

文章编号:2095-0411(2017)02-0052-07

十二烷基苯磺酸钠/碳球修饰电极检测食品中的 罗丹明 B

陈智栋^{1,2}, 张 留¹, 张莉梅¹

(1.常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164;2.常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:提出了一种测定罗丹明 B 的新方法。采用水热法制备粒径均匀的碳球(CSs),将 CSs 和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)复合修饰玻碳电极(GCE)作为工作电极,采用方波溶出伏安法测定食品中的罗丹明 B 的含量,并优化了实验条件。结果表明,罗丹明 B 的氧化峰电流(i)与其浓度(c)在 $0.01\sim 1.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\sim 20.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 内具有良好的线性关系,线性方程分别为 $i=0.80c$ 和 $i=0.24c+0.71$ ($i:\mu\text{A},c:\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),线性相关系数分别为 0.999 和 0.994,最低检出限为 $6.0\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用于辣椒粉中罗丹明 B 的测定,结果与高效液相色谱法(HPLC)检测结果一致,该方法经济、灵敏、高效,用于实际样品检测结果满意。

关键词:碳球;十二烷基苯磺酸钠;方波溶出伏安法;罗丹明 B

中图分类号:TQ 31

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.02.010

Detection of Rhodamine B in Food by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate/ Carbon Spheres Modified Electrode

CHEN Zhidong^{1,2}, ZHANG Liu¹, ZHANG Limei¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A new method for determination of Rhodamine B in food has been developed. The content of Rhodamine B was determined by square wave stripping voltammetry using surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and carbon spheres (CSs) modified glassy carbon electrode as working electrode. The carbon spheres were synthesized by a hydrothermal approach. Under the optimal conditions, the peak currents were well-proportioned to the concentration of Rhodamine B in the range of $0.01\sim 1.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1.0\sim 20.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the linear equations were $i=0.80c$ and $i=0.24c+0.71$ ($i:\mu\text{A},c:\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), the linear correlation coefficients were 0.999 and 0.994, and the lowest detection limit was $6.0\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$. The proposed method was applied to detect the chili powder which was in a good agreement with the test values of high performance liquid chromatography (HPLC). The method is proved to be economic, sensitive and efficient for the test of practical samples with satisfied results.

Key words: carbon spheres; sodium dodecyl benzene sulfonate; square wave stripping voltammetry; Rhodamine B

收稿日期:2016-04-07。

基金项目:常州市科技支撑(社会发展)项目资助(CE20145052)。

作者简介:陈智栋(1964—),男,四川成都人,研究员,主要从事应用电化学研究。

许多天然食品本身具有一定的颜色,这些颜色是食品的重要感官指标,能够有效增进人的食欲,提高其商品价值。但是,天然食品在加工保存过程中容易退色或变色,为了改善加工食品的色泽,方便食品的储存和加工,一般在加工食品时添加食用色素^[1-2]加以改善,色素的使用原则必须符合《食品添加剂使用卫生标准》GB 2760 及历年增补的规定。而近几年频发的食品安全问题,如“红心鸭蛋”事件,“毒火锅”事件等将矛头指向违禁色素^[3]。这些违禁色素都存在一定的毒性,会导致一些很严重的后果,如致癌变、致畸形^[4-5]等等。它的种类一般有金黄粉、苏丹红 I^[6]、罗丹明 B^[7]等。

2005 年“苏丹红事件”后,加强了对苏丹红的打击力度,不法商贩便开始违规使用苏丹红的“近亲”-罗丹明 B 企图逃避法律的追究。罗丹明 B(结构如图 1)色泽鲜艳,具有良好的脂溶性,被违规用作辣椒粉、辣椒油、火锅底料等的染色剂。经研究表明,它会刺激皮肤和呼吸道,被认为是有毒的致癌的化学物质。因此,必须加强食品中罗丹明 B 的监测。

