# Nafion-AuNPs修饰碳纤维微电极构建及漆黄素检测应用研究

李钰[1],方涛[1],黄先菊[1],Uchkun Ishimov[2],Ghulam Murtaza[3],程寒[1*]

(1 中南民族大学 药学院,湖北 武汉 430074;2 乌兹别克斯坦科学院 生物有机化学研究所,乌兹别克斯坦 塔什干 54000;3 伊斯兰堡COMSATS大学 药学院,巴基斯坦 拉合尔 40210)

**摘 要** 以Nafion和纳米金(AuNPs)作为碳纤维电极(CFME)的修饰材料,构建复合纳米电化学传感器Nafion-AuNPs/CFME,建立一种快速便捷用于检测漆黄素的电化学分析方法.利用扫描电镜(SEM)对该修饰电极的形貌进行表征,优化漆黄素检测条件,通过电化学阻抗谱(EIS)、差分脉冲法(DPV)和恒电位沉积法(CV)考察漆黄素在该修饰电极上的电化学性能及电化学反应过程.结果表明:在最优实验条件下(pH 3.0,扫描速率$v$=100 mV/s),漆黄素的线性响应范围为0.01~0.10 μmol/L和0.10~10 μmol/L,检出限(LOD,$S/N$=3)为0.006 μmol/L,定量限(LOQ,$S/N$=10)为0.020 μmol/L.利用该修饰电极检测出毛黄栌叶中漆黄素的含量为1.173%,对毛黄栌叶溶液中的漆黄素进行加标回收,回收率为97.61%~99.22%(RSD<5.0%).该修饰电极的构建为漆黄素的定量检测提供了一种快速、稳定、准确的检测方法,有望广泛地应用于中药材小分子化合物的成分分析.

**关键词** Nafion材料;纳米金;碳纤维微电极;漆黄素

**中图分类号** O625.67;O643.3 **文献标志码** A **文章编号** 1672-4321(2026)05-0605-08

**doi:** 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20260732

# Construction of Nafion-AuNPs modified carbon fiber microelectrode and application in detection of fisetin

Li Yu[1], Fang Tao[1], Huang Xianju[1], Uchkun Ishimov[2], Ghulam Murtaza[3], Cheng Han[1*]

(1 School of Pharmaceutic al Sciences, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, Hubei China; 2 Institute of Bioorganic Chemistry, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan, 54000; 3 Department of Pharmacy, COMSATS University Islamabad Lahore Campus, Lahore, Pakistan, 40210)

**Abstract** Nafion-AuNPs/CFME composite electrochemical sensor was constructed by using Nafion and gold nanoparticles (AuNPs) as modified materials for carbon fiber electrode (CFME), which established a rapid and simple electrochemical analysis method for the detection of fisetin. The morphology of the modified electrode was characterized by scanning electron microscopy (SEM), and the detection conditions of fisetin were optimized. The electrochemical properties and electrochemical reaction process of fisetin at the modified electrode were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), differential pulse method (DPV) and potentiostatic deposition method (CV).The results showed that under the optimal experimental conditions (pH 3.0, sweeping speed $v$=100 mV/s), the linear response range of fisetin were 0.01~0.10 μmol/L and 0.10~10 μmol/L, the detection limit (LOD, $S/N$=3) was 0.006 μmol/L, and the quantification limit (LOQ, $S/N$=10) was 0.020 μmol/L. The content of fisetin in the leaves of *Cotinus coggygria* var. *pubescens* Engl. was measured to be 1.173% using the modified electrode, with a spiked recovery rate ranging from 97.61% to 99.22% (RSD<5.0%). The construction of the modified electrode provides a rapid, stable and accurate detection method for the quantitative detection of fisetin,

**收稿日期** 2025-01-21

* **通信作者** 程寒(1980-),副教授,博士,研究方向:药物分析,E-mail:chenghan@mail.scuec.edu.cn

**基金项目** 湖北省国际科技合作项目(2024EHA054);湖北省国际科技合作基地(SH2311);中南民族大学学术创新团队经费项目资助(XTZ24025);国家重点研发计划(2024YFC3506704)

which is expected to be widely applied in the component analysis of small molecule compounds of Chinese herbal medicine.

**Keywords** Nafion; gold nanoparticles; carbon fiber microelectrode; fisetin

漆黄素(fisetin)是一种天然黄酮类多酚化合物,也被称为漆黄酸、非瑟酮或紫铆素,化学名为3,3′,4′,7-四羟基黄酮,其化学结构如图1所示.漆黄素广泛存在于水果、蔬菜、坚果、葡萄酒中[1],主要从漆树科植物如黄栌、漆树中提取获得[2],具有抗炎抗氧化[3-4]、抗癌[5]、保护神经[6]、抗血管生成[7]、抗衰老[8]等生物活性.目前,漆黄素的检测方法主要有紫外分光光度法[9]、高效液相色谱法(HPLC)[10]、液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)[11]、荧光分析方法[12]、电化学分析方法[13]等.这些方法中,电化学分析不仅易微型化、操作简便、耗费低,而且响应时间短、稳定性高、环境友好,具有广泛应用于药物活性成分分析的巨大潜力.

