

聚瓜氨酸修饰电极测定烟酰胺

尹明静¹, 张秀玉¹, 王宜磊², 马心英^{1*}, 陈美凤¹

(1. 菏泽学院化学化工学院, 山东 菏泽 274015;

2. 菏泽学院农业与生物工程学院, 山东 菏泽 274015)

摘要:通过电聚合的方法在玻碳电极表面形成聚瓜氨酸膜(PCi/GCE),制备了聚瓜氨酸玻碳电极,用于测量烟酰胺(NA),建立了测定烟酰胺的新方法。结果表明,利用PCi/GCE测定烟酰胺有较高的灵敏度,还原峰电流明显增强,烟酰胺检出浓度 4.0×10^{-7} mol/L。烟酰胺浓度还原峰电流在 $4.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$ mol/L范围内有良好的线性关系,线性方程式为 $i_{pc}(A) = 5.32 \times 10^{-7} + 0.36c$ (mol/L),相关系数 R 为0.993 9。PCi/GCE修饰电极测定护肤品和奶粉中的NA,回收率分别为96.1%、97%。

关键词:瓜氨酸;玻碳电极;烟酰胺;循环伏安法

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)06-0249-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.046

Determination of nicotinamide at polycitrulline modified electrodes

YIN Ming-jing¹, ZHANG Xiu-yu¹, WANG Yi-lei², MA Xin-ying^{1*}, CHEN Mei-feng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, China;

2. College of Agriculture and Bioengineering, Heze University, Heze 274015, China)

Abstract: Polycitrulline (PCIT) modified glass-carbon electrode (PCIT/GCE) is obtained through forming polycitrulline film on the surface of a glass-carbon electrode (GCE) by electro-polymerization method, and used to detect nicotinamide, which represents a new method for the determination of niacinamide. It is found that PCIT/GCE has a higher sensitivity in detecting nicotinamide with a significantly enhanced reduction peak current. The peak current appears at a nicotinamide concentration of 4.0×10^{-7} mol·L⁻¹. It is verified there is a good liner relationship between current intensity and nicotinamide concentration in the range of $4.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹. The linear equation is $i_{pc}(A) = 5.32 \times 10^{-7} + 0.36c$ (mol·L⁻¹), and the correlation coefficient is 0.993 9. The recoveries are 96.1% and 97%, respectively when PCIT/GCE modified electrode is used to determine nicotinamide in skin care products and milk powder.

Key words: citrulline; glassy-carbon electrode; nicotinamide; cyclic voltammetry

烟酰胺化学名称为3-吡啶甲酰胺,又称尼克酰胺(nicotinamide, NA),是烟酸的酰胺化合物,为辅酶I和辅酶II的组成部分。在水或乙醇中易溶,在甘油中溶解。

烟酰胺能促进扩张血管,在人体内参与有机物的氧化还原作用,促进新陈代谢,在维持人体皮肤、消化和神经系统正常功能方面起关键作用,用于医药及食品、饲料添加剂。烟酰胺是预防和治疗糙皮病的有益药物,是乳粉中常见的水溶性维生素。烟酰胺还能够阻碍黑素小体在黑素细胞与角质形成细胞间的传递^[1],具有美白、保湿、抗衰老的作用^[2],

在化妆品行业有广泛的应用。动物缺乏维生素B₆和烟酰胺都会引起一些病症,烟酰胺过量可能引起糖尿病或肝功能障碍^[3]。因此对烟酰胺的研究测定非常重要。目前,检测烟酰胺的方法主要有滴定法^[4-7]、分光光度法^[8-10]、高效液相色谱法^[11-14]、电化学法^[15-16]、毛细管电泳法^[17-18]、微生物法^[19-20]。上述测定方法需要的成本较高,检测步骤较为烦琐,测试时间较长且灵敏度较低。瓜氨酸特有的官能团具有良好的电催化特性,修饰电极制作简单,成本低,稳定性良好,已被应用于实际样品的分析检测中^[21],本实验制备了PCi/GCE电极,研究了NA在

收稿日期:2022-06-13;修回日期:2023-04-04

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2014BL020);山东省高等学校协同创新计划项目

作者简介:尹明静(1977-),女,硕士,讲师,研究方向为电化学和超分子化学, hzyymj@163.com;马心英(1971-),女,本科,教授,研究方向为电化学,通讯联系人, maxinying5966@163.com。

