡新方法,并为研究黄酮类化合物的药用机制提供一定的理论参考。

## 1 材料

T6 新世纪型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), R-205 型旋转蒸发器(上海申顺生物科技有限公司), SHZ-D(III)型循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂), W201D 型恒温水浴锅(上海申顺生物科技有限公司), FA1104N 型电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司), KDM 型控温加热套(郟城华鲁电热仪器有限公司), ZH-1C 型超级恒温水浴(南京多助科技发展有限公司), KH5200DB 型数控超声波清洗器(麗山水利超声有限公司), BZ 振荡实验装置(南京多助科技发展有限公司), HJ-1 型磁力搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司), 索氏提取器, 232 型饱和甘汞电极(上海越磁电子科技有限公司), 213 型铂片电极(天津市兰立科化学电子技术有限公司)。

芹菜,购于吉林市多客源超市,由吉林医学院药学院赖红伟副教授鉴定为伞形科植物旱芹 *Apium graveolens* var. *dulcedc* 的全草;芦丁对照品(上海源叶生物科技有限公司,批号 153-18-4,纯度  $\geq 95\%$ );氢氧化钠、硝酸铝、亚硝酸钠、无水乙醇、石油醚、丙

二酸、溴酸钾、浓硫酸、硫酸铈铵,均为分析纯;水为二次蒸馏水。

## 2 方法与结果

**2.1 芹菜中总黄酮的提取** 将新鲜芹菜叶洗净并剪成小块,称取 5.0 g 并用滤纸包包好置于索氏提取器中。首先用石油醚 120 mL 提取 2 h,直至石油醚冷却液完全变为无色即可。然后换用 65% 乙醇 120 mL 提取 1.5 h。将粗提液旋转蒸发至 20 mL,在 1 000 r·min<sup>-1</sup> 的转速下离心去掉残渣。然后用等体积石油醚萃取 3 次,之后用 30% 乙醇定容至 50 mL 量瓶中,之后在一定波长范围内进行光谱扫描(200~400 nm 和 400~700 nm)。

**2.2 总黄酮供试品溶液的制备** 取 2.1 项下总黄酮提取液,分别用 30% 乙醇和超纯水定容至一定体积。其中总黄酮醇溶液采用分光光度法测含量,而总黄酮水溶液则采用 B-Z 振荡体系进行测定。

**2.3 芦丁标准曲线的绘制** 振荡反应在带有恒温夹套式反应器的 B-Z 振荡实验装置中进行,其中 213 型铂片电极为指示电极,232 型饱和甘汞电极为参比电极。首先称取芦丁对照品 0.050 5 g,用超纯水定容至 250 mL 量瓶中,配成芦丁对照溶液。分别移取 0.45 mol·L<sup>-1</sup> 丙二酸,3 mol·L<sup>-1</sup> 硫酸,0.25 mol·L<sup>-1</sup> 溴酸钾各 15 mL 于夹套式反应器中混合,在 37 ℃ 条件下恒温搅拌(500 r·min<sup>-1</sup>)。待上述混合液恒温 10 min 后,再加入事先已恒温好的 4×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的硫酸铈铵水溶液 15 mL,同时记录电位-时间变化曲线。待振荡体系稳定后,在第 7 号波峰处依次加入不同体积(2.5, 3.5, 4.0, 4.5, 5.5, 6.5, 7.0, 7.5, 8.5 mL)的芦丁,观察周期和振幅的变化。根据周期(或振幅)随时间的改变量,在一定浓度范围内绘制芦丁标准曲线。

在最优实验条件下,当体系的振荡波形达到稳定后,在第 7 个波峰位置加入芦丁,可观察到进样后振荡周期有明显增加的趋势。如图 1 所示,在 8.0×10<sup>-3</sup>~2.6×10<sup>-2</sup> g·L<sup>-1</sup> 的质量浓度范围内,振荡周期的增加量(ΔT)与芦丁的浓度成良好的线性关系,其线性方程为 ΔT = 699.4 × [芦丁质量浓度] + 4.5 (r = 0.996 8, n = 10)。

