苏丹红Ⅰ在聚瓜氨酸修饰电极上的电化学行为及测定

吕惠萍,盖文龙,陈美凤,朱 琪,马心英*
(菏泽学院化学化工学院,山东 菏泽 274015)

摘要:用循环伏安法(cyclic voltammetry,CV)制备了聚瓜氨酸修饰电极(polycitrulline modified glassy carbon electrode,PCit/GCE),并研究了苏丹红Ⅰ在该修饰电极上的电化学行为。结果表明,PCit/GCE对苏丹红Ⅰ具有明显的电催化作用,在电位0.12、0.01 V处苏丹红Ⅰ在PCit/GCE上出现一对明显氧化还原峰。苏丹红Ⅰ浓度在2.0×10^{-7}~2.0×10^{-5} mol/L范围内与氧化峰电流呈正比,相关系数R为0.998 1,检出限为6.0×10^{-8} mol/L。该修饰电极具有良好的稳定性和灵敏性,可用于实际样品中苏丹红Ⅰ含量的测定,回收率为97.0%~102.0%。

关键词:苏丹红Ⅰ;瓜氨酸;修饰电极;循环伏安法
中图分类号:O65 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)01-0259-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.046

Voltammetric behavior and determination of Sudan Ⅰ at polycitrulline modified electrode

*LV Hui-ping, GAI Wen-long, CHEN Mei-feng, ZHU Qi, MA Xin-ying**
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, China)

Abstract: A polycitrulline modified glassy carbon electrode (PCit/GCE) is prepared via cyclic voltammetry. The electrochemical behavior of Sudan Ⅰ at the modified electrode is studied. Results show that PCit/GCE has an obvious eletrocatalytic effect on Sudan Ⅰ, and a pair of REDOX peaks of Sudan Ⅰ appear on PCit/GCE at 0.12 V and 0.01 V potentials, respectively. The oxidation peak current is proportional to the concentration of Sudan Ⅰ within a linear range of 2.0×10^{-7}-2.0×10^{-5} mol·L^{-1}, a correlation coefficient (R) of 0.998 1, and a detection limit of 6.0×10^{-8} mol·L^{-1}. This modified glassy carbon electrode exhibits good stability and sensitivity, can be applied to the determination of Sudan Ⅰ in actual sample with recoveries of 97.0%-102.0%.

Key words: Sudan Ⅰ; citrulline; modified electrode; cyclic voltammetry

苏丹红Ⅰ是一种人工合成化学制剂,作为色素常用于鞋油、蜡和机油等工业方面。苏丹红Ⅰ为脂溶性物质,一旦摄入人体,就无法自行排出。苏丹红Ⅰ存在造成人类细胞癌变的潜在危险,在食品加工过程中严禁添加苏丹红Ⅰ[1]。因此,建立快速高效的苏丹红Ⅰ含量检测方法有重要意义。目前,苏丹红Ⅰ的分析检测方法主要有高效液相色谱-质谱联用法[2-3]、化学发光法[4]、高效液相色谱法[5-8]、核磁共振法[9]、超临界流体色谱法[10]和电化学分析方法[11-14]等。其中电化学分析法具有操作快速高效、灵敏度和稳定性高等优点。瓜氨酸为一种非蛋白质氨基酸,具有氨基(—NH_2)和羧基(—COOH)2种官能团,可通过电化学方法修饰在玻碳电极表面,用来进行药物、食品或工业产品等成分的分析检测[15-16]。本实验制备了PCit/GCE电极,研究了苏丹红Ⅰ在该修饰电极上的电化学行为。苏丹红Ⅰ具有的羟基和偶氮双键具有电化学活性,可以在PCit/GCE电极上发生氧化还原反应,因此建立了测定苏丹红Ⅰ含量的电化学分析方法。该方法易操作,且具有较高稳定性和重现性,可用于实际样品中苏丹红Ⅰ含量的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI-660E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);KH-100DB型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);MT红外灯(中山市古镇鑫煌灯饰电器厂);78HW-1数显恒温磁力搅拌器(金坛市江南仪器厂);SYZ-550石英亚沸高纯水蒸馏器(金坛市江南仪器厂);微量进样器(1、25 μL尖头、50、100 μL平头,上海高鸽工贸有限公司)。

