

以8-羟基喹啉为探针电化学测定铝离子

郭萌¹, 马心英¹, 王宜磊², 尹明静^{1*}, 陈美凤¹, 朱琪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:为快速检测食品中铝添加剂含量,建立了以8-羟基喹啉为探针电化学测定铝离子的新方法。利用电化学聚合方法制备了聚L-瓜氨酸修饰电极(poly L-citline modified electrode, PLCit/GCE),与玻碳电极(glass carbon electrode, GCE)相比,8-羟基喹啉在修饰后的电极上的电流响应信号显著增大。由于8-羟基喹啉与铝离子易形成配位化合物,向8-羟基喹啉溶液中加入铝离子时,会使8-羟基喹啉在PLCit/GCE上氧化峰电流减小,产生负相关,因此用8-羟基喹啉为探针可实现对铝离子的检测。利用循环伏安法研究了8-羟基喹啉在PLCit/GCE上的电流与铝离子浓度的线性关系。优化实验条件后,以8-羟基喹啉为探针对Al³⁺进行测定,Al³⁺浓度在8.00×10⁻⁸~1.00×10⁻⁶ mol/L内时,与8-羟基喹啉氧化峰电流呈现良好的负相关性关系,相关系数R=0.993 8,检出限为6.00×10⁻⁸ mol/L。该方法用于蜂蜜中铝离子的测定,回收率为95.0%。

关键词:8-羟基喹啉;L-瓜氨酸;修饰电极;铝离子

中图分类号:O65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0237-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.045

Electrochemical determination of aluminum ions with 8-hydroxyquinoline as probe

GUO Meng¹, MA Xin-ying¹, WANG Yi-lei², YIN Ming-jing^{1*}, CHEN Mei-feng¹, ZHU Qi¹

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

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

Abstract: In order to determine rapidly the content of aluminum additives in food, a new electrochemical method is developed for the determination of aluminum ion with 8-hydroxyquinoline as probe. Poly-L-citrulline modified electrode (PLCit/GCE) is prepared via electrochemical polymerization. Compared with glassy carbon electrode, the current response signal of 8-hydroxyquinoline on the modified electrode increases significantly. Because the coordination compounds are easily formed between 8-hydroxyquinoline and aluminum ions, the oxidation peak current of 8-hydroxyquinoline on PLCit/GCE will decrease and result in a negative correlation when aluminum ions are added into 8-hydroxyquinoline solution. Therefore, 8-hydroxyquinoline can be used as probe to detect aluminum ions. The linear relationship between the current of 8-hydroxyquinoline on poly-L-citrulline modified electrode and aluminum ion concentration is studied by means of cyclic voltammetry method. 8-Hydroxyquinoline is used as a probe to detect Al³⁺ after experimental conditions are optimized. The concentration of Al³⁺ within 8.00×10⁻⁸–1.00×10⁻⁶ mol·L⁻¹ shows a good negative linear correlation with the oxidation peak current of 8-hydroxyquinoline on the modified electrode. The correlation coefficient is 0.993 8, and the detection limit is 6.00×10⁻⁸ mol·L⁻¹. The recovery is 95.0% when this method is applied to detect aluminum ion in honey.

Key words: 8-hydroxyquinoline; L-citrulline; modified electrode; aluminum ion

自然界中存在大量铝。在生活中,铝经常出现在工具制造、包装以及众多食品添加剂中^[1]。长期食用含有铝的食品会危害人体健康,并引起阿尔兹海默病(AD)等许多疾病^[2-3]。《食品安全国家标准-食品添加剂使用标准 GB 2760—2014》中严格规定铝添加剂的使用限量。

目前检测铝离子可用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)络合滴定法^[4-5]、分光光度法^[6-7]、原子吸收光谱法^[8-9]、电感耦合等离子体法^[10-11]、荧光光谱法^[12-16]等方法^[17-18]。目前尚未见报道电化学修饰电极法测定铝离子。电化学聚合制备修饰电极有其