**2.4 方法学考察** 为保证分析测定芦丁(或总黄酮)具有较高的准确度和精密度,进行了重复性试验。在各条件都不变的情况下,连续重复 6 组,得到的 RSD 1.2%,该数值 < 5%,表明试验的准确性和重复性良好。结果表明,芦丁的检测限为 1.0×10<sup>-7</sup> g·L<sup>-1</sup>。

本文中以芦丁纯品作为研究对象,从而排除了

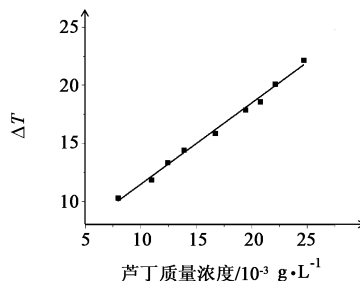
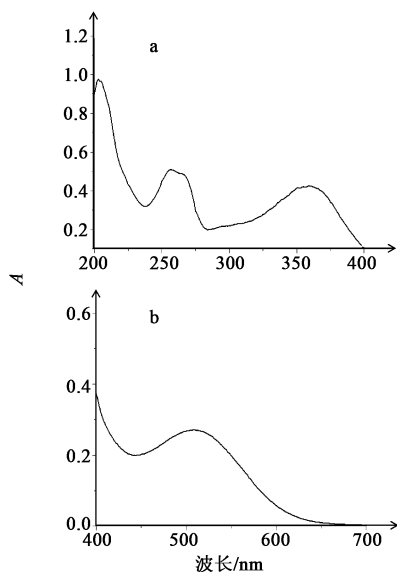


图 1 芦丁的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of rutin

一些杂质对 B-Z 振荡体系可能产生的干扰。研究表明,其他物质的存在对对照品(或被测物)的测定具有一定的干扰作用。如叶丹妮等<sup>[12]</sup>在利用 B-Z 振荡体系测定曲克芦丁(羟乙基芦丁)的过程中发现,1 000 倍的 K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 800 倍的 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 500 倍的 Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, 50 倍的 Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, 20 倍的乙醇和 10 倍的 Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 对测定结果所产生的相对误差在 ±5% 范围以内,表明该化学振荡体系具有较强的抗干扰能力。陈娟等<sup>[14]</sup>采用化学振荡法测定橙皮素(一种二氢黄酮)时发现 Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> 对测定影响较小,而 F<sup>-</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, I<sup>-</sup> 对分析测定橙皮素的干扰很大。这些干扰较大的离子都是氧化性或还原性相对较强的离子,其可能与振荡体系中的某种反应物或生成的某种中间体发生了反应,从而影响了分析测定。为排除杂质对测定芹菜总黄酮的影响,本研究中采用多种方法对提取液进行了提纯,所得结果令人满意,其光谱扫描曲线与芦丁纯品极为接近,从而保证了实验结果的准确性。从图 2 中可知,在紫外光区,总黄酮提取液的最大吸收峰为 257 nm。而提取液在可见光区,其最大吸收峰为 510 nm,这与文献中总黄酮的相关报道一致,表明了芹菜提取液中主要含有总黄酮成分<sup>[15]</sup>。