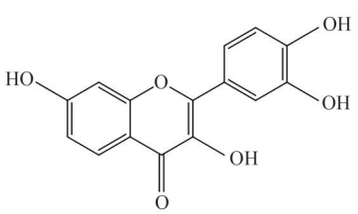



图1 漆黄素结构式

Fig. 1 The structural formula of fisetin

碳纤维电极(CFME)具有抗腐蚀、高导电和价格低廉等一系列优异特性,且有良好的电化学响应,是常见的电化学检测电极之一,但基础碳纤维电极在电化学检测中存在一定的局限性,通过在其表面修饰比表面积大、导电性及催化性好的纳米材料可显著提高导电率,改善分析性能[14].Nafion是一种全氟磺酸阳离子交换剂,成膜性好、理化性质稳定,在潮湿环境中展现出较高的导电性,目前已被广泛用于电极改性剂.Kocyigit等研制的ZnO-NF/石墨烯/Nafion/GCE电极,可用于测定扑热息痛和布洛芬等止痛药[15].纳米金(AuNPs)作为一种常见的贵金属纳米修饰材料,可在电极表面形成高效催化剂,增强电极的催化活性和稳定性[16].马雯雯等人利用AuNPs修饰的碳纤维电极对黄芩素进行检测,证明了AuNPs对碳纤维电极性能的活化作用[17].

本研究以聚合物Nafion作为粘结剂,通过化学还原法合成AuNPs,并采用恒电位沉积法将其修饰到碳纤维电极表面,构建Nafion-AuNPs/CFME电化学传感器,建立了一种高灵敏检测漆黄素的电化学分析方法,有望广泛地应用于中药材的活性成分检测和质量评价.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

电化学工作站(CHI660D型,上海辰华);双电极系统(工作电极:Nafion-AuNPs/CFME,参比电极:Ag/AgCl);冷场扫描电子显微镜(SU8010型,日本日立)、透射电子显微镜(Tecnai G2 20 S-TWIN型,捷克FEI);分析天平(AR224CN型,上海奥豪斯);pH计(PHSJ-6L型,上海仪电)、搅拌器(PJJ-1型,国华常州);倒置显微镜(XD-RFL型,宁波舜宇);电热套(THW250ML型,武汉科尔).

碳纤维(吉林神州);甲醇、乙醇、铁氰化钾、亚铁氰化钾、硫酸亚铁、柠檬酸钠、氯化钙、氯化钠、氯化铁、硫酸钾、葡萄糖(分析纯,国药集团)、氯金酸、漆黄素(上海源叶);AB胶(得力);导电胶(湖南把兄弟);PBS缓冲溶液(pH 7.0 Tris-HCl,自制).所有实验用水均为超纯水.

实际样品黄栌叶,于2024年11月采自湖北武汉,经中南民族大学万定荣教授鉴定为毛黄栌*Cotinus coggygria* var. *pubescens* Engl.的叶.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 AuNPs的制备

三颈烧瓶中加入40 mL超纯水,加热至沸腾,搅拌下缓慢加入0.1 mol/L柠檬酸三钠溶液900 μL和$2.5\times10^{-4}$ mol/L氯金酸溶液500 μL,持续加热40 min,回流20 min,得到紫红色的AuNPs溶液.反应结束后,冷却至室温并将溶液置于4 ℃冰箱保存备用.

#### 1.2.2 修饰电极的制备

参见文献制备CFME[18],将一新制CFME尖端于Nafion溶液中浸泡5 min,取出晾干后与参比电极Ag/AgCl的尖端一同浸入AuNPs溶液中,采用恒电位沉积法(CV)在+1.5 V电压下电沉积15 min,使CFME表面形成AuNPs修饰层,用乙醇和蒸馏水依次清洗电极,红外灯下烘干,制得Nafion-AuNPs/CFME.另取一新制的CFME直接与参比电极Ag/AgCl的尖端一同浸入AuNPs溶液中,CV法在+1.5 V电压下电沉积15 min,相同方法清洗烘干,制得AuNPs/CFME.

#### 1.2.3 毛黄栌叶的前处理

毛黄栌叶清洗烘干后,置于研钵中研磨成细粉.精确称取1.000 g细粉,加入10 mL无水乙醇溶解,

超声振荡 20 min 后，以 3000 r/min 的速度离心 15 min，取上清液，得到样品溶液.

### 1.3　电化学测量参数

使用参比电极 Ag/AgCl 和工作电极 Nafion-AuNPs/CFME，通过循环伏安法（CV）、差分脉冲法（DPV）和电化学阻抗谱（EIS）评估修饰电极的电化学性能. CV 电位扫描范围为−0.5 V~0.7 V，扫描速率为 0.1 V/s. DPV 电位范围为−0.1~0.7 V，振幅为 0.05 V，脉宽为 0.1 s，脉冲时间为 0.2 s，禁止时间为 2 s. EIS 开路电位−1.0 V，电压振幅 5.0 mV，频率范围为 0.1~10000 Hz. 所有实验均在室温条件下进行.