独特之处,电化学聚合的参数,如高低电位、聚合时间、扫描速度等可以精确控制,所制备的电极具有良好的稳定性和再现性^[19],有助于提高传感器的性能并具有实用性。

本文中在玻碳电极(GCE)的表面用电化学聚合的方法修饰聚L-瓜氨酸膜,制备成了具有高导电性能的聚L-瓜氨酸修饰玻碳电极(poly L-citline modified glass carbon electrode, PLCit/GCE),8-羟基喹啉在该电极上具有良好的电流响应,向8-羟基喹啉溶液中加入铝离子,因为二者生成配位化合物^[20-21],使8-羟基喹啉在PLCit/GCE电流响应信

收稿日期:2022-07-10;修回日期:2023-04-29

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

作者简介:郭萌(2000-),女,本科生;尹明静(1977-),女,硕士,讲师,研究方向为电化学和超分子化学,通讯联系人, hzxyymj@163.com。

号降低,随着铝离子浓度增大,8-羟基喹啉响应电流会减小,二者呈负相关性关系,因此用 8-羟基喹啉作为探针可实现电化学测定铝离子含量。

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。

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);8-羟基喹啉(AR,国药集团化学试剂有限公司),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;枣花蜂蜜,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湿润麂皮上。滴少量二次蒸馏水。将玻碳电极在麂皮上打磨 10 周左右后,放在超声波清洗器中,依次用硝酸(体积比 1:1)、无水乙醇和二次蒸馏水超声洗涤约 30 s,最后用二次蒸馏水再冲洗 1 次。将电极放入 8.00 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中开始周期循环扫描,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 pH=2.2 的 1.00 mmol/L 的 L-瓜氨酸水溶液中,用循环伏安法(CV)以 80 mV/s 的扫速,在 -1.8~2.2 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 实验方法

用 50 mL 的容量瓶制备 8-羟基喹啉标准溶液(pH=5.0 的 PBS 配制),将三电极系统置于 20 mL 稀释后标准溶液(1.0×10^{-4} mol/L)中进行循环伏安(CV)扫描,观察 8-羟基喹啉在 PLCit/GCE 修饰电极上的电化学行为,扫描电势范围为 -0.2~1.2 V。根据 8-羟基喹啉的氧化峰电流 i_{pa} 与 Al^{3+} 浓度呈反比线性关系进行定量分析。

1.4 样品处理

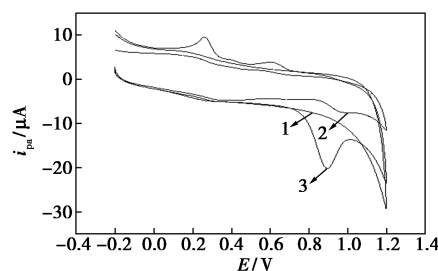
蜂蜜:称取 1.0 g 食品样品蜂蜜,用大约 10 mL

的蒸馏水将样品溶解,离心,取上清液转移至 25 mL 的容量瓶中定容,配制成蜂蜜样品溶液。

2 结果与讨论

2.1 8-羟基喹啉的电化学行为和电极反应过程

图 1 中曲线 1 为 PLCit/GCE 测空白溶液,曲线 2 为玻碳电极(GCE)测 8-羟基喹啉溶液,曲线 3 为 PLCit/GCE 测 8-羟基喹啉溶液。在相同实验条件下,PLCit/GCE 测空白溶液无峰电流响应信号,说明溶液中组分无干扰。GCE 测得的 CV 曲线与 PLCit/GCE 电极测得的 CV 曲线相比,PLCit/GCE 电极测定 8-羟基喹啉氧化峰电流得到了明显的提高。8-羟基喹啉在玻碳电极上 $E_{pa}=0.97$ V, $i_{pa}=2.38$ μ A,而 PLCit/GCE 上 $E_{pa}=0.90$ V, $i_{pa}=12.51$ μ A,电位负移,氧化峰电流增大 5.2 倍。由此可见,聚 L-瓜氨酸修饰膜对 8-羟基喹啉氧化峰电流具有电催化作用,提高了在 PLCit/GCE 上的电子转移速度。