修饰电极上的电化学行为,建立了测定 NA 的电化学新方法,该方法具有灵敏度高、线性范围宽、重复性好等优点,在食品、药品和化妆品检测等领域有潜在的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660D,上海辰华仪器有限公司;三电极体系:饱和 Ag/AgCl 电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为对电极,玻碳电极(GCE)为工作电极;KQ-100 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);数显恒温磁力搅拌器(78HW-1,金坛市江南仪器厂);石英亚沸高纯水蒸馏器(SYZ-550,金坛市江南仪器厂);微量进样器;定量滤纸($\phi 12.5$ cm,杭州特种纸业有限公司)。

瓜氨酸(AR,阿拉丁试剂有限公司),配制标准溶液(1.0×10^{-3} mol/L);烟酰胺(AR,毕得医药),配制标准溶液(1.0×10^{-3} mol/L);磷酸氢二钠和柠檬酸(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)配制缓冲溶液;烟酰胺净颜乳,购自超市;乳粉,购自超市。所用试剂均为分析纯,实验用水均为二次石英亚沸蒸馏水。

1.2 聚瓜氨酸修饰电极的制备

取少许氧化铝粉末放在麂皮上,滴少量二次蒸馏水,将玻碳电极在麂皮上打磨 10 周左右,放在超声波清洗器中,依次用硝酸、酒精和水洗涤约 30 s,最后用二蒸馏水再冲洗一遍。将电极放入 8.0 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中开始周期扫描,直到峰值电流的大小变化不再明显,当 2 次峰电流的大小差小于 80 mV 时,活化完成,再用蒸馏水冲洗。然后将电极放入含 1.0 mmol/L 的瓜氨酸水溶液中,用循环伏安法(CV)以 80 mV/s 的扫速,在 $-1.8 \sim -2.2$ V 的电位区域内循环扫描 10 段,取出电极并清洗干净待用。

1.3 电化学分析实验方法

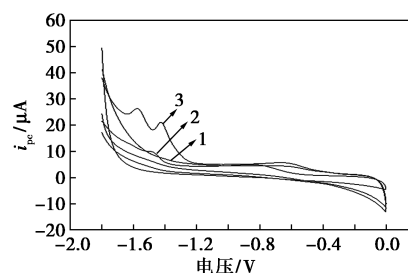
通过对三电极系统在烟酰胺标准溶液进行循环伏安法(CV)扫描,研究烟酰胺在 PCit/GCE 修饰电极上的电化学行为,对实验条件进行优化,对烟酰胺还原峰电流与浓度线性关系进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 烟酰胺的电化学行为和电极反应过程

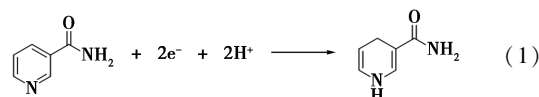
图 1 中曲线 1 为 PCit/GCE 测空白溶液,曲线 2

为裸电极测烟酰胺溶液,曲线 3 为 PCit/GCE 测烟酰胺溶液。在相同实验条件下,GCE 测得的 CV 曲线与 PCit/GCE 电极测得的 CV 曲线相比,PCit/GCE 电极测定 NA 的 i_{pc} 得到了明显的提高。裸电极测得数据为 $i_{pc} = 4.10 \mu A$, $E_{pc} = -1.49$ V, PCit/GCE 测得的数据为 $i_{pc} = 14.83 \mu A$, $E_{pc} = -1.43$ V,还原峰电流增大为 3.6 倍,由此可见,PCit/GCE 能加速烟酰胺的电化学还原,提高其在修饰电极上的电子转移速度,烟酰胺在玻碳电极上可能发生的还原反应为式(1)。



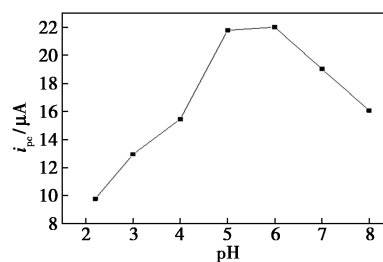
1—PCit/GCE 测空白溶液;2—裸电极测烟酰胺溶液;
3—PCit/GCE 测烟酰胺溶液

