

纳米 TiO_2 / 还原石墨烯复合修饰电极用于食品中柠檬黄的检测

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.03.004

刘晓鹏¹ 丁子彧¹

贺全国¹ 李广利¹

刘 军¹ 邓培红²

1. 湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

2. 衡阳师范学院

化学与材料科学学院

湖南 衡阳 421008

摘 要: 为了检测食品中柠檬黄的含量, 利用滴涂法和电化学还原法制备纳米 TiO_2 / 还原石墨烯复合修饰玻碳电极 (TiO_2 -ErGO/GCE)。采用透射电子显微镜和 X 射线粉末衍射仪对 TiO_2 和 TiO_2 -GO 两种修饰电极材料进行表征; 通过循环伏安法观察了柠檬黄在不同电极上的电化学反应, 并对检测条件如 pH 值、富集电位、富集时间进行了优化。实验结果表明: TiO_2 -ErGO/GCE 增大了电极的电化学活性面积, 提高了柠檬黄的电化学氧化响应; 最优的检测条件为 pH 值为 3.7、富集电位为 -0.20 V、富集时间为 180 s; 在最优的检测条件下, 采用线性扫描伏安法检测柠檬黄的线性范围为 $2.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 检测限为 $8.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ (信噪比为 3)。

关键词: TiO_2 ; 还原石墨烯; 修饰电极; 柠檬黄; 电催化

中图分类号: O657.1; O613.71

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)03-0025-09

0 引言

柠檬黄 (tartrazine) 是一种化学合成的食品添加剂即食用合成色素, 其被广泛用于饮料、糖果等食品中, 以改善食品的感官性^[1]。柠檬黄的主要成分是偶氮类化合物, 该化合物经裂解后会产生具有致癌作用的芳香胺类化合物^[2]。因此, 过量地摄入柠檬黄会危害人们的健康, 如引起过敏、哮喘、湿疹、焦虑、偏头痛, 甚至诱发癌症^[3-4]。为确保柠檬黄的使用安全, 相关机构制定了柠檬黄的使用规范, 规定了其用量、允许添加的范围等。美国食品药品监督管理局 (Food and Drug Administration, FDA) 规定了柠檬黄的每日允许摄入的最大量为 3.75 mg/kg。世界卫生组织 (World

Health Organization, WHO) 建议柠檬黄的每日允许摄入量为 0~2.5 mg/kg。然而, 柠檬黄的超标、超范围使用现象仍屡禁不止, 如“染色馒头”事件。因此, 研究快速、高灵敏度、高选择性的柠檬黄检测方法对加强食品的安全监管具有重要意义。

目前, 柠檬黄的检测方法主要有高效液相色谱法^[5]、薄层色谱法^[6]、紫外分光光度法^[7]、荧光光谱法^[8]、毛细管电泳法^[9]、电化学法^[10]等。由于电化学法具有快速响应、低成本、高选择性和高灵敏度等优点, 所以学者们对电极修饰材料进行了大量研究。M. Sakthivel 等^[11]制备了聚(3,4-乙炔二氧噻吩)复合钽铈铁修饰玻碳电极 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/@terbium hexacyanoferrate/

收稿日期: 2018-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61703152), 湖南省自然科学基金资助项目 (2016JJ4010, 2018JJ3134), 株洲市科技计划基金资助项目 (201707-201806), 衡阳师范学院省级平台开放基金资助项目 (GD16K02)

作者简介: 刘晓鹏 (1993-), 男, 广东中山人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为电化学传感器的制备,

E-mail: 401014347@qq.com

通信作者: 贺全国 (1973-), 男, 湖南常德人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事纳米生物功能材料方面的研究,

E-mail: hequanguo@126.com

glassy carbon electrode, PEDOT@TbHCF/GCE), 并将其应用于柠檬黄的检测, 检测结果表明: 由于星状 TbHCF 具有较大的比表面积, 这大幅提高了修饰电极的表面活性; 柠檬黄的线性检测浓度为 0.1~206.0 $\mu\text{mol/L}$ 。P. Sierra-Rosales 等^[12]制备了多壁碳纳米管修饰玻碳电极 (multi-walled carbon nanotube/glassy carbon electrode, MWCNT/GCE), 并将其应用于软饮中柠檬黄、酸性红和日落黄的检测, 检测结果表明: 在 MWCNT 中添加分散剂 1,3-二噁烷可减少 MWCNT 的团聚; MWCNT/GCE 对柠檬黄的灵敏度达到 3.5 $\mu\text{A}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$, 检测限为 0.22 $\mu\text{mol/L}$; 酸性红、日落黄的检测限分别为 0.12, 0.11 $\mu\text{mol/L}$ 。Deng K. Q. 等^[13]制备了纳米金-石墨烯复合材料修饰玻碳电极, 并将其应用于软饮中柠檬黄和日落黄的检测, 得到柠檬黄和日落黄的检测限分别为 0.086, 0.024 $\mu\text{mol/L}$ 。