瓜氨酸(上海一基实业有限公司),用二次蒸馏水配制成1.0×10^{-3} mol/L溶液;苏丹红Ⅰ(宁波化工有限公司),用无水乙醇配制1.0×10^{-3} mol/L标

收稿日期:2022-02-26;**修回日期**:2022-10-28
作者简介:吕惠萍(1985-),女,硕士,实验师,研究方向为电化学分析及检测;马心英(1971-),女,硕士,教授,研究方向为电分析化学及生物传感器的研究,通讯联系人,lvhuiping1225@126.com。

准液;鞋油(宁波化工有限公司);磷酸盐缓冲溶液(PBS),用 0.1 mol/L Na_2HPO_4 溶液和 0.1 mol/L 柠檬酸溶液配制。其他所用试剂均为分析纯;实验用水为二次蒸馏水,实验过程在室温下进行。

1.2 PCit/GCE 电极的制备

将玻碳电极在含 Al_2O_3 粉末乳浊液的抛光布上顺时针打磨,依次用硝酸($V_{HNO_3}:V_{H_2O}=1:1$)、无水乙醇、二次蒸馏水超声清洗 30 s,然后用二次蒸馏水冲洗并用红外灯干燥。将处理好的玻碳电极放入瓜氨酸溶液($c=1.0\times10^{-4}$ mol/L)中,设置电位范围为 -1.0~2.4 V,扫描速率 80 mV/s,扫描段数 14 段,采用循环伏安法制得 PCit/GCE 电极。

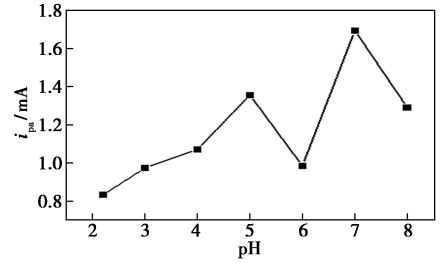
1.3 实验方法

将三电极体系(玻碳电极或 PCit/GCE 电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,金属 Pt 电极为对电极)置于苏丹红Ⅰ中,室温下采用循环伏安法进行实验,记录循环伏安曲线并测定苏丹红Ⅰ的含量。

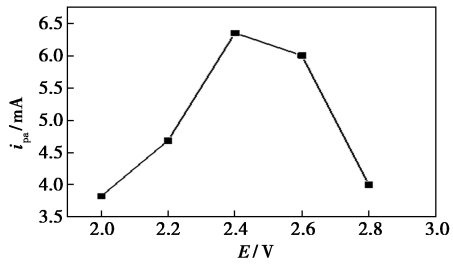
2 结果与讨论

2.1 PCit/GCE 电极最佳聚合条件

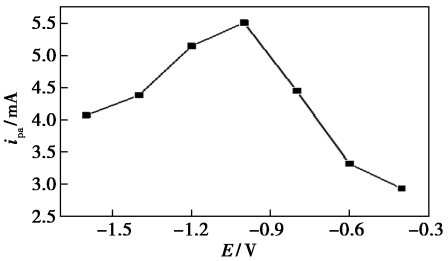
实验表明,瓜氨酸溶液 pH、高低电位、聚合段数、扫描速度都可以影响 PCit/GCE 电极的选择性、灵敏度及稳定性。最佳聚合条件的优化对 PCit/GCE 性能极其重要。固定瓜氨酸溶液浓度为 1.00×10^{-4} mol/L,当选择底液 pH 为 7.0,高低电位分别为 2.4、-1.0 V,聚合段数为 10,扫描速率为 40 mV/s 时,PCit/GCE 测定苏丹红Ⅰ的氧化峰电流值(i_{pa})最大(如图 1 所示)。