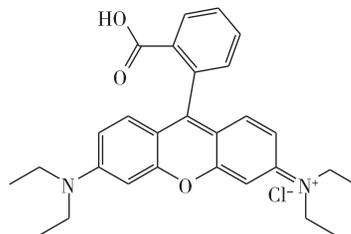


图 1 罗丹明 B 的结构示意图

目前,国内外检测色素的技术主要有质谱法^[8]、荧光法^[9]以及紫外可见光谱法^[10]等。这类方法检测精度虽高,但样品前处理复杂,仪器昂贵,需要专业的操作人员,且耗时较长。与这类传统方法相比,电化学方法简单快捷、灵敏度高、选择性好,如膨胀石墨糊电极成功用于饮料中的日落黄、亮蓝和苋菜红等的测定^[11-14];离子液体修饰膨胀石墨糊电极可同时检测饮料中的胭脂红、柠檬黄^[15];电化学法也可用于违禁色素的检测^[16],其中罗丹明 B 的电化学分析法大都以玻碳电极为基体再进行表面修饰所得,表面修饰剂有:纳米铜包裹碳球的核壳结构材料^[17]和 β -环糊精/金纳米粒子功能化碳空心球复合材料^[18],但这些电极修饰材料的制备步骤繁琐,选择性欠佳,在实际应用到实际样品的检测时,实际样品中所含的一些食用色素(诱惑红、胭脂红等)会对其产生干扰。

表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)可以明显提高待测物质的电化学信号,改善修饰电极的灵敏度和选择性,表面活性剂修饰电极的结构与生物细胞中的类脂双层结构相似。它被广泛应用于电极修饰中,刘忠勇^[19]等将其用于玻碳电极修饰剂同时测定多巴胺和对乙酰氨基酚;夏新泉^[20]等研究了镉离子在 PVC-十二烷基苯磺酸钠碳糊修饰电极上的电化学行为。它含有亲水基团和亲油基团,能够很好地固定在电极表面,而且在一定的 pH 条件下,由于 SDBS 和罗丹明 B 可形成强烈的静电吸附作用,可快速从溶液中选择性富集罗丹明 B;通过水热法制备的碳球粒径均匀、比表面积大、吸附性能佳,将其与 SDBS 复合既可以增强电极对罗丹明 B 的吸附性又可以增强电极的选择性,将此复合物修饰于玻碳电极表面,通过方波溶出伏安法实现辣椒粉中罗丹明 B 的测定,结果表明该方法灵敏、高效、可靠。

1 实验

1.1 实验仪器

CHI440C 型电化学工作站:上海辰华仪器公司;FA1604N 型电子天平:上海精密科学仪器有限公司;KQ-100B 超声清洗器:昆山市超声仪器有限公司;DHS-2C 型精密数显酸度计:上海康宁电光技术有限公司;DHG-9076 型干燥箱:上海精宏实验设备有限公司。

1.2 实验试剂

所有化学试剂均为分析纯试剂。罗丹明 B 购买于阿拉丁试剂有限公司;十二烷基苯磺酸钠、铁氰化钾、亚铁氰化钾、磷酸、葡萄糖来自国药集团化学试剂有限公司;醋酸、硼酸来自上海润捷化学试剂有限公司;氢氧化钠来自永丰化学试剂厂;所有溶液均用去离子水配制。

1.3 实验方法

1.3.1 碳球的制备

采用水热合成法制备碳球,将 60mL $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖水溶液加入到 80mL 的高压反应釜中,置于真空干燥箱中,设置 180°C 反应 6h 后取出,冷却至室温,并离心分离,所得固体分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次后放入真空干燥箱, 60°C 干燥 8h,得到碳球(CSs)。

1.3.2 修饰电极的制备

准确称取 3.0mg 碳球于 1.0mL $0.1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十二烷基苯磺酸钠的水溶液中,超声 1h,得到含碳球质量浓度为 $3.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的十二烷基苯磺酸钠/碳球(SDBS/CSs)修饰液。用同样的方法分别制备含 CSs 为 1.0 、 2.0 、 $4.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 SDBS/CSs 修饰液。称取 3.0mg CSs 于 1.0mL 去离子水中,超声 1h,得到 CSs 为 $3.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的修饰液。将电极修饰液采用滴涂法修饰于玻碳电极(直径 3mm)表面,得到实验所用的工作电极。