石墨烯具有优异的导电性能、高的比表面积和快速的异相电子传递速率等优点, 被广泛应用于电化学储能和电化学传感器等领域^[14-18]。因此, 本课题组在前期研究中制备了金属氧化物/石墨烯复合修饰电极, 并将其用于痕量多巴胺和苋菜红的电化学检测^[19-23]。 TiO_2 是一种常见的过渡金属氧化物, 具有良好的催化活性。目前, TiO_2 作为光催化剂, 主要被应用于污水处理^[24]、还原 CO_2 ^[25]等环保领域。少数文献报道了 TiO_2 具有电催化活性, 并将其作为修饰电极材料应用于电化学传感器的制备。E. Arkan 等^[26]制备了 TiO_2 复合碳纳米纤维材料修饰电极, 检测结果表明: TiO_2 纳米颗粒降低了去甲氧基柔红霉素的氧化反应过程的过电位, 具有良好的电催化活性; 线性检测范围为 0.012~10.000 $\mu\text{mol/L}$ 。

综上所述, 本课题组拟制备 TiO_2 /还原石墨烯复合修饰电极, 并将其应用于柠檬黄的检测中, 以期为食品添加剂检测提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 柠檬黄、硫酸钛、磷酸二氢钠二水合物、十二水合磷酸氢二钠和无水乙醇均购于阿拉丁(上海)试剂有限公司; 铁氰化钾、高锰酸钾和硝酸钠购于天津市大茂化学试剂厂; 石墨粉购于国药集团化学试剂有限公司。所有溶液均用超纯水配制。

仪器: 加热磁力搅拌器, DF-101S, 上海高培玻

璃仪器有限公司; 极谱分析仪, JP-303 型, 成都仪器厂; 电化学工作站, CHI660E 型, 上海辰华仪器厂; 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), Tecnai G2 F20, 美国 FEI 公司; X 射线粉末衍射仪 (X-ray powder diffractometer, XRD), Advanced-D8 型, 德国 Bruker 公司; 带有 EMAX 能谱仪的扫描电子显微镜, Hitachi S-3000N 型, 日本日立公司。

1.2 复合修饰电极制备

1.2.1 纳米 TiO_2 制备

先将 4.899 g 硫酸钛溶解于 50 mL 水中, 机械搅拌 30 min; 再将其转移至反应釜中, 于 180 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 240 min; 然后, 将得到的产物于 12 000 r/min 下离心 10 min; 最后, 经纯水、乙醇清洗, 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥, 即得纳米 TiO_2 。

1.2.2 氧化石墨烯制备

氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 采用改进的 Hummers 方法^[27]制备。具体制备方法如下: 先将 23 mL 浓 H_2SO_4 溶液冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$ 后, 加入 0.5 g 石墨粉和 0.5 g NaNO_3 , 用机械搅拌均匀; 采用冰水浴控制温度低于 5 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌的同时缓慢加入 3 g KMnO_4 ; 升温至 35 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌 2 h, 形成糊状体; 控制温度在 50 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 慢慢加入 40 mL 超纯水; 升温至 95 $^{\circ}\text{C}$ 反应 0.5 h 后, 加入 100 mL 超纯水; 将混合溶液分几次搅拌加入到 20 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 溶液中, 得到金黄色溶液; 最后, 趁热抽滤, 先后用 150 mL 体积比为 1:10 的 HCl 溶液和 150 mL 的超纯水进行清洗, 于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥, 即得 GO。

1.2.3 TiO_2 -GO 分散液制备

将 100 mg 的 GO 分散于 100 mL 蒸馏水中, 超声分散 2 h, 离心 2 次, 除去沉淀物, 取上层清液, 得到质量浓度约为 1 mg/mL 的金黄色 GO 溶液; 再将 2 mg 的 TiO_2 纳米颗粒加入 5 mL 的 GO 溶液中, 超声分散 2 h, 即得 TiO_2 -GO 分散液。

1.2.4 TiO_2 -ErGO 复合材料修饰电极制备

将玻碳电极 ($\Phi 3\text{ mm}$) 用 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉抛光成镜面, 再将电极先后置于蒸馏水、无水乙醇、蒸馏水中各超声 1 min, 烘干待用; 用微量注射器移取 5 μL 的 TiO_2 -GO 分散液滴于玻碳电极表面, 红外灯下晾干, 即得 TiO_2 -GO/GCE 修饰电极; 将三电极体系 (TiO_2 -GO/GCE 为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极) 插入浓度

为 0.1 mol/L 、 pH 值为 6.0 的磷酸盐缓冲液 (phosphate buffered saline, PBS), 于 -1.2 V 恒电位下还原 120 s , 即得 $\text{TiO}_2\text{-ErGO}$ 复合材料修饰电极 ($\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$)。

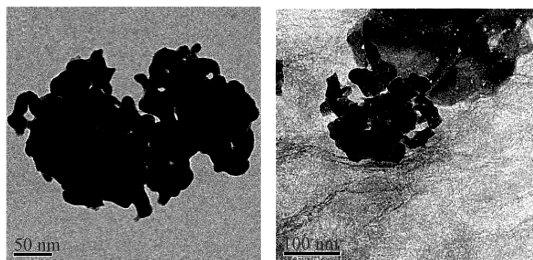
1.3 样品测定

本课题组在当地超市购买了碳酸饮料样品。将饮料超声处理 15 min 除去 CO_2 ; 取 1 mL 的样品和 5 mL 浓度为 1.0 mol/L 、 pH 值为 3.7 的 PBS 缓冲溶液, 加水稀释至 10 mL , 配成样品 1。同理, 配置 10 mL 添加了一定量柠檬黄的样品 2 和样品 3。利用 JP-303E 型极谱分析仪, 采用二阶导数线性扫描伏安法对样品中柠檬黄的含量进行检测。