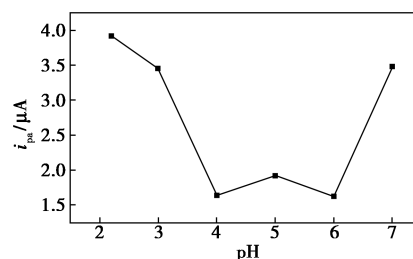


1—PLCit/GCE 测定空白溶液;2—裸电极测 8-羟基喹啉溶液;
3—PLCit/GCE 测 8-羟基喹啉溶液

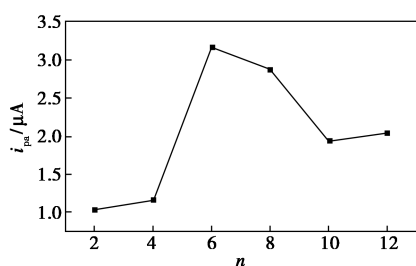
图 1 循环伏安曲线

2.2 最佳电化学聚合条件的讨论

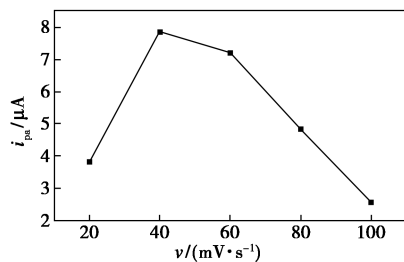
L-瓜氨酸的聚合条件不同会引起 8-羟基喹啉 i_{pa} 变化。改变瓜氨酸溶液 pH、聚合高低电位、聚合扫速和聚合段数的不同会使烟酰胺响应电流产生变化。实验结果如图 2 所示,在 L-瓜氨酸溶液 pH=2.2,聚合扫描段数为 6 段,聚合扫描速度为 40 mV/s,聚合的高电位为 2.4 V 和聚合低电位为 -2.0 时,8-羟基喹啉在修饰电极上的氧化峰电流存在最高值。