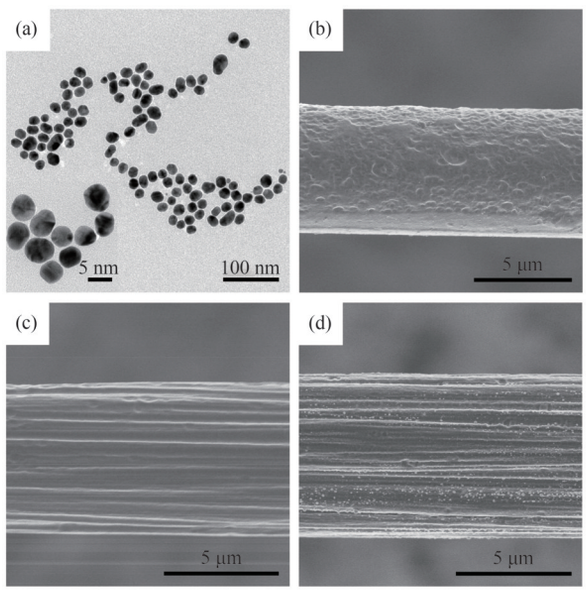
## 2　结果与讨论

### 2.1　Nafion-AuNPs/CFME 的表征

采用高分辨率透射电子显微镜（TEM）对制备的 AuNPs 进行形貌表征，分析修饰电极材料的微观特征. 如图 2(a)显示，AuNPs 呈现出较为规则的球形形态，粒径约为 23 nm，表明金纳米粒子制备成功. 通过扫描电子显微镜（SEM）对 CFME、AuNPs/CFME 和 Nafion-AuNPs/CFME 的表面形貌进行分析，如图 2(b)、(c)、(d)显示，CFME 表面光滑平整，而 AuNPs/CFME 和 Nafion-AuNPs/CFME 表面粗糙，且有球状纳米颗粒附着，表明 AuNPs 成功修饰到 CFME 表面. 相比于 AuNPs/CFME，Nafion-AuNPs/CFME 表面颗粒数量更多，电极直径有所增加，表明 Nafion 能够增强 AuNPs 在电极表面的附着，进而提高电极的粗糙度和比表面积.

### 2.2　Nafion-AuNPs/CFME 的电化学性能

设置频率范围为 0.01~100 kHz，在 0.1 mol/L KCl 和 5 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ 氧化还原探针溶液中，采用 EIS 法对 CFME、AuNPs/CFME 和 Nafion-AuNPs/CFME 进行表征. 图 3(a)展示了三种电极的 EIS 图，其中电极的转移阻抗与半圆半径成正比，可反映电极的导电性能. 从图中可见，Nafion-AuNPs/CFME 和 AuNPs/CFME 的阻抗值明显低于 CFME，表明 AuNPs 能够有效降低 CFME 的界面阻抗，提升电极表面的电子转移速率.

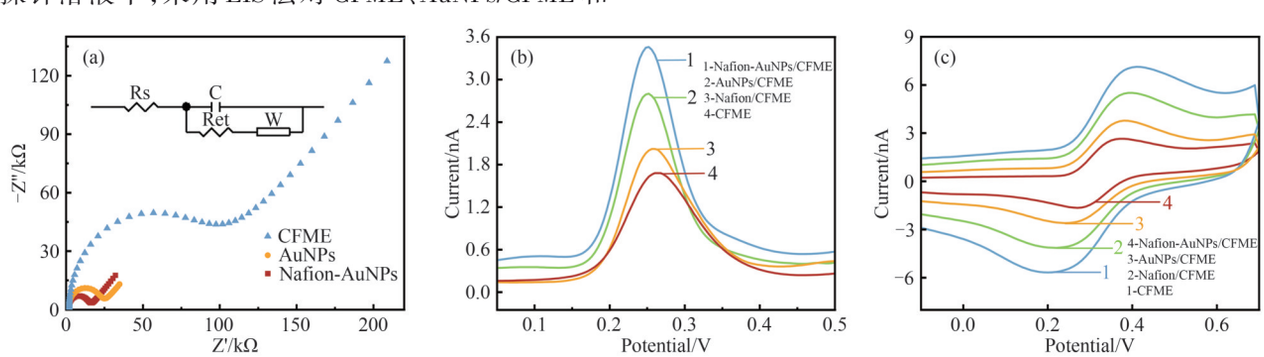



（a）AuNPs 的 TEM 图；（b）CFME、（c）AuNPs/CFME、（d）Nafion-AuNPs/CFME 的 SEM 图

图 2　电极材料的微观形貌图

Fig. 2　Microscopic topography of electrode materials

进一步使用 DPV 法和 CV 法在 $1\times10^{-6}$ mol/L 漆黄素溶液中考察不同电极的电化学性能. 图 3(b) H 和(c)显示，漆黄素在不同电极上的氧化峰电流和还原峰电流都呈增大趋势，表明 Nafion-AuNPs/CFME 具有更大的电极活性面积和更强的电荷转移能力，较 AuNPs/CFME 和 CFME 对漆黄素的氧化还原催化效果更为显著，这一结果与电化学阻抗谱实验的结果一致.