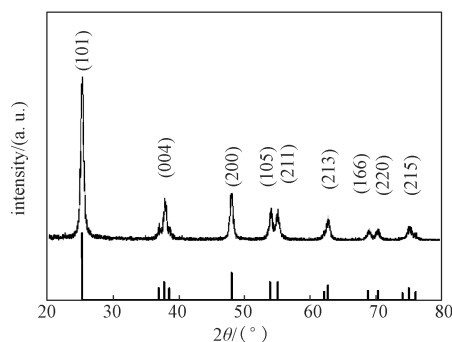
2 结果与讨论

2.1 电极修饰材料表征

TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-GO}$ 的表征如图 1 所示。由图可知: 1) TiO_2 的粒径约为 50 nm (见图 1a); 2) $\text{TiO}_2\text{-GO}$ 的粒径约为 100 nm , GO 覆盖在纳米 TiO_2 粒子表面 (见图 1b), 这说明 GO 与纳米 TiO_2 粒子结合较好; 3) 纳米 TiO_2 与锐钛矿晶型的 TiO_2 标准衍射卡 (JSPDS 21-1272) 的特征衍射峰吻合, 这表明成功制备了锐钛矿型的 TiO_2 纳米材料。



a) TiO_2 的 TEM 图谱 b) $\text{TiO}_2\text{-GO}$ 的 TEM 图谱



c) 纳米 TiO_2 的 XRD 谱图

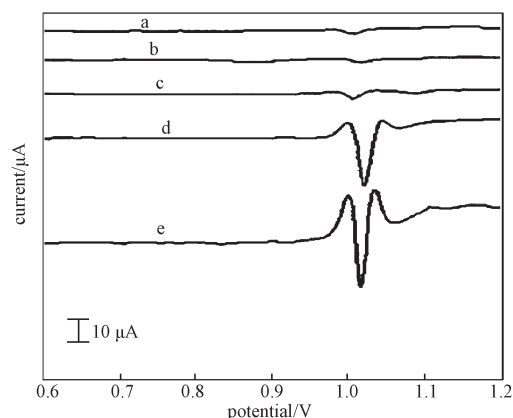
图 1 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-GO}$ 的表征图

Fig. 1 Morphology characterization of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-GO}$

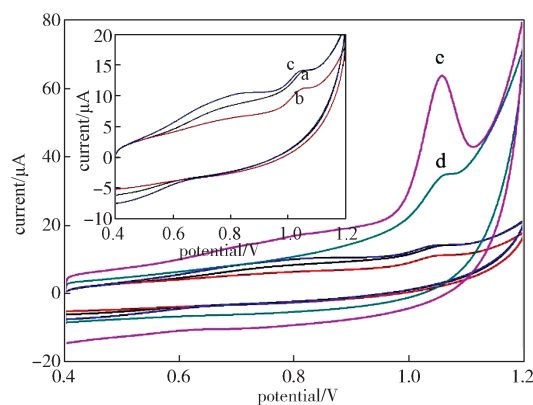
2.2 柠檬黄在不同电极上的电化学行为

本课题组分析了浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的柠檬黄在 5 种不同电极 (GCE、GO/GCE、 $\text{TiO}_2\text{-GO/GCE}$ 、 ErGO/GCE 、 $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$) 上的电化学行为。其中 ErGO/GCE 修饰电极是通过 GO/GCE 修饰电极电还原制得。

采用二阶导数线性扫描伏安法观察柠檬黄在不同修饰电极的电化学行为, 测试结果如图 2a 所示。柠檬黄在不同修饰电极上的循环伏安图如图 2b 所示。



a) 二阶导数线性扫描伏安图



b) 循环伏安图

a: GCE; b: GO/GCE; c: $\text{TiO}_2\text{-GO/GCE}$;
d: ErGO/GCE ; e: $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$

图 2 浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的柠檬黄溶液在不同电极上的电化图

Fig. 2 Voltammetric determination of $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ tartrazine at different electrodes

由图 2a 可知:

1) 在 GCE 电极上, 柠檬黄于 1000 mV 处出现一个较矮、较宽的氧化峰, 氧化峰电流为 1.594 A ;

2) 在 GO/GCE 修饰电极上, 柠檬黄的氧化峰电流为 1.006 A , 这主要是因为 GO 的导电性能较差;

3) 在 $\text{TiO}_2\text{-GO/GCE}$ 修饰电极上, 柠檬黄于

1 004 mV 处出现一个较弱的氧化峰, 氧化峰电流为 1.987 A, 这可能是由于合成的介孔结构的 TiO_2 具有良好的电催化活性, 而且其具有较大的比表面积, 有利于柠檬黄在电极表面的富集;

4) 在 ErGO/GCE 修饰电极上, 柠檬黄于 1 036 mV 处出现一个氧化峰, 氧化峰电流明显增大至 20.10 A, 这是因为还原石墨烯具有较大的比表面积, 有利于柠檬黄在电极表面的富集, 同时还原石墨烯提高了电子传递速率;