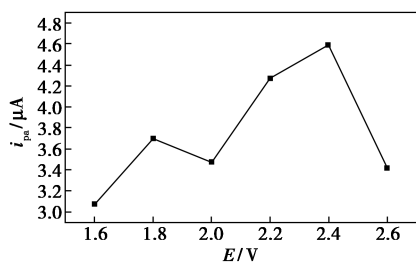
(a) PLCit/GCE 最佳聚合 pH



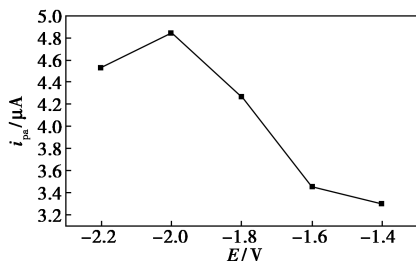
(b) PLCit/GCE 最佳聚合段数



(c) PLCit/GCE 最佳聚合扫描速率



(d) PLCit/GCE 最佳聚合高电位



(e) PLCit/GCE 最佳聚合低电位

图2 PLCit/GCE 最佳聚合条件

2.3 聚L-瓜氨酸修饰电极的聚合循环伏安曲线

图3是在最佳聚合条件(-2.0~2.4 V, 40 mV/s, 6段)下L-瓜氨酸聚合过程的循环伏安图。从图中可以看出,随着扫描段数的增加,峰值电流增加,但

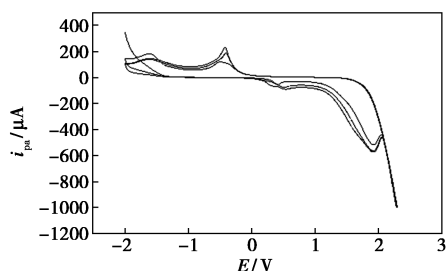


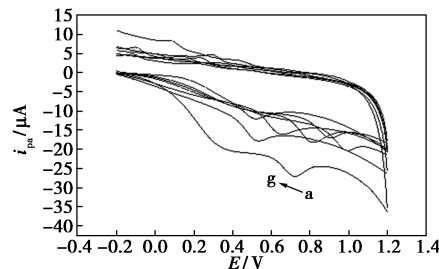
图3 L-瓜氨酸聚合过程中的循环伏安图

增加的幅度却逐步下降,最后氧化和还原峰趋于稳定,表明在电极表面发生了L-瓜氨酸的聚合反应。

2.4 测定8-羟基喹啉的最佳实验条件

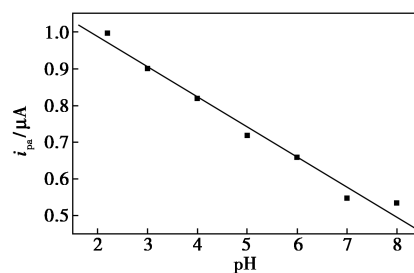
2.4.1 底液酸度的影响

改变测定底液的pH分别为2.2、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0,讨论溶液的pH对8-羟基喹啉的 i_{pa} 影响。在 1.0×10^{-4} mol/L L-瓜氨酸溶液中,设定电位范围为-2.0~2.4 V,扫描速度为40 mV/s,扫描段数为6段,采用循环伏安法进行实验。结果如图4所示。当pH=6.0时,8-羟基喹啉在PLCit/GCE上的响应电流最大,因此,选用溶液pH=6.0为测定底液。另外,实验还表明,8-羟基喹啉氧化峰电位对pH有很好的线性关系(如图5),pH从2.2增加到8.0时,8-羟基喹啉的氧化峰电位发生负移。线性方程如下: $E_{pa} = 0.82 - 1.153\text{pH}$,相关系数 $R = 0.9907$,表明在8-羟基喹啉的氧化还原过程中有质子参与。



A~g的pH分别为2.2、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0

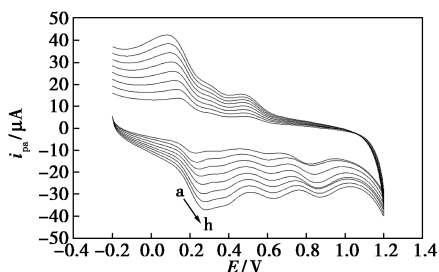
图4 8-羟基喹啉在PLCit/GCE上随pH变化的CV曲线

图5 8-羟基喹啉 E_{pa} 与pH的关系

2.4.2 扫描速度的影响

改变测定8-羟基喹啉扫描速度进行实验,结果如图6所示,随着扫描速度的增加,8-羟基喹啉的氧化电流峰值不断增加,扫描速度太小,氧化电流峰值过小,对检测不利,扫描速度太快,检测的灵敏度会降低,在扫描速率为100 mV/s时,峰值形状较好,因此选择100 mV/s对8-羟基喹啉的 i_{pa} 进行测定。8-羟基喹啉的 i_{pa} 与扫描速率 $v^{1/2}$ 呈线性相关: $i_{pa} =$

2.21×10⁻⁶+1.09×10⁻⁷v^{1/2}(mV/s)^{1/2}, R=0.992 6(如图 7 所示),说明 8-羟基喹啉在 PCLit/GCE 电极上的反应过程为扩散过程,峰值电流由扩散过程所控制。



a-h 的扫速分别为 60、80、100、120、140、160、180、200 mV/s

图 6 8-羟基喹啉在 PCLit/GCE 上随扫描速度变化的 CV 曲线

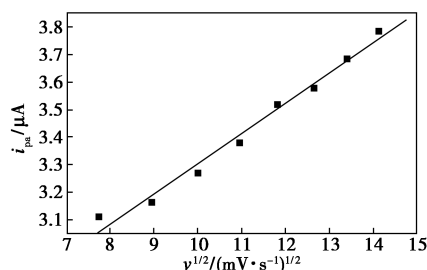


图 7 8-羟基喹啉在 PCLit/GCE 上的氧化峰电流值随扫描速度的变化关系曲线

2.4.3 底液浓度的影响

用上述最佳条件测定 8-羟基喹啉的线性浓度。在浓度范围为 8.00×10⁻⁷~1.00×10⁻⁵ mol/L 内,8-羟基喹啉的氧化峰电流随浓度的增大呈现线性关系。线性关系为 $i_{pa} = 7.00 \times 10^{-7} + 0.418c$ (mol/L), 相关系数 $R=0.991 5$ (如图 8 所示)。