1.3.3 电化学实验过程

采用三电极体系,以 SDBS/CSs/GCE 为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。富集过程是工作电极 SDBS/CSs/GCE 置于 $20.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.0$ 的 BR 缓冲溶液中,不施加电位搅拌富集 500s,停止搅拌后静置 30s 后,利用方波伏安法检测。除文中特别交代, $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BR 缓冲溶液作为支持电解质。实验技术主要为方波溶出伏安法,电化学窗口从 0.4V 扫描到 1.2V ,电位增量为 1mV ,脉冲振幅为 25mV ,频率为 15Hz 。

2 结果与讨论

2.1 CSs 纳米材料的扫描电镜图

图 2 为 CSs 不同放大倍数的扫描电镜图。从图中可以发现 CSs 呈球状分布,直径约 600nm ,大小一致,分散均匀。

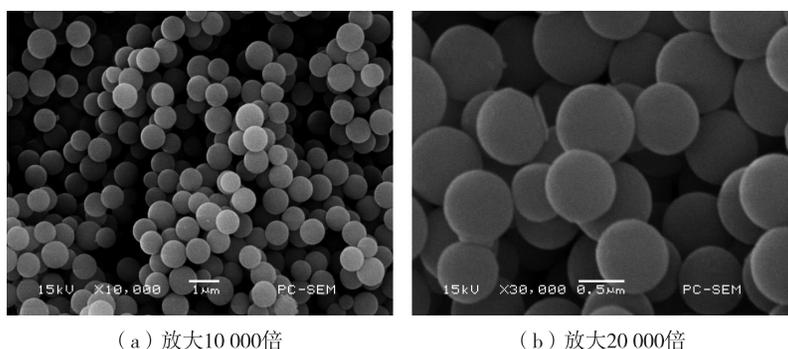


图 2 CSs 的扫描电镜图

2.2 修饰电极的电化学表征

图 3 为 GCE、CSs/GCE、SDBS/CSs/GCE 电极(分别用曲线 a, b, c 表示)在含 $20.0\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BR 溶液中的方波溶出伏安曲线(实验条件:电位增量为 1mV ,脉冲振幅为 25mV ,频率为 15Hz)。从图中可以看出,未修饰的 GCE 电极对罗丹明 B 的响应电流最小,表明 GCE(a)对罗丹明 B 电催化氧化性能较差;CSs/GCE(b)和 SDBS/CSs/GCE(c)上罗丹明 B 的氧化峰电流增大,且 SDBS/CSs/GCE(c)上的氧化峰电流明显大于 CSs/GCE(b),这可能是由于 SDBS 为阴离子表面活性剂,与罗丹明 B 可形成静电吸附作用,同时具有大比表面积碳球的修饰进一步加强了对罗丹明 B 的吸附效果。由文献[18]可知,罗丹明 B 电化学氧化发生在链接苯环的碳氮双键($\text{C}=\text{N}$)。

2.3 检测条件的考察

考察了 CSs 质量浓度对电极性能的影响。如图 4(a)所示,当 CSs 质量浓度增加到 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,修饰电极的响应电流值最大,继续增大 CSs 使罗丹明 B 的响应电流减小,可能是由于 CSs 在电极表面堆积,增加了电极表面电阻,因此选择 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 CSs 制备 SDBS/CSs 修饰液。SDBS 质量浓度对罗丹明 B 的氧化峰电流也存在一定的影响,通过观察图 4(b)可知,随着 SDBS 质量浓度的增加罗丹明 B 的氧化峰电流逐渐增加,当质量浓度增加到 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,罗丹明 B 的氧化峰电流达到最大值,继续增加时,罗丹明 B 的氧化峰电流开始下降。这可能是由于 SDBS 本身不导电的原因,随着 SDBS 含量的增加,电极的电阻增大。因此在接下来的实验中采用 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 作为 SDBS 的最佳质量浓度。修饰液滴涂的体积也是影响电极性能的一个重要参量。如图 4(c)所示,当修饰量为 $3.0 \mu\text{L}$ 时响应电流达到最大值。电极的富集效率与富集时间有很大的影响。如图 4(d)所示,当富集时间从 3min 延长至 5min 时,氧化峰电流显著增加,当富集时间继续增加时,氧化峰电流增加缓慢。为获得较高的灵敏度的同时尽量缩短分析时间,测定时富集时间控制在 5min。