5) 在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO}/\text{GCE}$ 修饰电极上, 氧化峰电流可达 26.98 A, 约为 GCE 电极上氧化峰电流的 17 倍, 这说明 GO 和 TiO_2 对柠檬黄的电化学氧化呈现良好的协同增敏作用, 使该修饰电极能灵敏地检测柠檬黄的含量。

由图 2b 可知:

1) 柠檬黄只出现氧化峰, 反扫时无还原峰出现, 这表明柠檬黄的电化学氧化为不可逆的电极过程;

2) 柠檬黄在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO}/\text{GCE}$ 修饰电极上的氧化峰电流最大, 这表明 TiO_2 与 GO 的协同作用增强了柠檬黄的电化学响应;

3) 柠檬黄在不同电极上的氧化峰电流的大小顺序与通过二阶导数线性伏安扫描法得到的结果一致。

2.3 检测条件优化

利用 $\text{TiO}_2\text{-ErGO}/\text{GCE}$ 修饰电极检测浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的柠檬黄溶液时, 不同检测条件(pH 值、富集电位、富集时间)会对其氧化峰电流造成不同影响。因此, 本课题组对检测条件进行了优化。

2.3.1 pH 值优化

不同 pH 值下, 柠檬黄在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO}/\text{GCE}$ 修饰电极上的检测效果如图 3 所示。

由 pH 值对柠檬黄在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO}/\text{GCE}$ 修饰电极上的氧化峰电流的影响图可以看出: 随着 pH 值的增大, 氧化峰电流呈现先增大后减小的趋势; 当 pH 值为 3.7 时, 氧化峰电流达到最大值。故检测条件中 pH 值选择 3.7。

由 pH 值与氧化峰电位的关系图可知: 柠檬黄的氧化峰电位 (E_{pa}) 随着 pH 值的增大向负电位方向移动, 且氧化峰电位与 pH 值成良好的线性关系, 这表明质子参与柠檬黄的电化学反应过程。

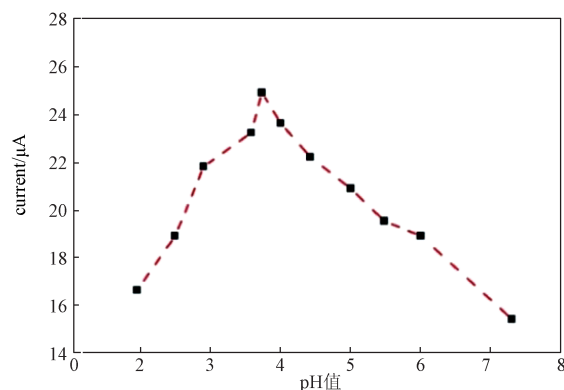
氧化峰电位与 pH 值的线性方程为:

$$E_{\text{pa}} = -0.056 0 \text{ pH} + 1.024, R^2 = 0.999. \quad (1)$$

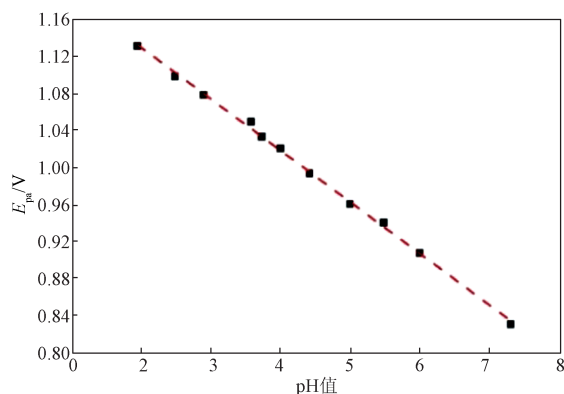
式中: pH 为 pH 值;

R^2 为拟合优度。

式 (1) 中, 斜率与理论值 $-0.059 0$ 接近, 这说明柠檬黄的氧化反应是等电子等质子过程^[21]。



a) pH 值与氧化峰电流关系图



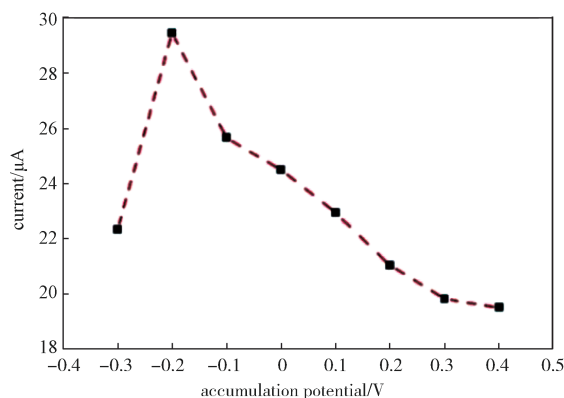
b) pH 值与氧化峰电位关系图

图 3 不同 pH 值下柠檬黄在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO}/\text{GCE}$ 修饰电极上的检测效果图