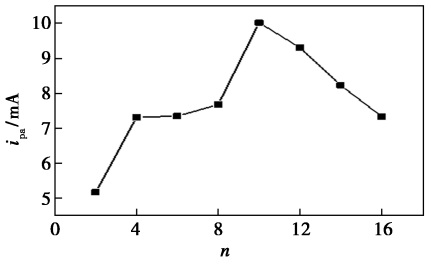
(a)制备 PCit/GCE 最佳聚合 pH



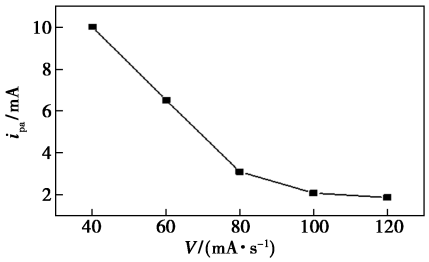
(b)制备 PCit/GCE 最佳高电位



(c)制备 PCit/GCE 最佳低电位



(d)制备 PCit/GCE 最佳聚合段数

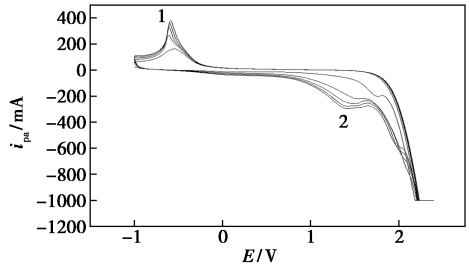


(e)制备 PCit/GCE 最佳扫描速率

图 1 PCit/GCE 电极最佳聚合条件

2.2 PCit/GCE 的聚合循环伏安曲线

PCit/GCE 的聚合循环伏安曲线如图 2 所示。从图中可以看出,在-0.75、1.25 V 处分别出现氧化峰和还原峰,并随着扫描段数的增加而增加,但幅度逐渐减小,这说明瓜氨酸在玻碳电极表面发生了聚合反应,修饰电极表面可观察到深蓝色的膜存在。



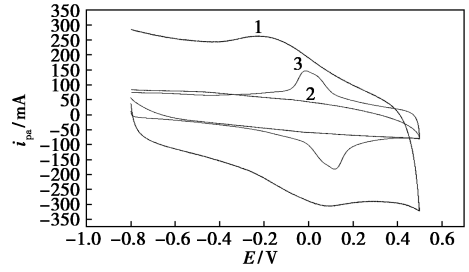
1—氧化峰;2—还原峰

图 2 PCit/GCE 的聚合循环伏安曲线

2.3 苏丹红Ⅰ的电化学行为

图 3 所示曲线 a、b、c 分别表示玻碳电极测定苏丹红Ⅰ溶液,PCit/GCE 电极测定空白溶液,PCit/GCE 电极测定苏丹红Ⅰ溶液的循环伏安图。由图可知,苏丹红Ⅰ在玻碳电极上的电流强度非常弱,几乎没有峰出现,而在 PCit/GCE 电极上氧化电流

(i_{pa})、还原电流(i_{pc})明显增大,$i_{pa}=-1.86\times10^{-4}$ A,$i_{pc}=1.44\times10^{-4}$ A,对应电位分别为 $E_{pa}=0.12$ V,$E_{pc}=0.01$ V,表明 PCit/GCE 电极对苏丹红Ⅰ的电化学反应具有良好的催化作用,使电子传递的速度增大。