**2.5 反应温度对 B-Z 振荡图谱的影响** 温度对 B-Z 振荡体系影响较大<sup>[13,16]</sup>。在低温时,需较长诱导时间才能发生振荡反应,振荡周期长且不稳定;在高温时,诱导期和振荡周期都较短。随温度升高,诱导期明显减小,周期也缩短,振荡波形趋于稳定,但振幅变化较小。这是由于当温度升高时,根据 Arrhenius 公式,反应活化能降低,因此反应速率增加较快,体系的诱导时间缩短,反应较早进入振荡期。在振荡期内各基元反应速率也随之加快,从而导致振荡周期也缩短。因此,为得到规则且稳定的振荡图谱,B-Z 振荡反应需选择合适温度。本研究中反应温度为 37 ℃,此温度为人体的正常温度,便于研究芦丁及总黄酮的药用机制<sup>[17]</sup>。



a. 紫外光; b. 可见光

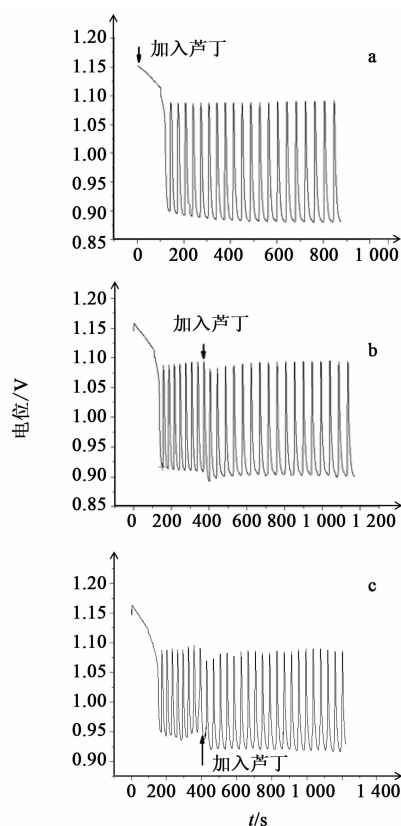
图 2 芹菜中总黄酮提取液的光谱扫描曲线

Fig. 2 UV spectra of extraction of flavonoids in celery

**2.6 搅拌速率对 B-Z 振荡图谱的影响** 搅拌有利于反应物(或产物、中间体)中的成分迅速扩散,提高参与振荡反应的粒子之间的碰撞概率,从而加快反应速率,影响振荡周期和振幅<sup>[18-19]</sup>。此外,搅拌速率也影响氧在振荡体系中的溶解量,溶解氧作为体系中的一种物质有可能影响振荡反应,导致周期和振幅发生变化<sup>[20]</sup>。另外,当搅拌速率较快时,振荡体系所产生的气泡量增大,会吸附到铂片电极和 SCE 电极上,从而使电位测定产生一定的误差,表现为振荡图谱上出现无规律的毛刺,不利于进行振荡行为的分析研究。因此,必须严格控制搅拌速率,本研究中磁力搅拌器的转速控制在  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,从而保证振荡图谱的稳定性<sup>[21]</sup>。

**2.7 芦丁对 B-Z 化学振荡体系的扰动** 样品的加入位置对测定的灵敏度和稳定性有较大影响<sup>[22]</sup>。从图 3 中可知,分别在诱导期、波峰和波谷位置加入芦丁,发现它们对 B-Z 振荡体系的扰动程度不同。三者最高电位都为 1.15 V 左右,而诱导时间、振幅和周期变化则不同。在诱导期位置加入芦丁,至体系开始振荡时所需时间最短为 139 s;在波峰位置时,所需诱导时间最长为 168 s;在波谷位置加入芦丁所需诱导时间介于诱导期和波峰之间为 154 s。从振荡图谱的波形上来看,诱导期处加入芦丁则振荡周期持续增加,波峰处加入芦丁后的振荡波形最稳定,而在波谷处加入芦丁后的振荡周期虽变化平缓,但振幅变化波动较大。