图 1 循环伏安曲线

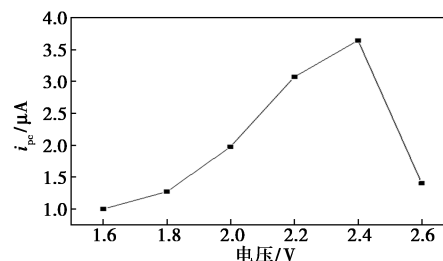


2.2 最佳电化学聚合条件的讨论

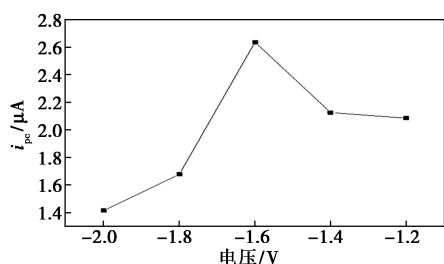
在电极聚合过程中,瓜氨酸溶液 pH、聚合高低电位、聚合扫速和聚合段数的不同会使烟酰胺响应电流产生变化。实验结果如图 2 所示,在瓜氨酸溶液 pH=6.0、聚合扫描段数为 18 段,聚合扫描速度



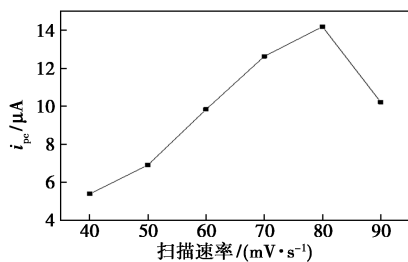
(a) PCit/GCE 最佳聚合 pH



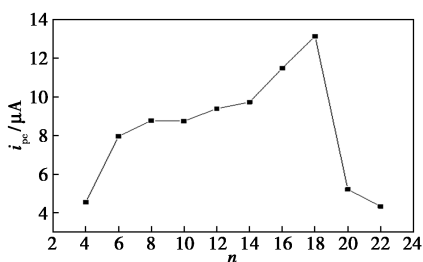
(b) PCit/GCE 最佳聚合高电位



(c) PCit/GCE 最佳聚合低电位



(d) PCit/GCE 最佳聚合扫描速率



(e) PCit/GCE 最佳聚合段数

图2 PCit/GCE 最佳聚合条件的选择

为 80 mV/s, 聚合的高电位为 2.4 V 和聚合低电位为 -1.6 V 时, 烟酰胺在经过瓜氨酸修饰过的电极上的峰值电流最大。

2.3 聚瓜氨酸修饰电极的聚合循环伏安曲线

图3为最佳实验条件聚合伏安曲线, 随扫描段数增加, 氧化还原峰电流增加。当段数增加到一定程度, 还原峰和氧化峰的电流均不再增加, 达到稳定。

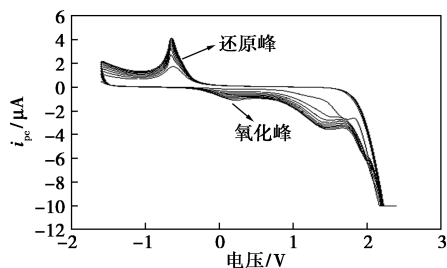


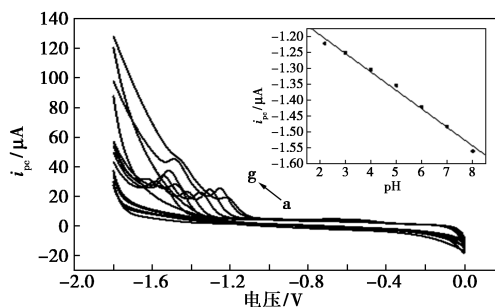
图3 瓜氨酸聚合过程中的循环伏安曲线

2.4 测定烟酰胺的最佳实验条件

2.4.1 测定底液 pH 的影响

烟酰胺的浓度为 1.00×10^{-4} mol/L, 溶液 pH 分

别为 2.2、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0, 烟酰胺在修饰电极上峰电流随 pH 的变化如图4所示。实验表明, 在 pH=7.0 时, 烟酰胺在 PCit/GCE 上响应的还原峰电流最大。随 pH 增加, 峰值还原电位负向移动, 当 pH 从 2.2 增加到 8.0 时, 还原峰电位 (E_{pc}) 对 pH 有很好的线性关系, 如图4内插图所示。线性回归方程 $E_{pc} = -1.08 - 0.058\text{pH}$, 相关系数 $R = 0.9955$, 线性方程的斜率为 -0.058 V, 近似于 -0.059 V, 说明烟酰胺的还原过程中有质子参与其中, 转移的质子数等于转移的电子数。



a~g 的 pH 分别为 2.2、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0; 内插图为还原峰电位与烟酰胺溶液 pH 的关系曲线