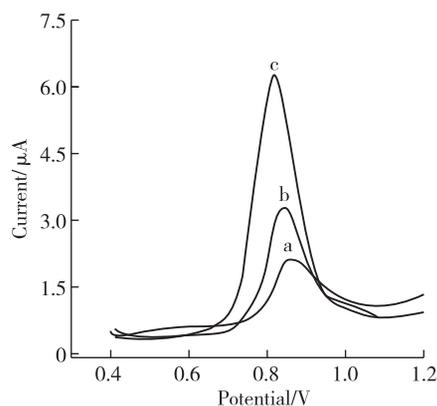


图 3 GCE 与修饰电极的方波溶出伏安曲线

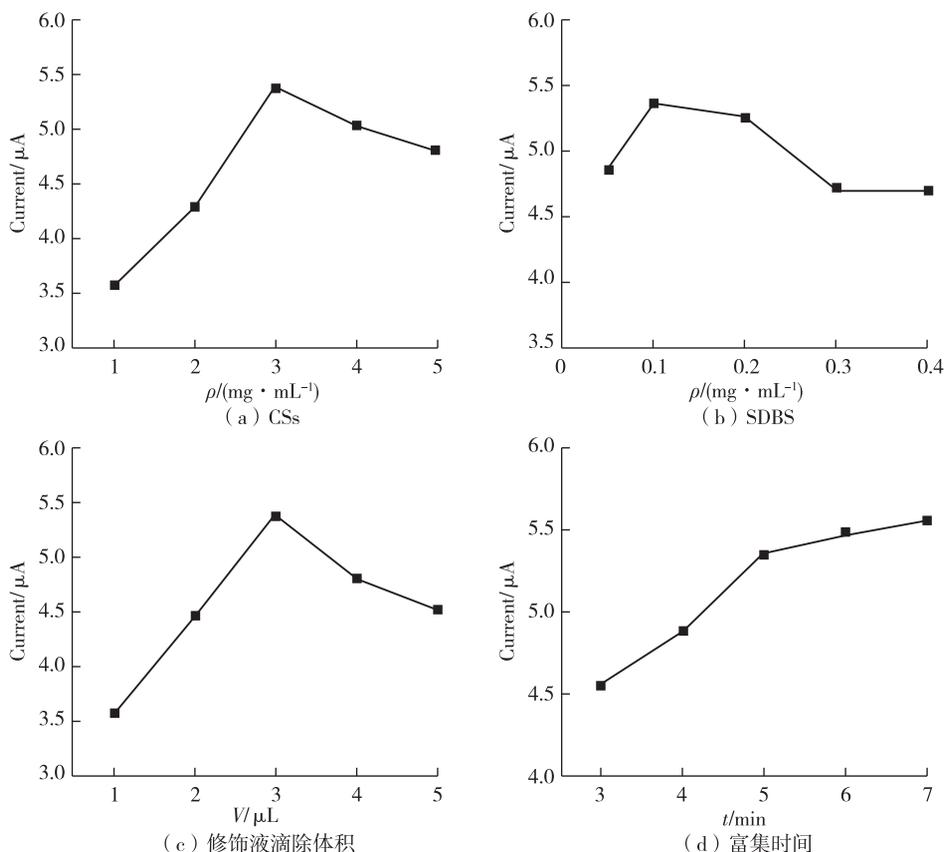


图 4 检测条件对 $20.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 峰电流的影响

图 5 考察了 pH 对罗丹明 B 峰电流和峰电位的影响。如图 5(a)所示,罗丹明 B 的氧化峰电流随着 pH 的增大而增大,在 pH 为 6 时罗丹明 B 的氧化峰电流达到最大值,当 pH 继续增大而超过 6 时,罗丹明 B 的氧化峰电流逐渐减小。因此,罗丹明 B 溶液的最佳 pH 为 6。图 5(b)考察了罗丹明 B 的峰电位与 pH 的关