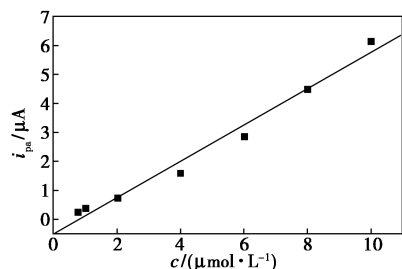


图 8 8-羟基喹啉浓度与氧化峰电流的关系曲线

2.5 线性范围

根据 8-羟基喹啉与铝离子形成配位化合物,向 8-羟基喹啉溶液中加入铝离子时,会使 8-羟基喹啉在 PCLit/GCE 上氧化峰电流减小,产生负相关,因此用 8-羟基喹啉为探针可实现对铝离子的检测。对 8-羟基喹啉多个峰测定,选定峰电位约为 0.8 左

右的氧化峰,利用循环伏安法、差分脉冲伏安法和线性扫描伏安法分别测定了工作曲线,结果表明用循环伏安法所测定工作曲线范围最宽,灵敏度较高,且避免了线性范围分段现象,因此选择循环伏安法进行测定。以 1.00×10⁻⁵ mol/L 的 8-羟基喹啉为探针,采用 PCLit/GCE 对 Al³⁺ 进行测定(如图 9 所示)。结果表明,8-羟基喹啉的 i_{pa} 在铝离子范围为 8.00×10⁻⁸~1.00×10⁻⁶ mol/L 之间呈现较好的负相关线性关系(如图 10 所示)。线性方程为 $i_{pa} = 2.60 \times 10^{-6} - 1.77c$ (mol/L), 相关系数为 $R=0.993 8$; 检出限为 6.00×10⁻⁸ mol/L。

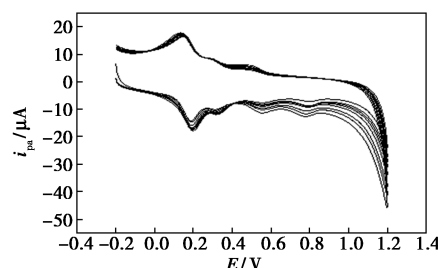
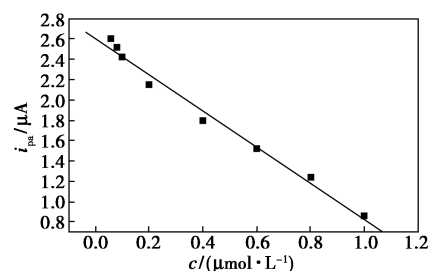


图 9 加入不同浓度的 Al³⁺ 所得的 CV 曲线



浓度分别为 0.8、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10 μmol/L

图 10 Al³⁺ 的浓度与 8-羟基喹啉氧化峰电流的关系曲线

2.6 电极的重现性、稳定性

在最佳的实验条件下,修饰电极用循环伏安法对 1.0×10⁻⁵ mol/L 的 8-羟基喹啉进行平行测定 6 次(见图 11),对氧化峰值进行计算,得出该实验方法的相对标准偏差 $RSD=2.3\%$ ($n=6$)。

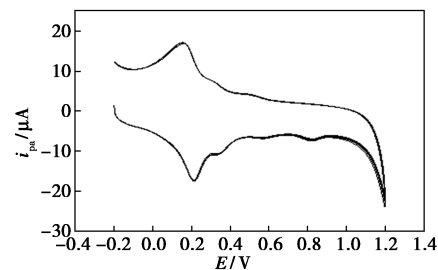


图 11 8-羟基喹啉在 PCLit/GCE 上循环伏安的重现性

2.7 干扰实验

根据上述的实验条件,对浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的 Al^{3+} 做干扰实验。实验结果表明,允许相对误差在 $\pm 5\%$ 的范围内,20 倍的蔗糖、亮氨酸、甘氨酸、NaCl 均不干扰测定。

2.8 样品的测定

取 0.50 mL 蜂蜜样品溶液,按上述实验条件对样品溶液进行回收率的测定,结果见表 1。

表 1 蜂蜜样品的测定结果

样品测定值/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入的标准量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品的测定总量/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
0.33	0.20	0.52	95