图4 1.00×10^{-4} mol/L NA 在 PCit/GCE 上还原峰电流随 pH 变化的循环伏安曲线

2.4.2 扫描速率的影响

扫描速率对烟酰胺还原峰电流大小影响如图5所示, 从 20 mV/s 到 200 mV/s, 随扫描速度增加, 烟酰胺的还原峰电流不断增大, 烟酰胺的还原峰电流与扫描速度 $\nu^{1/2}$ 呈线性关系 $i_{pc} = 4.78 \times 10^{-7} + 1.65 \times 10^{-6} \nu^{1/2}$ ($\text{mV/s})^{1/2}$, 相关系数为 0.9965 (如图5内插图所示), 说明烟酰胺在瓜氨酸修饰电极上的反应过程为扩散过程, 峰电流由扩散过程所控制。当扫

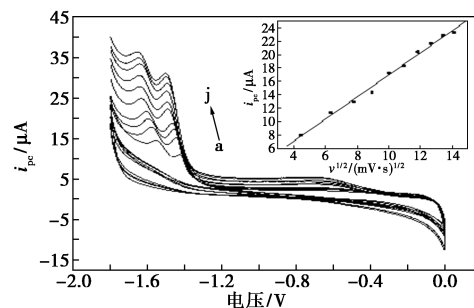
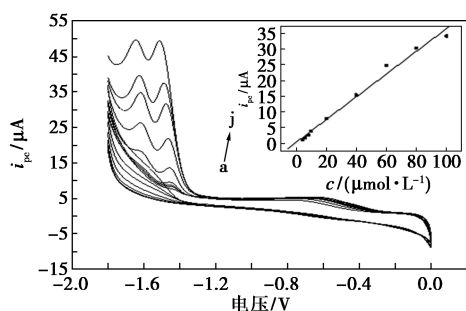
a~j 的扫速分别为 20、40、60、80、100、120、140、160、180、200 mV/s; 内插图为烟酰胺在 PCit/GCE 上的氧化峰电流值随 ν 的变化曲线

图5 NA 在 PCit/GCE 上还原峰电流随扫速变化的 CV 曲线

描速度为 20 mV/s 时还原峰电流较小不利于检测,当扫描速度为 200 mV/s 时,检测 NA 的灵敏度会降低,因此选用 120 mV/s 对 NA 的 i_{pc} 进行探究。

2.5 线性范围

随烟酰胺浓度的增加,烟酰胺在修饰电极上的循环伏安图见图 6,烟酰胺的最低检出浓度为 4.00×10^{-6} mol/L,烟酰胺的还原峰电流与浓度有很好的线性关系(见图 6 内插图),线性范围为 $4.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$ mol/L,线性方程式为 $i_{pc} = 5.32 \times 10^{-7} + 0.36c$ (mol/L),相关系数 R 为 0.993 9。



a~i 浓度分别为 4.0、6.0、8.0、10、20、40、60、80、100 μmol/L;内插图为烟酰胺的浓度与还原峰电流的关系曲线

图 6 最佳实验条件下不同浓度的 NA 在 PCit/GCE 上的循环伏安曲线

2.6 电极重现性、稳定性

在优化条件下用聚瓜氨酸修饰电极测定烟酰胺,平行测定 6 次,如图 7。对所得的还原峰值进行处理,得出相对标准偏差 $RSD = 0.6\%$ ($n = 6$),如表 1,说明 PCit/GCE 具有较好的重现性和稳定性。

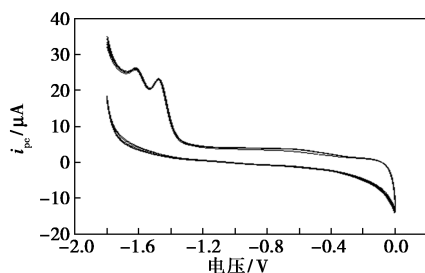


图 7 1.0×10^{-4} mol/L 的 NA 在 PCit/GCE 上重复测定 6 次循环伏安曲线

表 1 电极重现性的测定结果 ($n = 6$)