系。从图中可得知,罗丹明 B 的峰电位随着 pH 的增加向负方向移动,其峰电位的线性方程为 $E_{pa}(V) = -0.01 \text{ pH} + 0.89 (R^2 = 0.994)$ 。结果表明,罗丹明 B 在电极上的电化学氧化反应在电子迁移的过程中伴随着质子的反应。

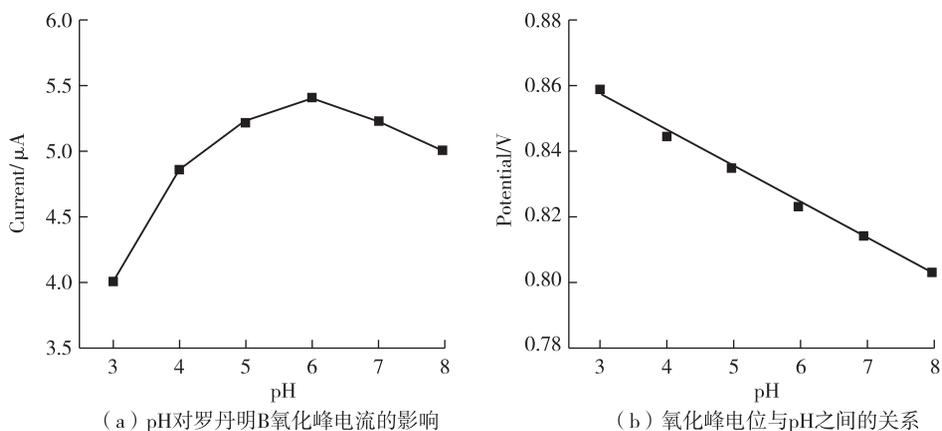


图5 pH与罗丹明B氧化峰电流和电位的关系

2.4 扫描速率的影响

在 SDBS/CSs/GCE 上,利用循环伏安法探究不同扫描速率对罗丹明 B 的氧化峰电流的影响。分别在 $25, 50, 75, 100, 125 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $175 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下,将 SDBS/CSs/GCE 电极置于含有 $20.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BR 缓冲溶液中进行循环伏安扫描,结果如图 6 所示。从图中可以发现,峰电流随着扫速的增加而增大,并且氧化峰电流 $i_{pa}(\mu\text{A})$ 与扫速 $v(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$ 有较好的线性关系,经线性拟合得方程 $i_{pa} = 0.09v + 4.5 (R^2 = 0.996)$,表明该电极表面罗丹明 B 的氧化过程受动力学吸附过程控制^[14]。