（a）CFME、Nafion-AuNPs、AuNPs/CFME 的 EIS 图；（b）CFME、AuNPs/CFME、Nafion-AuNPs/CFME 在 $1\times10^{-6}$ mol/L 的漆黄素溶液中的 DPV 图；（c）CFME、AuNPs/CFME、Nafion-AuNPs/CFME 在 $1\times10^{-6}$ mol/L 的漆黄素溶液中的 CV 图

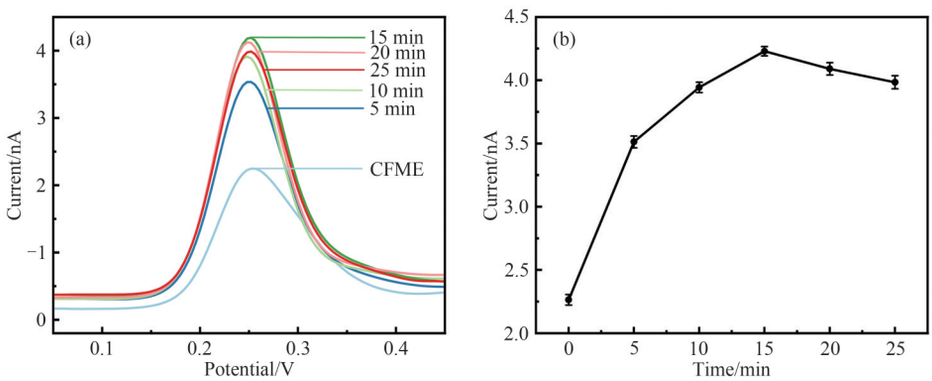
图 3　不同电极的电化学性能比较

Fig. 3　Comparison of electrochemical properties of different electrodes

### 2.3 Nafion-AuNPs/CFME检测漆黄素条件的优化

#### 2.3.1 电沉积时间

将洁净的CFME尖端浸泡在Nafion溶液中5 min后,置于10 mL AuNPs分散液中,在初始电位+1.5 V下,采用CV法对CFME进行电沉积,时间分别为5、10、15、20、25 min($n$=3),以获得不同负载量的AuNPs修饰电极.通过DPV法测试电极在1 × $10^{-6}$ mol/L漆黄素溶液中的氧化峰电流响应,从而确定最佳电沉积时间.结果如图4所示,0~15 min内,修饰电极的氧化峰电流随着电沉积时间的增加而增大,但超过15 min后,氧化峰电流开始下降,这可能是由于AuNPs在碳纤维电极表面的沉积量达到饱和,导致表面修饰层脱落,电催化活性降低.因此,后续实验均在最佳电沉积时间15 min下进行.




(a) 不同电沉积时间Nafion-AuNPs/CFME电极在1×$10^{-6}$ mol/L漆黄素溶液中的DPV图;(b) AuNPs电沉积时间与漆黄素氧化峰电流的折线图

图4 电沉积时间对Nafion-AuNPs/CFME电化学性能的影响

Fig. 4 Effect of electrodeposition time on electrochemical properties of Nafion-AuNPs/CFME

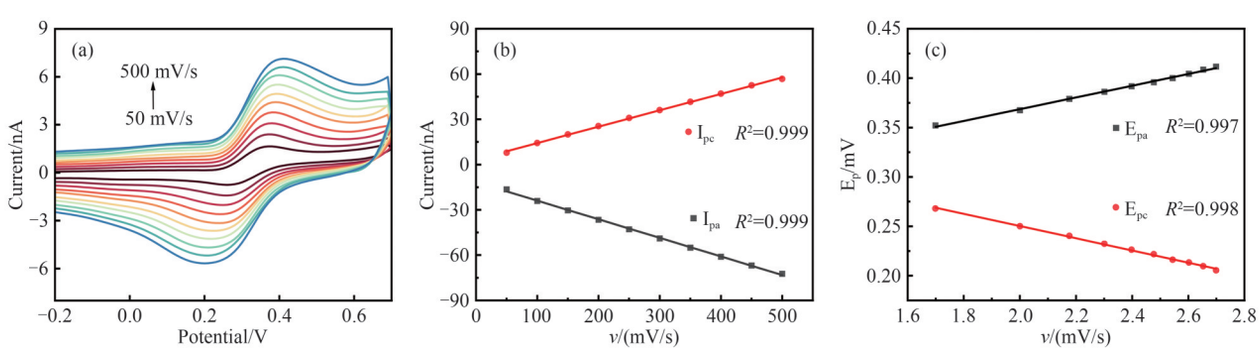
#### 2.3.2 扫速

采用CV法研究Nafion-AuNPs/CFME在不同扫描速率(50~500 mV/s)下的电化学行为,从而揭示漆黄素在修饰电极上的反应机理.如图5(a)所示,漆黄素的氧化还原峰电流($I_p$)随着扫描速率($v$)的增大呈现出增长趋势,同时氧化峰电位($E_{pa}$)随着扫速增加发生正移,而还原峰电位($E_{pc}$)则逐渐负移,这表明漆黄素在修饰电极表面发生的氧化还原反应为准可逆过程.图5(b)显示,在50~500 mV/s范围内,漆黄素的氧化还原峰电流($I_p$)与扫描速率($v$)呈现出良好的线性关系,其线性回归方程分别为:$I_{pa}$(nA)=−0.0123$v$(mV/s)−1.1573,$R^2$=0.999;$I_{pc}$(nA)=0.0109$v$(mV/s)+0.3369,$R^2$=0.999,这一线性关系表明,漆黄素在Nafion-AuNPs/CFME电极上的氧化还原反应受吸附控制[19].此外,图5(c)表明,氧化峰电位($E_{pa}$)和还原峰电位($E_{pc}$)与扫描速率对数(lg$v$)之间也呈现线性关系,对应的回归方程为:$E_{pa}$(mV)=0.0595 lg$v$ +0.2497,$R^2$=0.997;$E_{pc}$(mV)=−0.0618 lg$v$+0.3738,$R^2$=0.998,结合以下Laviron's equation方程可以计算电子转移系数($\alpha$)和电子转移数($n$):

$$E_{pc}=E^{\theta'}-\frac{2.3RT}{\alpha nF}\lg v, \tag{1}$$

$$E_{pa}=E^{\theta'}-\frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF}\lg v, \tag{2}$$