3 实验结论

制备了聚 L-瓜氨酸修饰电极,得出最佳聚合条件和测定 8-羟基喹啉的最佳条件。在上述条件下, Al^{3+} 的浓度与 8-羟基喹啉在 PCLit/GCE 上的氧化峰电流呈负相关线性关系,建立了检测铝离子的新方法。在铝离子浓度范围为 $8.00 \times 10^{-8} \sim 1.00 \times 10^{-6}$ mol/L 时,随着 Al^{3+} 浓度增大,8-羟基喹啉的氧化峰电流逐渐减小,相关系数 (R) 为: $R = 0.9938$; 检出限为 6.00×10^{-8} mol/L。样品中测得回收率为 95%。适用于食品中铝添加剂的分析。

参考文献

- [1] 李青,刘思洁,方赤光.食品中铝含量及其危害研究进展[J].食品安全质量检测学报,2016,7(1):14-19.
- [2] 李井涛,王月娇,刘晓晖.2016年吉林省保健食品中铝污染水平的初步分析[J].食品安全质量检测学报,2017,8(9):3679-3682.
- [3] Fasman G D. Aluminum and alzheimer's disease: Model studies[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1996, 149(1): 125-165.
- [4] 王雪娜,冉丛聪,李青莲,等. EDTA 络合提取-GFAAS 法测定藿香正气丸中的铝离子残留[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(12): 2345-2348.
- [5] 韩双乔,马楠楠,职红涛,等. 乙二胺四乙酸二钠络合滴定法测定矿业废水中铝离子的含量[J]. 理化检验:化学分册, 2018, 54(10): 1218-1221.
- [6] 陈竞秀. 干灰化法-紫外可见分光光度法测定食品中铝的残留量[J]. 福建分析测试, 2020, 29(2): 34-38.
- [7] Gouda A A, Subaihi A, Hay S E. Green supramolecular solvent-based liquid-phase microextraction method for spectrophotometric determination of aluminum in food, water, hair and urine samples [J]. Current Analytical Chemistry, 2020, 16(5): 641-651.
- [8] 李变变. 石墨炉原子吸收光谱法测定面制品中铝的含量[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(4): 13-15.
- [9] 金晶,董绍楠,侯晓霞,等. 铝-8-羟基喹啉配合物静态结构和动态水交换的密度泛函理论研究[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1125-1133.
- [10] 泮秋立,孙潇慧,张廷文,等. 分光光度法和电感耦合等离子体质谱法测定粉条中铝含量的结果比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(17): 6929-6932.
- [11] 刘养勤,邵晓东,曲璐璐. Determination of multi-elements in high grade pipeline steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. 分析化学进展, 2014, 4(4): 41-45.
- [12] 张凯,李明路,董川,等. 用于检测铝离子的比色荧光探针及细胞成像研究[J]. 山西大学学报:自然科学版, 2020, 43(2): 334-340.
- [13] 康倩文,张国,柴瑞涛,等. 基于碳纳米点荧光增强检测铝离子[J]. 分析化学, 2019, 47(12): 1901-1908.
- [14] 冯俊凯. 水杨醛席夫碱类荧光探针的合成及其对铝离子的识别研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2020.
- [15] 解雪乔,蔡云凤,韩娟,等. 一种亲水性温敏聚合物荧光探针的制备及用于农产品中铝离子的检测[J]. 分析化学, 2018, 46(4): 502-510.
- [16] Mendecki L, Granados-Focil S, Jendrlin M, et al. Self-plasticized, lumogallion-based fluorescent optical sensor for the determination of aluminium (III) with ultra-low detection limits [J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1101: 141-148.
- [17] 袁鹏,张文豪,杨瑞春,等. 3种测定面制品中铝含量方法的比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(4): 418-421.
- [18] 廖伟,秦雄,黄苑强,等. 生活饮用水中铝含量检测方法的研究进展[J]. 环境与发展, 2018, 30(3): 128-128, 135.
- [19] 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): 276-280.
- [20] 朱丽萍,官叶斌,袁国赞. 两种双(8-羟基喹啉)基配位聚合物的合成、单晶结构和荧光性能[J]. 安徽工业大学学报:自然科学版, 2022, 39(2): 159-164.
- [21] 梅群波,杜乃婴,吕满庚. 含 8-羟基喹啉铝配合物的高分子聚合物的合成与表征[J]. 化学学报, 2004, 62(20): 2113-2117. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。