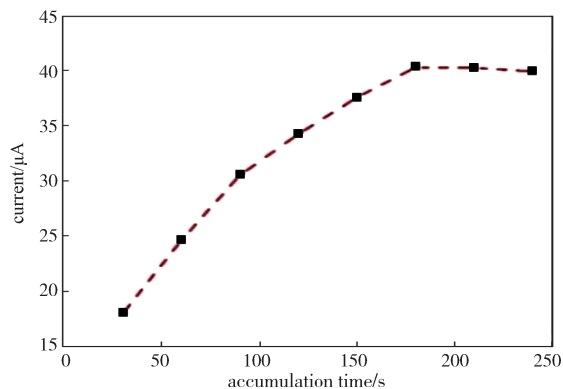
Fig. 3 Detection result of tartrazine at $\text{TiO}_2\text{-ErGO}/\text{GCE}$ with different PH

2.3.2 富集电位和富集时间优化

富集电位和富集时间对柠檬黄在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO}/\text{GCE}$ 修饰电极上的氧化峰电流的影响如图 4 所示。



a) 富集电位与氧化峰电流的关系图



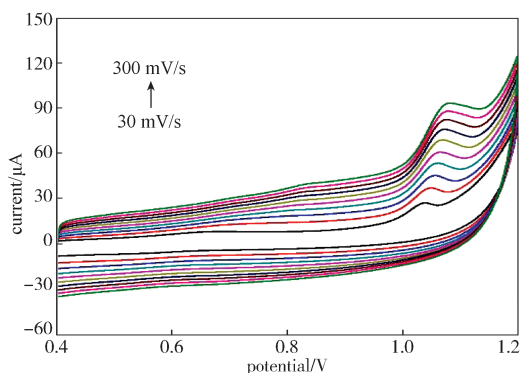
b) 富集时间与氧化峰电流的关系图

图4 富集电位和富集时间对柠檬黄在 TiO_2 -ErGO/GCE 修饰电极上氧化峰电流的影响Fig. 4 Effects of accumulation potential and accumulation time on the oxidation peak currents of tartrazine at TiO_2 -ErGO/GCE

由图4可知:随着富集电位变正,氧化峰电流呈先增大后减小的趋势,当富集电位超过 -0.2 V 后,氧化峰电流随富集电位的增大而减小,因此,富集电位优选 -0.2 V ;随着富集时间的延长,氧化峰电流先增大后逐渐平稳,当富集时间大于 180 s 后,氧化峰电流基本保持稳定,这说明柠檬黄在 TiO_2 -ErGO/GCE 修饰电极的表面富集达到饱和,因此,最佳富集时间为 180 s 。

2.3.3 扫描速率选择与电化学氧化反应机理探讨

图5是在 pH 值为 3.7 、浓度为 0.1 mol/L 的 PBS 缓冲溶液中,以不同扫描速率 ($30\sim 300\text{ mV/s}$) 得到的浓度为 $1\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的柠檬黄溶液在 TiO_2 -ErGO/GCE 修饰电极上的循环伏安图。

图5 不同扫描速率下柠檬黄在 TiO_2 -ErGO/GCE 修饰电极上的循环伏安图Fig. 5 Cyclic voltammograms of tartrazine at TiO_2 -ErGO/GCE with different scan rates

由图5可知,随扫描速率增加, TiO_2 -ErGO/GCE 修饰电极上的氧化峰电流和背景电流明显增大。为了

提高修饰电极的信噪比和降低背景电流,实验时扫描速率选择为 100 mV/s 。

氧化峰电流(i_{pa})与扫描速率(v)、氧化峰电位(E_{pa})与扫描速率对数($\ln v$)的关系如图6所示。

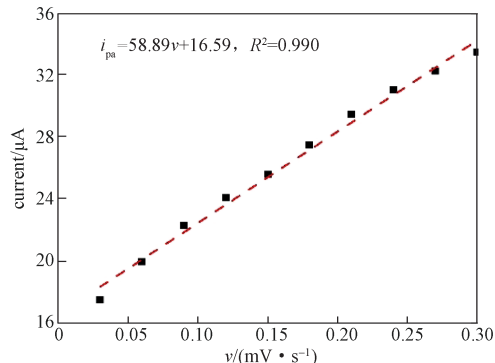
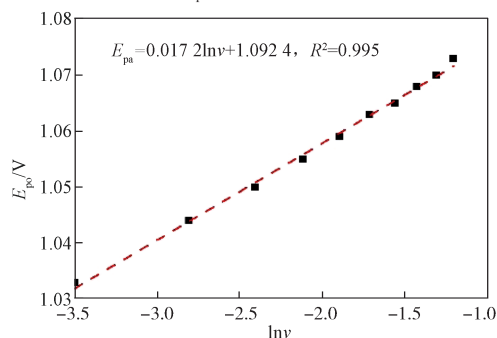
a) i_{pa} 与 v 的关系图b) E_{pa} 与 $\ln v$ 的关系图

图6 氧化峰电流与扫描速率、氧化峰电位与扫描速率对数的关系图

Fig. 6 Relationship between oxidation peak current and scan rate and relationship between peak potential and Napierian logarithm of scan rate