$E^{\theta'}$为氧化还原电势、理想气体常数R值为8.314 J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$、法拉第常数F值为96485 C·mol$^{-1}$、热力学




(a)不同扫速下Nafion-AuNPs/CFME在1 × $10^{-6}$ mol/L漆黄素溶液中的CV图;(b)漆黄素氧化还原峰电流与扫速的线性关系;(c) 漆黄素氧化还原峰电位与扫速对数的线性关系

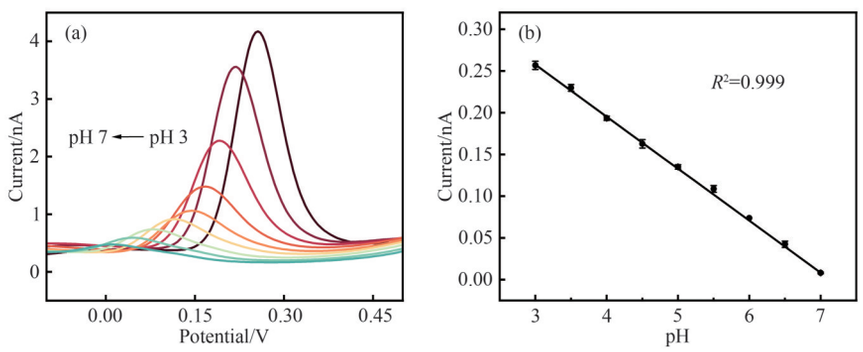
图5 扫速对Nafion-AuNPs/CFME电化学性能的影响

Fig. 5 Effect of sweeping speed on electrochemical properties of Nafion-AuNPs/CFME

温度T值为298 K.计算得到转移系数α为0.49，电子转移数n为1.9≈2，表明漆黄素在电极上的氧化还原过程涉及两个电子的转移，与文献报道一致[20].由于扫速过快会造成基线噪音变大且化学反应的可逆性降低，因此后续实验均采用100 mV/s的扫描速率.

2.3.3　pH

配制pH值为3.0~7.0的含$1\times10^{-6}$ mol/L漆黄素的PBS溶液，采用DPV法研究Nafion-AuNPs/CFME在漆黄素不同pH溶液中的电化学响应.如图6(a)所示，氧化峰电位随着pH值的增加逐渐负移，这表明漆黄素在该电极的反应涉及质子参与，并且其氧化过程为脱质子反应.同时，漆黄素的氧化还原峰电流随着pH值的升高逐渐减小.因此，选择pH 3.0的缓冲溶液用于后续实验.图6(b)显示，漆黄素的氧化峰电位($E_p$)与pH值之间呈现出线性关系，回归方程为：$E_p$(mV)=0.0610 pH+0.4408，$R^2$=0.999.该斜率与能斯特方程计算的理论值0.0592相近，表明在漆黄素的氧化过程中，参与反应的电子数与质子数的比为1∶1.根据2.3.2已求得漆黄素的电子转移数$n$为2，可推测在Nafion-AuNPs/CFME电极上，漆黄素发生的是双质子双电子转移过程，其氧化机理如图7所示.