综上所述,在振荡图谱的波峰位置加入芦丁



a. 诱导期处; b. 波峰处; c. 波谷处

图 3 不同的芦丁加入时期对 B-Z 振荡体系的影响

Fig. 3 Influence of rutin on B-Z oscillation system at different stages

(或总黄酮)时 B-Z 振荡体系的稳定程度最高,为此本研究选定波峰位置确定作为样品的加入点。

**2.8 芦丁可能的扰动机制** 芦丁常以苷元形式存在,具有降低毛细血管脆性、治疗渗透性出血和促进细胞增生等生理活性<sup>[23-24]</sup>,其分子结构如图 4。

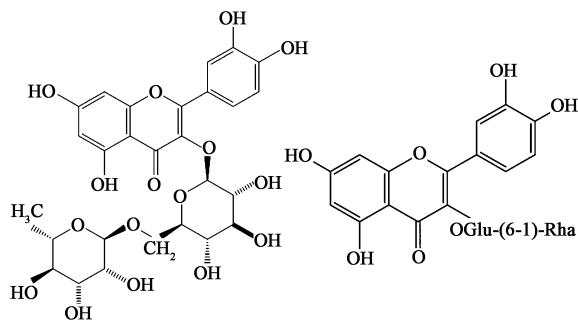


图 4 芦丁的分子结构<sup>[22]</sup>

Fig. 4 Molecular structure of rutin

从图 3 可知,在 B-Z 振荡体系中引入芦丁,尤其是在波峰和波谷位置,周期和振幅均发生了明显变化,表明了芦丁可能与  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  (或  $\text{Ce}^{3+}$ ) 离子及振荡过程中产生的一些中间成分发生了相互作用。结合 FKN 机制和相关研究提出的振荡机制,芦丁在振荡过程中可能发生的反应式见图 5<sup>[25-28]</sup>。

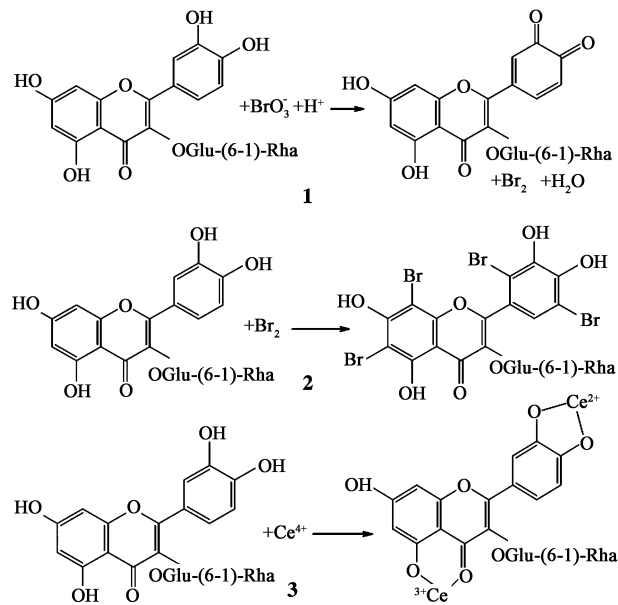


图 5 芦丁在振荡过程中可能发生的反应式

Fig. 5 Equation of rutin in B-Z oscillation system

芦丁分子结构中含有二糖结构,在振荡体系中会发生水解,与丙二酸一起构成混合有机底物,从而发生振荡反应<sup>[29]</sup>。芦丁中含有的大量的酚羟基(Ar-OH)官能团,在酸性介质中易被强氧化剂  $\text{BrO}_3^-$  氧化生成醌类化合物,从而参与和影响后续的振荡反应;振荡过程中生成的单质溴也易与苯环结构发生亲电取代反应,从而影响  $\text{Br}^-$  离子浓度的变化,因此 B-Z 反应的振荡周期发生相应改变。

此外,具有还原性的羟基可还原高价态的  $\text{Ce}^{4+}$  及邻位二羟基结构可与  $\text{Ce}^{4+}$  形成配合物,改变  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  离子浓度的比例,从而使 B-Z 反应的振幅也发生变化<sup>[13]</sup>。本研究中的铂电极指示的是  $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$  的电位变化,依据 Nernst 方程  $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$ ,随着  $\text{Ce}^{4+}$  浓度的降低,  $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$  的比值变小,因此在芦丁加入后振荡体系的电位随之降低。随芦丁浓度的增大,电位差值也将逐渐增加<sup>[30]</sup>。