由图6a可知,氧化峰电流与扫描速率在 $30\sim 300\text{ mV/s}$ 之间具有良好的线性关系。其线性方程为:

$$i_{\text{pa}} = 58.89v + 16.59, R^2 = 0.990. \quad (2)$$

这说明柠檬黄在 TiO_2 -ErGO/GCE 修饰电极上的电化学氧化过程受吸附控制。

由图6b可知,氧化峰电位与扫描速率的对数也具有线性关系。其线性方程为:

$$E_{\text{pa}} = 0.0172 \ln v + 1.0924, R^2 = 0.995. \quad (3)$$

由于柠檬黄在 TiO_2 -ErGO/GCE 修饰电极上的电化学反应为完全不可逆的吸附控制过程,故氧化峰电位与扫描速率的对数应服从以下关系^[28]:

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} \right] = K + \frac{RT}{2\alpha n F} \ln v. \quad (4)$$

式中： E^0 为形式电势；

R 为摩尔气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ；

T 为开尔文温度；

α 为电荷转移系数；

n 为电子转移数；

F 为法拉第常数， 96480 C/mol ；

D 为扩散系数；

k^0 为标准异相电子传递速率常数。

根据线性方程 (3)，可得 $an=0.67$ 。对于一个完全不可逆的电极过程，通常 α 为 0.5，因此 $n \approx 1$ 。结合 2.3.1 节中得到的结论，可以得知柠檬黄在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$ 修饰电极上的氧化反应存在一个电子转移和一个质子转移，这与文献 [29] 中的报道相吻合。柠檬黄在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$ 修饰电极上的电氧化反应机理如图 7 所示。

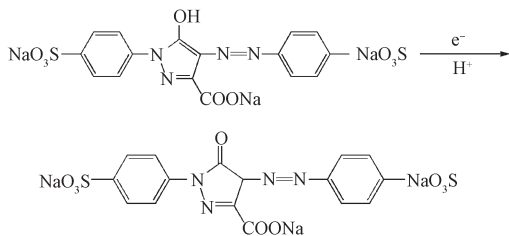


图 7 柠檬黄的电氧化反应机理图

Fig. 7 The mechanism for the electrochemical oxidation processes of tartrazine

2.4 线性范围与检测限测定

在最佳的检测条件下，得到不同浓度 ($2.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的柠檬黄溶液在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$ 修饰电极上的二阶导数线性扫描伏安图如图 8 所示。

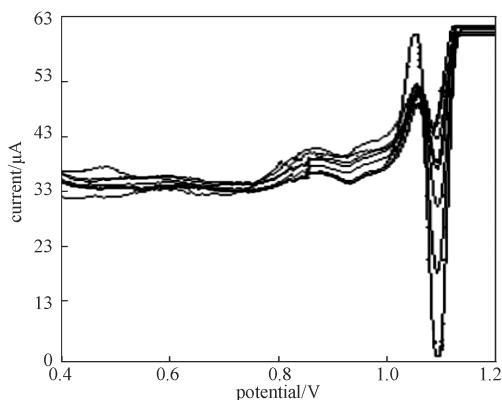


图 8 不同浓度的柠檬黄溶液在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$ 修饰电极上二阶导数线性扫描伏安图

Fig. 8 Second-order derivative linear scan voltammograms of different concentrations of tartrazine at $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$

由图 8 可知，氧化峰电流随着柠檬黄溶液的浓度的增大而增大。

柠檬黄溶液的浓度与其氧化峰电流的关系如图 9 所示。

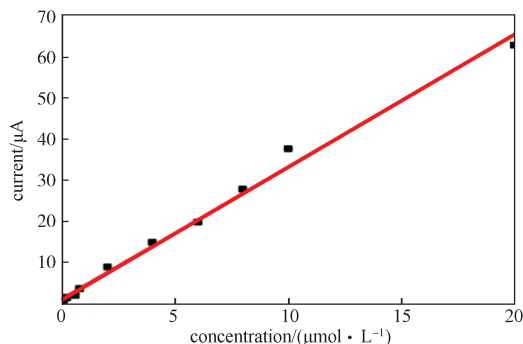


图 9 柠檬黄溶液的浓度与氧化峰电流的关系图

Fig. 9 Linear relationship between oxidation peak current and different concentrations of tartrazine

由图 9 可知，柠檬黄的氧化峰电流与其浓度成良好的线性关系。其线性方程为：

$$i_{pa} = 3.213c + 1.222, R^2 = 0.992. \quad (5)$$

式中 c 为柠檬黄溶液的浓度。可得检测限为 $8.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ (信噪比为 3)。

2.5 样品检测

最佳检测条件下，本课题组利用 $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$ 修饰电极对 3 组样品的柠檬黄进行了检测。在样品 1 中分别加入 2, 4 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬黄标准溶液，记为样品 2 和样品 3。测试结果如表 1 所示。由表可知：从样品 1 中检测的柠檬黄浓度为 0.20 $\mu\text{mol/L}$ ；样品 2, 3 的回收率分别为 106.5%, 112.0%，这说明检测结果的可信度较高。

表 1 饮料样品中柠檬黄测定结果

Table 1 The results of determination of tartrazine in soft drink

样品编号	加标浓度 / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定总量 / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 / %	相对标准偏差 / %
1		0.20		2.32
2	2	2.24	112.0	1.05
3	4	4.26	106.5	1.50

3 结语

本文制备了 $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$ 电极，分析了柠檬黄在不同电极上的电化学行为。试验结果表明：在浓度为 0.1 mol/L 、pH 值为 3.7 的 PBS 缓冲溶液中，柠檬黄在 $\text{TiO}_2\text{-ErGO/GCE}$ 修饰电极上的氧化峰电流为 26.98