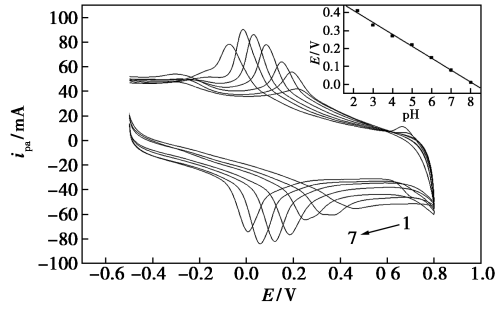
1—苏丹红Ⅰ溶液;2—PCit/GCE 测定空白溶液;
3—PCit/GCE 测定苏丹红Ⅰ溶液

图 3　玻碳电极测定苏丹红Ⅰ溶液、PCit/GCE 测定空白溶液、PCit/GCE 测定苏丹红Ⅰ溶液的循环伏安曲线

2.4　测定苏丹红Ⅰ的最佳实验条件

2.4.1　苏丹红Ⅰ pH 的选择

苏丹红Ⅰ pH 的改变会影响 i_{pa}、E_{pa}数值,从而影响测定的灵敏度和稳定性。固定其他实验条件不变,改变苏丹红Ⅰ溶液的 pH 进行实验。结果如图 4 所示,随着 pH 的增加 E_{pa}氧化峰电流先增大,当 pH=7.0 时 i_{pa}最大,然后又逐渐减小。当 pH 增大时,苏丹红Ⅰ的 E_{pa}出现负移,这说明苏丹红Ⅰ的氧化还原过程有质子参与。E_{pa}与 pH 之间存在着线性关系:$E_{pa}=0.54-0.07$ pH,$R=0.998\ 5$,斜率接近理论值 0.059[17],说明电子转移数等于质子转移数。因此苏丹红Ⅰ的 pH 选择为 7.0。



1~7 对应的 pH 分别为 2.2、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0;
内插图为苏丹红Ⅰ氧化峰电位与 pH 关系曲线

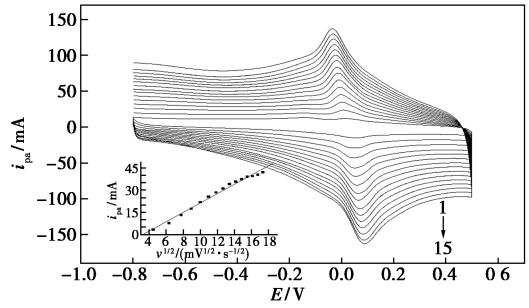
图 4　1.00×10^{-4} mol/L 苏丹红Ⅰ在 PCit/GCE 电极上随 pH 变化的循环伏安曲线

2.4.2　苏丹红Ⅰ高、低电位的选择

首先固定低电位为-1.0 V,改变高电位测定苏丹红Ⅰ i_{pa}数值。当高电位为 0.5 V 时,苏丹红Ⅰ在 PCit/GCE 电极上的 i_{pa}最大。同样的方法,固定高电位为 0.5 V,改变低电位进行测试。当低电位为-0.8 V 时,苏丹红Ⅰ在 PCit/GCE 电极上的 i_{pa}达到了最大值。所以,苏丹红Ⅰ在 PCit/GCE 电极上的最佳高电位为 0.5 V,最佳低电位为-0.8 V。

2.4.3　苏丹红Ⅰ扫描速率(v)的选择

改变扫描速率(v)进行实验,苏丹红I的循环伏安曲线(图 5)表明,在一定范围内(20~300 mV/s),i_{pa}随着扫速的增加而变大。i_{pa}与 $v^{1/2}$呈线性关系,方程式为:$i_{pa}=-1.03\times10^{-5}+3.16\times10^{-6}$ lg $v^{1/2}$(V/s),$R=0.993\ 4$,说明苏丹红Ⅰ在 PCit/GCE 电极上的反应过程为扩散过程。修饰电极的稳定性和灵敏度会随着 v 的增加而降低,在扫速为 200 mV/s 时,PCit/GCE 测定苏丹红Ⅰ灵敏度较高,故本实验选扫描速率为 200 mV/s。