序号	1	2	3	4	5	6
$i_{pc}/10^{-5} A$	1.70	1.70	1.70	1.72	1.69	1.70
\bar{i}	1.70					
$d_i/10^{-5} A$	0	0	0	0.02	0.01	0
S	0.00983					
$RSD/\%$	0.6					

2.7 干扰实验

在最佳实验条件下对烟酰胺的测定做干扰实验,实验结果表明,1 000 倍的 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和可能共存的 Vc、Vd、香兰素、咖啡因等在误差允许的范围内,对烟酰胺的测定无影响。

2.8 样品的测定

2.8.1 样品的处理

将 1 g 烟酰胺净颜乳用乙醇溶解,充分过滤后置于 100 mL 容量瓶中,定容,在最佳实验条件下,取 20 μL 样品 1 进行测定。将 5 g 豆奶粉试样用 25 mL 蒸馏水溶解,加热到 45~50℃,振荡、摇匀后置于超声波振荡器中 10 min,取出静置冷却至室温,用 2 mol/L 的盐酸调节 pH 到 1.7,静置 2 min,用 2 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 调节到 4.5,在 50℃ 的超声波振荡器中 10 min,过滤,滤液转移至 100 mL 的容量瓶中,定容。在最佳实验条件下,取 2 mL 样品 2 对其进行测定。

2.8.2 样品回收率

在最佳实验条件下,计算回收率,结果如表 2。

表 2 样品中烟酰胺回收率测定结果

样品编号	样品测定值/ ($\mu mol \cdot L^{-1}$)	加入的标准量/ ($\mu mol \cdot L^{-1}$)	样品的测定总量/ ($\mu mol \cdot L^{-1}$)	回收率/ %
1	10.1	40	48.55	96.1
2	6.5	20	25.90	97.0

3 实验结论

通过优化实验条件,制备了聚瓜氨酸修饰电极,实验结果表明,该修饰电极可应用于样品中的测定,在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 之间烟酰胺的浓度与还原峰电流呈正比,相关系数为 0.993 9,检出浓度为 4.0×10^{-7} mol/L,该方法用于化妆品、豆奶粉中烟酰胺的检测,回收率分别为 96.1%、97.0%,相比其他方法^[15-16],本修饰电极制作成本低,灵敏度高,线性范围宽,有较好的稳定性和重现性,在 NA 的实际检测中有一定的应用前景。

参考文献

- [1] Cai C. F. Skin cosmetic bleaching products today [J]. Journal of Clinical Dermatology, 2004, 33(6): 386-387.
- [2] Hakozaq T, Minlall, Zhuang J, et al. The effect of niacinamide on reducing cutaneous pigmentation and suppression of melanosome transfer [J]. British Journal of Dermatology, 2002, 147(1): 20-31.

- [3] 彭晓凤,孙宏丽,吴一微.美白化妆品中烟酰胺的分离分析方法研究进展[J].湖北师范大学学报:自然科学版,2017,37(1):51-55.
- [4] GB/T 7301—2002.饲料添加剂 烟酰胺[S].
- [5] GB/T 29664—2013.化妆品中维生素 B3(烟酸、烟酰胺)的测定 高效液相色谱法和高效液相色谱串联质谱法[S].
- [6] NY/T 2130—2012.饲料中烟酰胺的测定 高效液相色谱法[S].
- [7] 张红,季玲玲,刘嘉飞,等.应用 GB 5009.89—2016 检测奶粉中烟酸和烟酰胺含量实例及探讨[J].食品安全质量检测学报,2018,9(12):3004-3008.
- [8] 焦雪峰.紫外分光光度法测定化妆品中烟酰胺的含量[J].分析仪器,2018,(3):97-100.
- [9] 邱清莲,黄成安,梁嘉敏,等.紫外串联荧光检测法测定奶昔中维生素 B₆ 和烟酰胺[J].食品安全质量检测学报,2019,10(9):2795-2800.
- [10] Arash Asfaram, Mehrorang Ghaedi, Kheibar Dashtian. Ultrasound assisted combined molecularly imprinted polymer for selective extraction of nicotinamide in human urine and milk samples; Spectrophotometric determination and optimization study [J]. Ultrasonics-Sonochemistry, 2017, 34: 640-650.
- [11] 毛希琴.高效液相色谱法测定化妆品中的烟酸和烟酰胺[J].日用化学工业,2012,42(6):469-472.
- [12] 陈毓芳,林海丹,吴宏中,等.高效液相色谱法同时测定保健食品中 11 种功效成分[J].食品科学,2015,36(8):244-249.
- [13] Fawzia Ibrahim, Asmaa Kamal El-Deen, Samah Abo El Abass, et al. An ecofriendly green liquid chromatographic method for simultaneous determination of nicotinamide and clindamycin phosphate in pharmaceutical gel for acne treatment [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2017, 25(3): 741-747.
- [14] 刘红梅,张黎兴.高效液相色谱法测定烟酰胺中烟酸的含量[J].广东化工,2021,48(18):175-176,183.
- [15] 徐慧,许雷标.多壁碳纳米管修饰电极测定烟酰胺[J].食品科学,2011,32(10):160-162.
- [16] Sheila Hernandez, Juan V Perales-Rondon, Alvaro Arnaiz, et al. Determination of nicotinamide in a multivitamin complex by electrochemical-surface enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 879: 1-6.
- [17] Chen C, Bönisch D, Penzis R, et al. Capillary electrophoresis-based enzyme assay for nicotinamide N-Methyltransferase [J]. Chromatographia, 2018, 81(10): 1439-1444.
- [18] 胡雯雯,陶建伟,王庆伟,等.高精度定量毛细管电泳法同时测定复合维生素 B 片中 B₁、B₂、B₆、烟酰胺及泛酸钙[J].色谱,2019,37(6):661-665.
- [19] 陈亚波,周敏,杨彤.微生物法测定食品中的烟酰胺[J].食品研究与开发,2014,(17):100-102.
- [20] 刘畅,王森,王丽婷,等.微生物法测定婴幼儿配方粉中烟酸和烟酰胺测量不确定度的评定[J].轻工标准与质量,2022,(1):71-74,78.
- [21] 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(13):276-280. ■