(a)不同pH下Nafion-AuNPs/CFME在$1\times10^{-6}$ mol/L漆黄素溶液中的DPV图；(b)漆黄素氧化峰电位与pH的线性关系

图6　pH对Nafion-AuNPs/CFME电化学性能的影响

Fig. 6　Effect of pH on electrochemical properties of Nafion-AuNPs/CFME

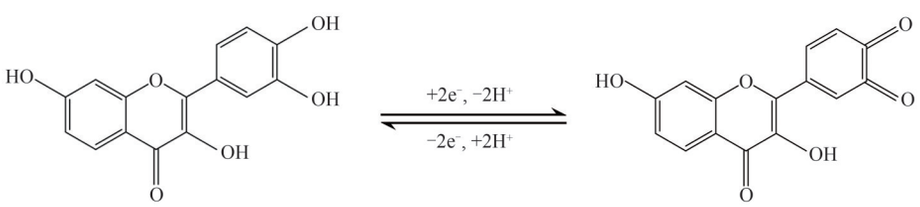



图7　漆黄素电化学氧化反应机理

Fig. 7　The electrochemical oxidation reaction mechanism of fisetin

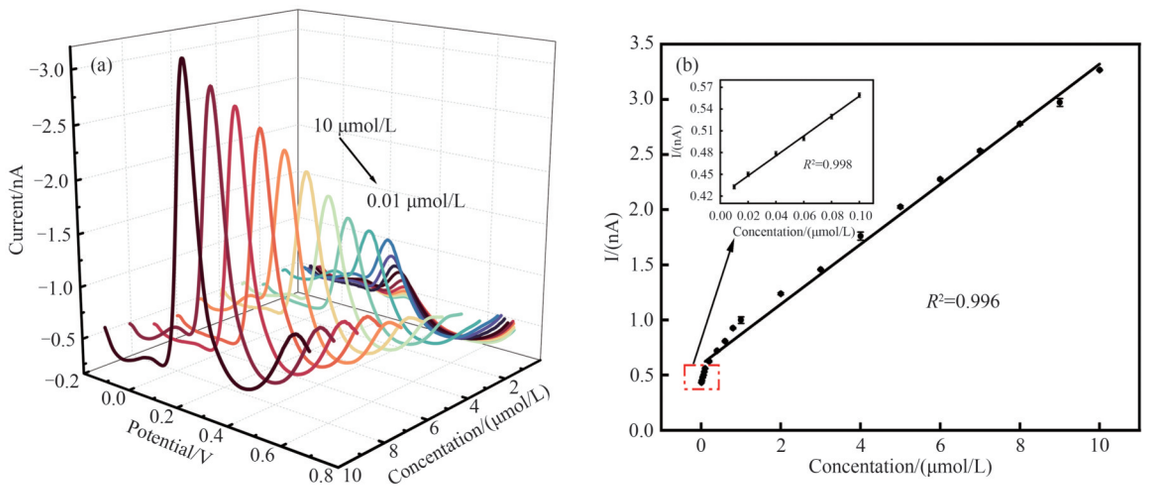
## 2.4　Nafion-AuNPs/CFME检测漆黄素的线性范围和检测限

采用DPV法考察Nafion-AuNPs/CFME在最佳实验条件下对不同浓度漆黄素的电化学响应.如图8(a)所示，随着漆黄素浓度的增加，峰电流也逐渐增加，由图8(b)可见，峰电流与漆黄素浓度在0.1~10 μmol/L和0.01~0.1 μmol/L范围内呈现出良好的线性关系，线性拟合如图8(c)和(d)所示，线性回归方程分别为：$I_p$(nA)=0.2664$c$(μmol/L)+0.6500，$R^2$=0.996；$I_p$(nA)=1.3587$c$(μmol/L)+0.4211，$R^2$=0.998，检出限(LOD，$S/N$=3)为0.006 μmol/L，定量限(LOQ，S/N=10)为0.020 μmol/L.将Nafion-AuNPs/CFME与其他电化学传感器进行比较，结果如表1所示，Nafion-AuNPs/CFME较2-MES SAM/Au等电极表现出较低的检出限和较宽的线性范围.

## 2.5　抗干扰能力和稳定性分析

为考察Nafion-AuNPs/CFME的抗干扰能力，在$1\times10^{-6}$ mol/L漆黄素溶液中加入葡萄糖(GLU)、$Na^+$、$K^+$、$Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$，使干扰物质浓度为$1\times10^{-3}$ mol/L，使用该电极进行DPV检测.结果如图9(a)显示，干扰物GLU、$Na^+$、$K^+$、$Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$的加入并未对漆黄素的响应信号产生明显影响(RSD<5.0%)，说明该修饰电极具有良好的抗干扰能力.

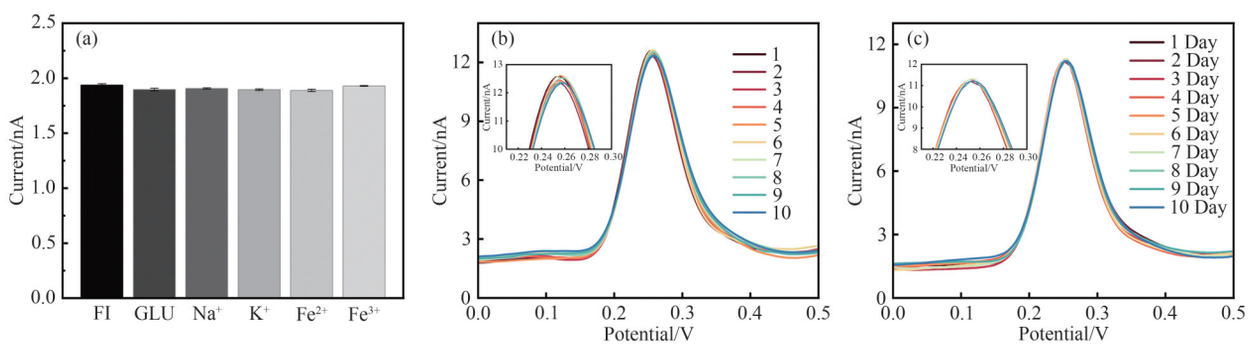
取一根新制的Nafion-AuNPs/CFME进行电极稳定性测试，采用DPV法在$1\times10^{-6}$ mol/L漆黄素溶液中平行检测10次，结果如图9(b)所示，漆黄素的氧化峰电流几乎重合.使用该修饰电极连续10 d进行相同实验，结果如图9(c)所示，漆黄素的氧化峰电




(a) Nafion-AuNPs/CFME 在不同浓度漆黄素溶液中的 DPV 图;(b) 0.01 ~ 0.1 μmol/L 和 0.1~10 μmol/L 范围内漆黄素浓度与峰电流的线性关系