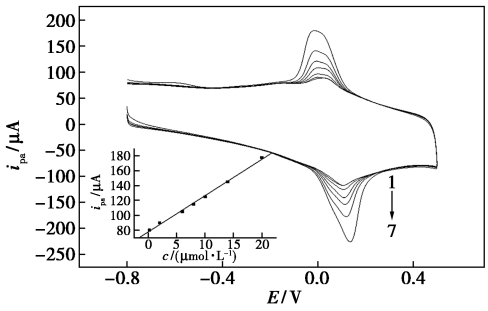


1~15 对应的扫描速率分别为 20、40、60、80、100、120、140、160、180、200、220、240、260、280、300 mV/s;
内插图为苏丹红Ⅰ氧化峰电流与扫描速率关系曲线

图 5　苏丹红Ⅰ在 PCit/GCE 电极上随扫描速度变化的循环伏安曲线

2.5　线性范围、检出限与重现性

在最佳实验条件下,用循环伏安法测定苏丹红Ⅰ。如图 6 所示,苏丹红Ⅰ的 i_{pa}随着浓度的增加



1~7 对应的浓度分别为 2.0×10^{-7}、2.0×10^{-6}、6.0×10^{-6}、8.0×10^{-6}、1.0×10^{-5}、1.4×10^{-5}、2.0×10^{-5} mol/L;
内插图为苏丹红Ⅰ氧化峰电流与其浓度关系曲线

图 6　不同浓度的苏丹红Ⅰ在 PCit/GCE 上的 CV 曲线

而增大，并在 $2.0\times10^{-7}\sim2.0\times10^{-5}$ mol/L 范围内呈现良好的线性关系，线性方程为：$i_{pa}=7.77\times10^{-5}+4.89c$(mol/L)，相关系数 $R=0.998\ 1$。逐渐降低苏丹红Ⅰ的浓度，当浓度小于 6.0×10^{-8} mol/L 时 i_{pa} 消失，所以苏丹红Ⅰ的检出限为 6.0×10^{-8} mol/L。2.0×10^{-5} mol/L 的苏丹红Ⅰ溶液用 CV 连续多次($n=6$)测定，i_{pa} 的相对标准偏差 RSD 为 3.4%，表明 PCit/GCE 电极具有良好的重现性。

2.6 干扰试验

考察离子对 2.0×10^{-5} mol/L 的苏丹红Ⅰ氧化峰电流的影响，基于±5%的相对误差，100 倍的 K^+、Na^+、Mg^{2+}、Al^{3+}、Cl^-、SO_4^{2-} 均不干扰测定。

2.7 实际样品的测定

称取 2 mL 鞋油，无水乙醇溶解后，用缓冲溶液定容至 100 mL，利用标准加入法测定回收率，结果如表 1 所示。可以看出，回收率介于 97.0%～102.0%，表明 PCit/GCE 电极可用于实际样品的测量。

表 1 回收率的测定

标签值/(μmol·L^{-1})	加标量/(μmol·L^{-1})	测定总量/(μmol·L^{-1})	回收率/%
5.0	10.0	14.7	97.0
5.0	15.0	19.9	99.3
5.0	20.0	25.4	102.0

3 结论

通过优化实验条件，制备了 PCit/GCE 电极，结果表明，PCit/GCE 电极对苏丹红Ⅰ具有较好的电催化作用，可用于实际样品苏丹红Ⅰ的测定。在 $2.0\times10^{-7}\sim2.0\times10^{-5}$ mol/L 范围内，苏丹红Ⅰ氧化峰电流与浓度呈线性关系，相关系数 R 为 0.998 1，RSD 为 3.4%，检出限为 6.0×10^{-8} mol/L，回收率为 97.0%～102.0%。该方法快速简便，灵敏度较高，具有实用价值。

参考文献

[1] 宋雁，李宁.食品中苏丹红的危险性评估[J].国外医学卫生学分册，2005，32(3)：129-132.