**2.9 芹菜中总黄酮含量的测定** 将提取的总黄酮溶液分别用紫外-可见分光光度法和化学振荡法进行了测定。从表 1 测定结果可以看出这 2 种方法的测定结果基本一致,这表明本研究所提出的方法可用于芹菜中总黄酮的定量测定。

### 3 结论与讨论

本研究中采用经典的 B-Z 振荡体系详细研究了芦丁的化学振荡行为,发现在波峰处加入芦丁可保证振荡谱图的相对稳定。据此以芦丁作为测定黄酮

表 1 紫外-可见分光光度法和化学振荡法测定芹菜总黄酮质量分数的比较

Table 1 Comparison of determination of UV spectrophotometry and chemical oscillation methods  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

No.	紫外分光光度法	化学振荡法
1	$2.06 \times 10^{-2}$	$2.04 \times 10^{-2}$
2	$2.07 \times 10^{-2}$	$2.06 \times 10^{-2}$
3	$2.06 \times 10^{-2}$	$2.05 \times 10^{-2}$

类物质的对照品,并优化了反应条件,根据芦丁浓度与振荡周期改变量之间的线性关系,建立了一种测定芹菜中总黄酮的化学振荡新方法。该方法具有仪器设备低廉、操作简单、测试灵敏度高和耗时少的优点,在黄酮类化合物的含量测定方面具有潜在的应用价值。

根据芦丁对 B-Z 振荡体系扰动规律和其分子结构,结合 FKN 机制对其可能的振荡机制进行了初步研究。芦丁及总黄酮在酸性的条件下可与体系中存在的氧化性成分(如  $\text{BrO}_3^-$ )及中间产物发生氧化作用或亲电取代反应,还可与铈离子发生络合反应,从而导致振荡体系的振荡参数(振荡周期及振幅)发生变化。B-Z 振荡反应中所涉及的基元反应较多,机制复杂,尤其是针对于被测物对振荡体系的扰动机制目前尚缺乏行之有效的表征手段,该方面的研究工作有待于进一步深入。

#### [参考文献]

- [1] 王辉,刘刚,王志强,等. 石墨烯/离子液体修饰丝网印刷电极检测药品中芦丁的含量[J]. 现代食品科技, 2014, 30(7): 292-297.
- [2] 田汉英,国旭丹,李五霞,等. 不同处理温度对苦荞抗氧化成分的含量及其抗氧化活性影响的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(11): 19-23.
- [3] 彭亮,李谕光,陈杰,等. HPLC 测定不同产地、不同品种绞股蓝中芦丁和槲皮素的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(6): 45-47.
- [4] 张胜帮,赵玲玲. 黄酮类化合物的提取纯化研究进展[J]. 温州大学学报: 自然科学版, 2007, 28(5): 25-29.
- [5] Astrid O, Sodnomtseren P, Martin Z, et al. HPLC determination of flavonoid glycosides in mongolian dianthus versicolor fisch (caryophyllaceae) compared with quantification by UV spectrophotometry [J]. Phytochem Anal, 2012, 23(3): 254-259.
- [6] 苑广信,孙绩岩,李坦,等. 毛细管电泳法快速测定桑叶中芦丁、绿原酸和槲皮素的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2014, 31(6): 463-467.
- [7] 孙伟,王丹,张媛媛,等. 电化学沉积纳米金和石墨烯