图 8 Nafion-AuNPs/CFME 对不同浓度漆黄素的响应

Fig. 8 Response of Nafion-AuNPs/CFME to different concentrations of fisetin




(a)干扰物对漆黄素测定的影响;(b) Nafion-AuNPs/CFME 在漆黄素溶液中检测 10 次 DPV 峰电流值;(c) Nafion-AuNPs/CFME 在漆黄素溶液中连续检测 10 d DPV 峰电流值

图 9 Nafion-AuNPs/CFME 对漆黄素检测的抗干扰能力和稳定性分析

Fig. 9 Analysis of anti-interference ability and stability of Nafion-AuNPs/CFME in detection of fisetin

表 1 不同修饰电极检测漆黄素的比较

Tab. 1 Comparison of different modified electrodes for detecting fisetin

| Modified electrode | Method | Linear range/(μmol/L) | LOD/(nmol/L) | Reference |
|---|---|---|---|---|
| 2-MES SAM/Au | CV、SWV | 0.1~100 | 50 | [21] |
| 4-MP SAM/Au | CV、SWV | 1~10 | 500 | [21] |
| MIP/MXene/NH2-CNTs | DPV | 0.003~20.0 | 1.0 | [20] |
| Nujol:Au-BMI.PF 6-sensor | SWV | 0.28~1.39 2.77~19.50 | 50 | [22] |
| Nafion-AuNPs/CFME | CV、DPV | 0.01 ~ 10 | 0.006 | This work |

流也未发生显著变化,表明该修饰电极具有良好的电化学稳定性.

## 2.6 实际样品的加标回收检测

为考察 Nafion-AuNPs/CFME 对实际样品检测的可行性,利用其对实际样品中的漆黄素含量进行测定,并进行加标回收检测.用 pH 3.0 的 PBS 缓冲溶液将 10 μL 毛黄栌叶样品溶液稀释至 10 mL,采用 DPV 法对溶液中的漆黄素浓度进行检测,记录响应电流,带入线性标准曲线方程 $I_p$(nA)=0.2664$c$(μmol/L)+0.6500,$R^2$=0.996,计算得到稀释后毛黄栌叶溶液中漆黄素浓度为 4.097 μmol/L,本批次毛黄栌叶中漆黄素含量为 1.173%($n$=3,RSD<5%),与文献中其他方法检测结果相近[23].

向上述稀释后的毛黄栌叶样品溶液中加入已知不同浓度的漆黄素标准溶液,使用相同方法进行加标回收检测,结果如表 2 所示,漆黄素的回收率为 97.61%~99.22%($n$=3, RSD<5%),这表明该修饰电极能够应用于实际样品毛黄栌叶中漆黄素含量的检测.

表2　毛黄栌叶中漆黄素的含量检测

Tab. 2　Determination of fisetin content in the leaves of *Cotinus coggygria* var. *pubescens* Engl.

| Sample | Original found/(μmol/L) | Added/(μmol/L) | Found/(μmol/L) | Recovery/% | RSD/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.097 | 2.0 | 5.858 | 96.09 | 2.30 |
| 2 | | 4.0 | 7.820 | 96.58 | 2.84 |
| 3 | | 6.0 | 10.233 | 101.34 | 1.87 |
| 4 | | 8.0 | 11.963 | 98.89 | 2.01 |
| 5 | | 10.0 | 13.834 | 98.13 | 1.59 |

在现有漆黄素检测技术体系中，本研究所构建的Nafion-AuNPs修饰碳纤维微电极电化学传感平台展现出显著技术优势. 相较于文献报道的LC-MS/MS方法（LOD=3.18 ng/mL，LOQ=9.66 ng/mL）[10]及HPLC法（LOQ=20 ng/mL）[11]，本体系通过双重信号增强策略实现了LOD=0.006 μmol/L（1.72 ng/mL），LOQ=0.020 μmol/L（5.72 ng/mL）的超低检出限和定量限，较现有文献灵敏度提升1.68~3.50倍. 这种性能突破主要得益于以下创新设计：（1）纳米金颗粒（AuNPs）的局域表面等离子体共振效应有效放大了电化学响应信号；（2）Nafion质子交换膜构建的选择性渗透界面，通过尺寸排阻与静电吸附双重机制，显著抑制样本中大分子物质的非特异性吸附，使实际样本检测回收率提升至97.61%~99.22%（$n$=3，RSD<5%）；（3）Nafion-AuNPs复合修饰材料将有效电极表面积提升2倍，使漆黄素氧化峰电流达到修饰前的7倍. 因此，利用电化学分析方法耗费低、耗时短、稳定性高、环境友好等优势，为漆黄素的高效检测提供了新的技术途径.

## 3　结语

本研究采用柠檬酸三钠还原法制备AuNPs，并借助Nafion这种粘结材料，增强了AuNPs在CFME表面的修饰效果，构建出新型电化学传感器Nafion-AuNPs/CFME，提高了碳纤维电极的导电性和稳定性，显著增强了电极对漆黄素的电化学响应信号. 实验结果显示，在最优实验条件下（pH 3.0，扫速$v$=100 mV/s），漆黄素的线性范围为0.01~0.10 μmol/L和0.10~10 μmol/L，检出限（LOD，S/N=3）为0.006 μmol/L，定量限（LOQ，S/N=10）为0.020 μmol/L. 利用该修饰电极对毛黄栌叶中的漆黄素含量进行测定，发现其含量为1.173%（RSD<5%），对毛黄栌叶溶液中的漆黄素进行加标回收，回收率为97.61%~99.22%，这表明该电极可用于实际样品中漆黄素检测.