[2] Mohamed S H，Salim A I，Issa Y M，*et al*.Evaluation of different sudan dyes in egyptian food samples utilizing liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J].Food Analytical Methods，2021，14(10)：1-13.

[3] Sannino A，Savini S.A fast and simple method for the determination of 12 synthetic dyes in spicy foods by UHPLC-HRMS[J].Food Science and Technology，2021，1(1)：107-112.

[4] 范艳，孟玮，朱立鑫，等.化学发光酶联免疫法检测苏丹红Ⅰ[J].食品科学，2015，36(12)：209-212.

[5] Pham T C，Dang X T，Nguyen B N，*et al*.Determination of sudan Ⅰ and Ⅱ in food by high-performance liquid chromatography after simultaneous adsorption on nanosilica[J].Journal of Analytical Methods in Chemistry，2021，(1)：1-9.

[6] Uematsu Y，Ogimoto M，Kabashima J，*et al*.Fast cleanup method for the analysis of sudan Ⅰ—Ⅳ and para red in various foods and paprika color (oleoresin) by high-performance liquid chromatography/diode array detection：Focus on removal of fat and oil as fatty acid methyl esters prepared by transesterification of acylglycerol[J].Journal of Aoac International，2007，90(2)：437-445.

[7] Bessononv V V，Perederiaev O I，Khromchenkova E P，*et al*.Selection of the optimal method of extraction and determination of dye Sudan Ⅰ—Ⅳ and Para Red by high-performance liquid chromatography[J].Voprosy Pitaniia，2010，79(2)：60-65.

[8] Long C Y，Mai Z B，Yang X F，*et al*.A new liquid-liquid extraction method for determination of 6 azo-dyes in chilli products by high-performance liquid chromatography[J].Food Chemistry，2011，126(3)：1324-1329.

[9] 张伟，黄挺，徐蓓，等.苏丹红Ⅰ、Ⅱ标准物质纯度的核磁共振法测定[J].分析测试学报，2010，29(2)：194-198.

[10] Yang Y J，Zhang J，Yin J，*et al*.Fast simultaneous determination of eight sudan dyes in chili oil by Ultra-High-Performance supercritical fluid chromatography[J].Journal of Analytical Methods in Chemistry，2019，2019：3731028-3731036.

[11] Ye Q M，Chen X H，Yang J，*et al*.Fabrication of CuO nanoparticles-decorated 3D N-doped porous carbon as electrochemical sensing platform for the detection of Sudan Ⅰ[J].Food Chemistry，2019，287：375-381.

[12] Ebrahimi-Tazangi F，Beitollahi H，Hekmatara H，*et al*.Design of a new electrochemical sensor based on the CuO/GO nanocomposites：Simultaneous determination of Sudan Ⅰ and bisphenol A[J].Journal of the Iranian Chemical Society，2020，18：1-9.

[13] Heydari M，Ghoreishi S M，Khoobi A.Chemometrics-assisted determination of Sudan dyes using zinc oxide nanoparticle-based electrochemical sensor[J].Food Chemistry，2019，283：68-72.

[14] Ma X Y，Chao M Y.Sensitive electrochemical determination of Sudan Ⅱ in food samples using a poly(aminosulfonic acid) modified glassy carbon electrode[J].Journal of Electrochemistry，2013，49(11)：1057-1064.

[15] 邵东旭，马心英，信明浩，等.聚 L-瓜氨酸修饰电极电化学测定食品中曲酸[J].食品与发酵工业，2020，46(3)：274-280.

[16] Wang W J，Wang L，Zou L，*et al*.A novel voltammetric sensor based on poly (l-Citrulline)/SWCNTs composite film modified electrode for sensitive determination of picroside Ⅱ[J].Talanta，2016，150：346-354.

[17] Yang D G，Zhu L D，Jiang X Y，*et al*.Sensitive determination of Sudan Ⅰ at an ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode[J].Sensors and Actuators B：Chemical，2009，141(1)：124-129.■