SABIC 再推出全新可持续 LNP™ 改性料

近日,沙特基础工业公司(SABIC)推出了薄壁、无溴/无氯阻燃牌号改性料 LNP™ ELCRIN™ WF0051iQ。作为不断壮大的可持续 iQ 树脂家族的最新成员,该产品是电气类应用的优异可选材料。这款新牌号材料能够助力 SABIC 进一步对消费后聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)瓶进行转化,通过化学方法将其升级回收为聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂。截止 2022 年底,SABIC 已通过其 iQ 升级回收技术转化了 4 亿个 0.5 L 的 PET 瓶。

(1)降低碳足迹。与标准化石基原生 PBT 树脂相比,LNP ELCRIN WF0051iQ 改性料的碳足迹降低了 11%,这主要归功于每公斤 LNP ELCRIN WF0051iQ 改性料中加入了至少 27% 的回收材料,相当于约 39 个 0.5 L 的 PET 瓶。SCS Global Services(SCS)已审核并提供了独立验证,证明 LNP ELCRIN iQ 复合树脂的生产过程符合 SCS 回收成分标准,并且其供应链符合包括社会、环境、健康和安全管理在内的负责任采购标准,其生产流程节约了自然资源。

除了对塑料垃圾的再利用,LNP ELCRIN WF0051iQ 改性料还具有一系列可持续优势,例如,用这种改性料可实现零部件的薄壁设计从而减少化石基原材料的消耗,且其阻

燃配方避免使用溴和氯这两种与健康和环境风险有关的半挥发性有机改性料。

这款材料具有薄壁阻燃、长期稳定性能以及玻纤增强等特性,出色地结合了刚度和流动性,从而使复杂的几何形状设计成为可能。LNP ELCRIN WF0051iQ 改性料是连接器、开关和插座等小型化电气元件的优异可选材料,并可提供定制化配色。

(2)面向电气应用的高性能材料。这款全新树脂是 LNP ELCRIN iQ 系列中首款符合 UL94 V0 0.4 mm 阻燃标准的改性料,并因其标志性的可持续性而获得了 UL 塑料认证项目的黄卡认证。该材料在 0.4 mm 厚度下的相对温度指数(RTI)为 130℃,相对漏电起痕指数(CTI)为 2,有助于提高安全性,减少材料消耗,从而降低模具成本,加快上市时间。除了出色的性能表现外,该材料还具有诸多加工方面的优势,包括有助于快速生产的高流动性以及比替代材料更低的磨损特性。

除电气元器件外,LNP ELCRIN WF0051iQ 改性料还是重要的医疗器械和电器类应用的可选材料。该材料已在全球范围内上市。

(赵艳燕)