综合来看，本研究不仅为漆黄素的定量检测提供了一种快速、稳定、准确的检测方法，有望广泛地应用于中药材小分子成分的分析，也为其他电化学传感分析体系提供了一种低成本制备纳米贵金属电极材料的方法，助力推动电化学传感技术的进一步发展.

## 参　考　文　献


[1] Sundarraj K, Raghunath A, Perumal E. A review on the chemotherapeutic potential of fisetin: *in vitro* evidences [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2018, 97: 928-940.

[2] 刘世昊，彭鑫，魏志恒，等. 漆黄素药理作用研究进展[J]. 常熟理工学院学报，2024，38(5)：47-53.

[3] Liu Y, Chu W, Ma H, et al. Fisetin orchestrates neuroinflammation resolution and facilitates spinal cord injury recovery through enhanced autophagy in pro-inflammatory glial cells[J]. International Immunopharmacology, 2024, 130: 111738.

[4] Wang T H, Wang S Y, Wang X D, et al. Fisetin exerts antioxidant and neuroprotective effects in multiple mutant hSOD1 models of amyotrophic lateral sclerosis by activating ERK[J]. Neuroscience, 2018, 379: 152-166.

[5] Renault-Mahieux M, Seguin J, Vieillard V, et al. Co-encapsulation of fisetin and cisplatin into liposomes: Stability considerations and *in vivo* efficacy on lung cancer animal model [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2024, 651: 123744.

[6] Mahawar AR S, Rakshit D, Patel I, et al. Fisetin-loaded chitosan nanoparticles ameliorate pilocarpine-induced temporal lobe epilepsy and associated neurobehavioral alterations in mice: Role of ROS/TNF-α-NLRP3 inflammasomes pathway[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2024, 59: 102752.

[7] Kim N, Kwon J, Shin U S, et al. Fisetin induces the upregulation of AKAP12 mRNA and anti-angiogenesis in a patient-derived organoid xenograft model[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2023, 167: 115613.

[8] Tavenier J, Nehlin J O, Houlind M B, et al. Fisetin as a senotherapeutic agent: Evidence and perspectives for age-

related diseases [J]. Mechanisms of Ageing and Development, 2024, 222: 111995.
[9] 李建华, 段丹丹, 马聪玲, 等. 黄栌有效成分漆黄素提取工艺研究[J]. 中华中医药杂志, 2012, 27(7): 1956-1958.
[10] Kumar R, Kumar R, Khursheed R, et al. Development and validation of RP-HPLC method for estimation of fisetin in rat plasma [J]. South African Journal of Botany, 2021, 140: 284-289.
[11] Jo J, Lee S. Determination of pharmacokinetics of fisetin and its main metabolite in mouse plasma by LC-MS/MS [J]. Drug Metabolism and Pharmacokinetics, 2017, 32(1): S91.
[12] 刘晓丹. 纳米银与表面活性剂协同增强漆黄素的荧光及其分析应用[D]. 济南: 山东大学, 2015.
[13] 祁方. 漆黄素和木犀草素的光谱电化学和电分析研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.
[14] 方涛, IHSAN A, 潘彦冰,等. 电化学传感器用于检测抗寄生虫药物的应用进展[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2025, 44(3): 343-356.
[15] Kocyigit N, Ding Z S, Yaggi O, et al. ZnO-NF/Graphene/Nafion as electrode platform for some pharmaceutical active ingredients sensor and energy storage applications[J]. Synthetic Metals, 2025, 311: 117795.
[16] 姜汉兵, 杨恩东, 许检红. 复合材料结构超级电容器碳纤维电极的制备与改性方法[J]. 电工技术, 2024, (14): 27-29.
[17] 马雯雯, 谭樟斌, 潘彦冰, 等. 基于纳米金修饰碳纤维微电极的电化学法测定黄芩素[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2024, 43(3): 344-349.
[18] 鲍昌昊. 基于纳米材料电化学传感器构建及其在中药小分子分析中的应用[D]. 武汉: 中南民族大学, 2022.
[19] Wu B, Yeasmin S, Liu Y, et al. Sensitive and selective electrochemical sensor for serotonin detection based on ferrocene-gold nanoparticles decorated multiwall carbon nanotubes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 354: 131216.
[20] Ma X, Tu X, Gao F, et al. Hierarchical porous MXene/amino carbon nanotubes-based molecular imprinting sensor for highly sensitive and selective sensing of fisetin [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 309: 127815.
[21] Maza E, Fernández H, Zon M A, et al. Electrochemical determination of fisetin using gold electrodes modified with thiol self-assembled monolayers [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 790: 1-10.
[22] Brondani D, Vieira I C, Piovezan C, et al. Sensor for fisetin based on gold nanoparticles in ionic liquid and binuclear nickel complex immobilized in silica [J]. Analyst, 2010, 135(5): 1015-1022.
[23] 许凯扬, 徐娜, 李彦, 等. 响应面法优化超声波辅助提取黄栌叶漆黄素的工艺[J]. 食品工业, 2024, 45(1): 57-61.

(责编&校对 姚春娜)