μA , 其氧化峰电流约为裸玻碳电极的 17 倍, 这说明 TiO_2 -ErGO 复合材料对柠檬黄具有明显的增敏作用; 利用二阶导数线性扫描伏安法进行柠檬黄定量分析检测, 线性范围为 $2.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 检测限为 $8.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ (信噪比为 3)。本文制备的修饰电极性能稳定、抗干扰能力强, 可用于饮料中柠檬黄检测。

参考文献:

- [1] IAMAS N E, GARRIDO M, DI NEZIO M S, et al. Second Order Advantage in the Determination of Amaranth, Sunset Yellow FCF and Tartrazine by UV-Vis and Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 655(1/2): 38-42.
- [2] NEVADO J J B, FLORES J R, LLERENA M J V. Adsorptive Stripping Voltammetry of Tartrazine At the Hanging Mercury Drop Electrode in Soft Drinks[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 357(7): 989-994.
- [3] VIDOTTI E C, COSTA W F, OLIVEIRA C C. Development of a Green Chromatographic Method for Determination of Colorants in Food Samples[J]. *Talanta*, 2006, 68(3): 516-521.
- [4] MAJIDI M R, POURNAGHI-AZAR M H, BAJ R F B, et al. Formation of Graphene Nanoplatelet-Like Structures on Carbon-Ceramic Electrode Surface: Application for Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Some Food Samples[J]. *Ionics*, 2015, 21(3): 1-13.
- [5] MA M, LUO X, CHEN B, et al. Simultaneous Determination of Water-Soluble and Fat-Soluble Synthetic Colorants in Foodstuff by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection-Electrospray Mass Spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1103(1): 170-176.
- [6] 夏立娅, 韩媛媛, 匡林鹤, 等. 薄层色谱扫描法同时检测豆制品中碱性橙、皂黄、柠檬黄和日落黄以及辣椒粉中酸性橙 II、丽春红 2R 和罗丹明 B[J]. *分析试验室*, 2010, 29(6): 15-18.
- XIA Liya, HAN Yuanyuan, KUANG Linhe, et al. Simultaneous Determination of Basic Orange2, Metanil Yellow, Tartrazine, Sunset Yellow in Bean-Product and Acid Orange II, Ponceau 2R, Rhodamine B in Chili Powder by Thin-Layer Chromatographic Scanning[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(6): 15-18.
- [7] 郭群, 杜艳红, 张李文, 等. 紫外分光光度法测定合成色素日落黄和柠檬黄[J]. *农技服务*, 2016, 33(14): 18-19.
- GUO Qun, DU Yanhong, ZHANG Liwen, et al. Ultraviolet Spectrophotometry for Measurements of Sunset Yellow and Tartrazine[J]. *Agricultural Technology Service*, 2016, 33(14): 18-19.
- [8] PAN X R, QIN P F, LIU R T, et al. Characterizing the Interaction Between Tartrazine and Two Serum Albumins by a Hybrid Spectroscopic Approach[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2011, 59(12): 6650-6656.
- [9] JAGER A V, TONIN F G, TAVARES M F. Optimizing the Separation of Food Dyes by Capillary Electrophoresis[J]. *Journal of Separation Science*, 2005, 28(9/10): 957-967.
- [10] WANG M L, GAO Y Q, SUN Q, et al. Sensitively Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Foods Based on Polypyrrole Modified Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(14): B297-B304.
- [11] M SAKTHIVEL, SIVAKUMAR M, CHEN S M, et al. Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) on Terbium Hexacyanoferrate for Sensitive Determination of Tartrazine[J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2018, 256: 195-203.
- [12] SIERRA-ROSALES P, TOLEDO-NEIRA C, SQUELLA J A. Electrochemical Determination of Food Colorants in Soft Drinks Using MWCNT-Modified GCEs[J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 1257-1264.
- [13] DENG K Q, LI C X, LI X F, et al. Simultaneous Detection of Sunset Yellow and Tartrazine Using the Nanohybrid of Gold Nanorods Decorated Graphene Oxide[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 780: 296-302.
- [14] RACCICHINI R, VARZI A, PASSERINI S, et al. The