- 修饰离子液体碳糊电极检测芦丁的研究[J]. 分析化学, 2013, 41(5): 709-713.
- [ 8 ] 苏适, 迟彩霞, 王斌, 等. 化学振荡反应在分析检测中的应用及前景 [J]. 化学世界, 2013, 54 ( 10 ): 634-637.
- [ 9 ] 胡刚, 刘婷婷. 化学振荡在分析化学中的应用综述 [J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2015, 39 ( 2 ): 97-108.
- [10] 辛厚文. 非线性化学 [M]. 2 版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009: 3.
- [11] 原春兰, 任丽君, 柴瑞英. 化学振荡法分析头孢拉定胶囊中头孢拉定的含量 [J]. 化学试剂, 2016, 38 ( 8 ): 751-754.
- [12] 叶丹妮, 蔡卓, 蒋翠文, 等. 曲克芦丁对 Belousov-Zhabotinskii 振荡体系的扰动及其含量测定 [J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(1): 31-36.
- [13] 任杰, 王明强, 姬良亮, 等. 利用 BZ 化学振荡体系检测中草药中的姜黄素 [J]. 甘肃农业大学学报, 2013, 48(3): 172-175.
- [14] 陈娟, 胡刚, 张宇, 等. 运用新型 Briggs-Rauscher 化学振荡测定橙皮素 [J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2016, 40(2): 101-108.
- [15] 赵进, 尤婷婷, 林丹英, 等. 超声波提取芹菜总黄酮及鉴别 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(6): 1454-1455.
- [16] 李村, 谢复新, 倪诗圣. 双四氮杂大环镍 ( II ) 配合物催化的化学振荡反应 [J]. 无机化学学报, 2000, 24 ( 5 ): 847-851.
- [17] 陈振华, 程旺兴, 方成武, 等. 大黄的非线性化学指纹图谱研究 [J]. 分子科学学报, 2013, 29(3): 190-197.
- [18] 王融融, 程旺兴, 王晓钰, 等. 半夏的电化学指纹图谱研究 [J]. 化学世界, 2013, 54(4): 197-200.
- [19] 安从俊, 方贤安, 刘义, 等. 碘离子对 B-Z 振荡反应的影响及其应用 [J]. 武汉大学学报: 理学版, 1993(4): 58-62.
- [20] GAO J Z, YANG H, LIU X H, et al. Determination of glutamic acid by an oscillating chemical reaction use the analyte pulse perturbation technique [J]. Talanta, 2002, 57(1): 105-114.
- [21] 高锦章, 索南, 杨武, 等. 茚三酮对 B-Z 振荡反应的影响 [J]. 分析实验室, 2004, 23(6): 5-7.
- [22] 付如刚, 曹成, 王永生, 等. 氟虫腈在 B-Z 化学振荡体系中的分析检测 [J]. 化学世界, 2013, 54 ( 6 ): 332-335.
- [23] 周新, 李宏杰. 黄酮类化合物的生物活性及临床应用进展 [J]. 中国新药杂志, 2007, 16(5): 350-355.
- [24] 张培成. 黄酮化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [25] 高执棣, 刘君利, 韩德刚, 等. 间二苯酚-KBrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系化学振荡的研究 [J]. 物理化学学报, 1993, 9 ( 2 ): 218-223.
- [26] 张泰铭, 梁逸曾, 袁斌, 等. 中药电化学指纹图谱的原理、特点和用途 [J]. 科学通报, 2007, 52 ( 13 ): 1513-1522.
- [27] 赖红伟, 曹宏梅, 王宇卓, 等. 化学振荡法测定绿茶中茶多酚的含量 [J]. 食品研究与开发, 2015, 36(21): 139-142.
- [28] 赖红伟, 徐明, 吴博听, 等. 利用 B-Z 化学振荡体系检测原花青素 [J]. 食品研究与开发, 2015, 36 ( 23 ): 121-124.
- [29] 王姣亮, 龙立平, 李旺英. 葡萄糖振荡体系及检测 Cr ( VI ) 方法 [J]. 应用化学, 2009, 26(2): 214-218.
- [30] 赖红伟, 曹宏梅, 董顺福, 等. 阿莫西林对 B-Z 振荡反应的影响及其振荡指纹图谱 [J]. 应用化学, 2014, 31 ( 3 ): 361-366.

[责任编辑 顾雪竹]