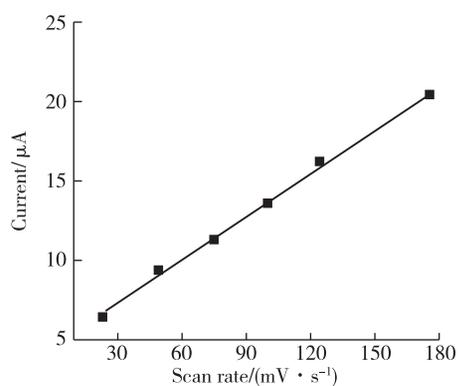


图6 不同扫速对 $20.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的响应电流的影响

2.5 线性范围和检出限

最佳实验条件下,利用方波溶出伏安法测定不同浓度罗丹明 B 的氧化峰电流如图 7(a)所示。从图中可

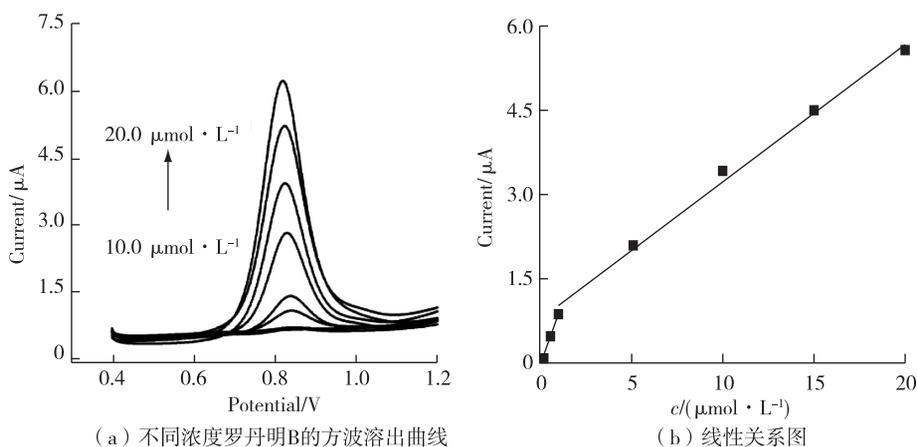


图7 不同浓度的罗丹明B与响应电流的线性关系图

以发现,随着罗丹明 B 浓度的增大,氧化峰电流也逐渐增加。从图 7(b)可知,罗丹明 B 浓度 c 和响应电流 i 在 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \sim 20.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内形成 2 条线性关系,拟合得到线性方程分别为 $i(\mu\text{A}) = 0.80 c (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) (R^2 = 0.999)$ 和 $i(\mu\text{A}) = 0.24 c (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.71 (R^2 = 0.994)$,最低检出限为 $6.0 \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.6 重现性和抗干扰性能测试

重复制备 6 支 SDBS/CSs/GCE,在最优条件下分别对 $20.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的氧化电流进行测定,计算得到相对标准偏差为 3.5%,因此在本实验的检测时间内电极表面修饰物粘合良好,该传感器具有良好的重现性。考察实际样品中可能存在的干扰物质对罗丹明 B 氧化峰电流的影响,结果表明 100 倍待测液中罗丹明 B 浓度的抗坏血酸,葡萄糖,蔗糖,柠檬酸钠和天冬氨酸等;500 倍待测液中罗丹明 B 浓度的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等无机离子不影响罗丹明 B 的测定,说明该方法用于食品中罗丹明 B 的测定具有较好的抗干扰性。

2.7 实际样品检测

实验以 SDBS/CSs/GCE 作为工作电极分析了市售辣椒粉中罗丹明 B 的含量。结果测得实际样品氧化峰电流值为零,即所测样品中不含有罗丹明 B。为了评价该方法的准确度,进一步通过加标回收法对样品进行了检测,同时利用高效液相色谱法 HPLC 分析同一样品对该方法的可靠性进行了验证,由表 1 可知,本方法分析所得罗丹明 B 含量与 HPLC 法所测定的结果具有良好的一致性,且加标回收率在 98.7%~110.0%之间。

表 1 辣椒粉中罗丹明 B 的检测方法及结果

样品	罗丹明 B 加入量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	测得的总量/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	回收率/%	HPLC 分析结果/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
辣椒粉	0.10	0.11	3.63	110.0	0.09
	0.50	0.52	2.34	104.0	0.59
	1.50	1.48	4.43	98.7	1.43

3 结 论

提出了方波溶出伏安法测定罗丹明 B,实验结果表明,SDBS/CSs 对罗丹明 B 具有良好的吸附能力及很好的电催化氧化效果,该电极具有较高的准确度、较好的精密度和选择性,为罗丹明 B 的测定提供了一种新方法。在最佳实验条件下,该方法具有较宽的检测范围($0.01 \sim 20.00 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)以及较低的检出限($6.0 \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。同时,该传感器制备简单,成本低廉,并成功应用于辣椒粉中罗丹明 B 的检测。

参考文献:

- [1]ZHANG J, ZHANG S, CHEN Z D, et al. Simultaneous determination of ponceau-4R and allura red in soft drinks based on the ionic liquid modified expanded graphite paste electrode[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2015, 95(7): 581-591.
- [2]WANG W, CHEN Y, CHEN Z D, et al. Electrochemical determination of brilliant blue and tartrazine based on an ionic liquid-modified expanded graphite paste electrode[J]. Journal of AOAC International, 2015, 98(3): 817-821.
- [3]洪红,戚平,刘冬豪,等.食品中违禁色素种类及高通量检测技术进展[J].食品安全质量检测学报,2014,5(8):2448-2456.
- [4]MOOSAVI F, MOHABATKAR H, MOHSENZADEN S. Computer-aided analysis of structural properties and epitopes of Iranian HPV-16 E7 oncoprotein[J]. Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences, 2010, 2(4): 367-372.
- [5]DUENSING S, BRAKE T, MÜNGER K, et al. Dissection of human papillomavirus E6 and E7 function in transgenic mouse models of cervical carcinogenesis[J]. Cancer Research, 2003, 63(16): 4862-4871.
- [6]韩啸,张静,陈智栋.膨胀石墨糊电极对苏丹红 I 电化学检测的研究[J].食品工业,2015,36(7):208-212.

- [7]徐声乐,王兴,王捍东,等.罗丹明 B 及其在食品中检测方法研究进展[J].食品研究与开发,2015,36(17):136-139.
- [8]乔勇升,韩芷玲,董贵军,等.固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定食用调味油中的罗丹明 B[J].理化检验(化学分册),2013(7):844-847.
- [9]FU D S, WU P P, LI Y Q, et al. A simple synchronous fluorescence approach for rapid and sensitive determination of rhodamine B in chili products[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8: 189-194.
- [10]王勇,武娜.高效液相色谱-紫外光检测法测定食品中罗丹明 B 的含量[J].安徽农业科学,2012,40(15):8723-8725.
- [11]ZHANG J, ZHU H, CHEN Z D, et al. Electrochemical determination of sunset yellow based on an expanded graphite paste electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(8): H459-H462.
- [12]ZHANG J, WANG M, CHEN Z D, et al. Simultaneous determination of the isomers of ponceau 4R and amaranth using an expanded graphite paste electrode[J]. Food Chemistry, 2014, 160: 11-15.
- [13]张士博,张静,陈智栋,等.亮丽春红分子印迹聚吡咯材料的制备及应用[J].理化检验,2016,52(3):313-317.
- [14]WANG M L, ZHANG J, CHEN Z D, et al. Electrochemical detection of amaranth in food based on the expanded graphite paste electrode[J]. Journal of AOAC International, 2013, 96(3): 625-629.
- [15]ZHANG J, WANG X, CHEN Z D, et al. An electrochemical sensor for simultaneous determination of ponceau 4R and tartrazine based on an ionic liquid modified expanded graphite paste electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(9): H453-H457.
- [16]ZHANG J, WANG M, CHEN Z D, et al. Electrochemical detection of Sudan I by using an expanded graphite paste electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 685: 47-52.
- [17]SUN J Y, GAN T, LIU Y M, et al. Rapid and sensitive strategy for rhodamine B detection using a novel electrochemical platform based on core-shell structured Cu@carbon sphere nanohybrid[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 724: 87-94.
- [18]YI Y H, SUN H, WU X Y, et al. Sensitive electrochemical determination of rhodamine B based on cyclodextrin-functionalized nanogold/hollow carbon nanospheres[J]. Analytical Methods, 2015, 7: 4965-4970.
- [19]刘忠勇,康亚峰,张志帆,等.十二烷基苯磺酸钠敏化的壳聚糖-氮掺杂石墨烯复合膜修饰玻碳电极同时测定多巴胺和对乙酰氨基酚[J].南阳师范高等专科学校学报,2013,33(6):42-44.
- [20]夏新泉,陈灵,张海丽.PVC-十二烷基苯磺酸钠碳糊修饰电极测定水中的镉离子[J].化学与生物工程,2006,23(8):60-62.

(责任编辑:殷丽莉)