- Role of Graphene for Electrochemical Energy Storage[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 271-279.
- [15] 雷颖, 杨蓉, 王黎晴, 等. 石墨烯的功能化及其在储能材料领域中的应用[J]. *化学通报*, 2017, 80(9): 802-808.
- LEI Ying, YANG Rong, WANG Liqing, et al. The Functionalization of Graphene and Their Applications in the Field of Energy Storage Materials[J]. *Chemistry*, 2017, 80(9): 802-808.
- [16] 许振宁, 王默, 殷焕顺, 等. 基于氮掺杂石墨烯传感器检测双酚 A[J]. *化学传感器*, 2012, 32(4): 21-27.
- XU Zhenning, WANG Mo, YIN Huanshun, et al. Detection of Bisphenol A Based on Nitrogen-Doped Grapheme Sensor[J]. *Chemical Sensors*, 2012, 32(4): 21-27.
- [17] PATTAR V P, NANDIBEWOOR S T. Selective and Sensitive Electro Chemical Determination of D-Cycloserine Using Graphene Paste Sensor and Its Application Studies[J]. *Analytical Chemistry Letters*, 2016, 6(5): 478-491.
- [18] 贺钰, 蔡华飞. 石墨烯及石墨烯基复合柔性透明电极的研制[J]. *包装学报*, 2016, 8(1): 14-19.
- HE Yu, CAI Huafei. Synthesis of Graphene and Graphene-Based Flexible Transparent Electrode[J]. *Packaging Journal*, 2016, 8(1): 14-19.
- [19] HE Q G, LIU J, LIU X P, et al. Preparation of CuO-Reduced Graphene Nanocomposite Modified Electrodes Towards Ultrasensitive Dopamine Detection[J]. *Sensors*, 2018, 18(1): 199.
- [20] 贺全国, 梁静, 李广利, 等. 基于 MnO_2 纳米线-还原石墨烯复合修饰电极的多巴胺电化学检测[J]. *分析化学*, 2018, 46(3): 438-445.
- HE Quanguo, LIANG Jing, LI Guangli, et al. Electrochemical Detection of Dopamine Based on MnO_2 Nanowires/Reduced Graphene Oxide Composites Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(3): 438-445.
- [21] 贺全国, 梁静, 李广利, 等. 纳米 Fe_3O_4 -还原石墨烯复合材料修饰电极的制备及电化学检测多巴胺[J]. *复合材料学报*, 2017: 1-9. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20171208.002.
- HE Quanguo, LIANG Jing, LI Guangli, et al. Fabrication of Nano Fe_3O_4 -Reduced Graphene Oxide Composite Modified Electrode and Its Application for the Determination of Dopamine[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017: 1-9. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20171208.002.
- [22] 贺全国, 刘晓鹏, 邓培红, 等. MnO_2 纳米棒-还原石墨烯复合修饰玻碳电极用于苋菜红的检测[J]. *复合材料学报*, 2018: 1-9. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20180329.003.
- HE Quanguo, LIU Xiaopeng, DENG Peihong, et al. Preparation of MnO_2 Nanorods-Reduced Graphene Composite Modified Electrodes and Application in Detection of Amaranth[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018: 1-9. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20180329.003.
- [23] HE Q G, LIU J, LIU X P, et al. Fabrication of Amine-Modified Magnetite-Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode for Sensitive Dopamine Determination[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8: 194.
- [24] LEE A, LIBERA J A, WALDMAN R Z, et al. Conformal Nitrogen-Doped TiO_2 Photocatalytic Coatings for Sunlight. Activated Membranes[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2017, 1(1/2): 201600041.
- [25] TOSTÓN S, CAMARILLO R, MARTÍNEZ F, 等. 超临界合成 Pt 修饰的 TiO_2 用于光催化 CO_2 还原制备太阳能燃料[J]. *催化学报*, 2017, 38(4): 636-650.
- TOSTÓN S, CAMARILLO R, MARTÍNEZ F, et al. Supercritical Synthesis of Platinum-Modified Titanium Dioxide for Solar Fuel Production from Carbon Dioxide[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(4): 636-650.
- [26] ARKAN E, PAIMARD G, MORADI K. A Novel Electrochemical Sensor Based on Electrospun TiO_2 Nanoparticles/Carbon Nanofibers for Determination of Idarubicin in Biological Samples[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 801: 480-487.
- [27] HUMMERS JR W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [28] BARD A J, FAULKNER L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition[M]. Wiley, 1980.

[29] WANG Z F, ZHANG H, WANG Z P, et al. Trace Analysis of Ponceau 4R in Soft Drinks Using Differential Pulse Stripping Voltammetry at SWCNTs Composite

Electrodes Based on PEDOT: PSS Derivatives[J]. Food Chemistry, 2015, 180: 186–193.

Detection of Tartrazine Based on TiO₂/Electrochemically Reduced Graphene Composites Modified Electrode

LIU Xiaopeng¹, DING Ziyu¹, HE Quanguo¹, LI Guangli¹, LIU Jun¹, DENG Peihong²

(1. College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang Hunan 421008, China)

Abstract: TiO₂/electrochemically reduced graphene composite modified glassy carbon electrode (TiO₂-ErGO/GCE) for the purpose of sensitive detection of Tartrazine was prepared by dropping-casting followed by an electrochemical reduction method. The prepared material was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Cyclic voltammetry and second-order derivative linear scan voltammetry were performed for analyzing the electrochemical sensing of tartrazine on different electrodes. The determination conditions (including pH value, accumulation potential as well as time) were optimized systematically. The results showed that the TiO₂-ErGO composites increased the electrochemical active area and enhanced the electrochemical responses of tartrazine significantly. The optimal pH was 3.7. The optimal accumulation potential and time were -0.2 V and 180 s respectively. Under the optimum detection conditions, the peak current was found to be linear with tartrazine concentration in the range of $2.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L with a lower detection limit of 8.0×10^{-9} mol/L (S/N:3). The proposed TiO₂-ErGO/GCEs have been successfully applied in the detection of tartrazine in soft drink samples with satisfactory results.

Keywords: TiO₂; reduced graphene oxide; modified electrode; tartrazine; electrocatalysis