

CuO-CG 纳米复合材料修饰电极的制备及其在日落黄检测中应用

吴锁柱¹, 刘丽芳¹, 伊莉¹, 郭红媛^{2*}

(1. 山西农业大学食品科学与工程学院, 晋中 030801; 2. 山西农业大学农学院, 晋中 030801)

摘要: 为预防和避免由滥用日落黄引发的食品安全隐患, 建立快速、灵敏、准确测定日落黄的分析方法。该研究基于氧化铜-羧基化石墨烯 (Copper Oxide-Carboxylated Graphene, CuO-CG) 纳米复合材料修饰电极构建了一种用于日落黄检测的电化学传感器。采用电沉积法制备 CuO-CG 纳米复合材料修饰电极, 利用循环伏安法和计时电流法研究了日落黄在 CuO-CG 修饰电极上的电化学氧化行为。结果表明: 对影响日落黄检测的条件优化后, 得出最佳的试验条件为先沉积 CG 后沉积 CuO, CG 的沉积时间和沉积电压分别为 900 s 和 -1.4 V、Cu 的沉积时间和沉积电压为 120 s 和 -1.1 V、氢氧化钠浓度为 0.10 mol/L、计时电流法测定日落黄的施加电压为 0.55 V。在优选试验条件下, 该电化学传感器对日落黄的响应时间在 5 s 以内、线性范围为 0.20 $\mu\text{g/mL}$ ~4.07 mg/mL、检出限为 79.36 ng/mL。进一步将此传感器用于饮料样品检测, 无需复杂的样品处理步骤, 测定回收率为 99.35%~105.88%。该研究建立的电化学传感器具有响应时间短、线性范围宽、检出限低、重现性好、稳定性佳、选择性和准确度高优点, 为快速准确检测食品着色剂提供参考。

关键词: 传感器; 优化; 氧化铜; 羧基化石墨烯; 纳米复合材料修饰电极; 电化学传感器; 日落黄; 快速检测

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.24.027

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-24-0248-08

吴锁柱, 刘丽芳, 伊莉, 等. CuO-CG 纳米复合材料修饰电极的制备及其在日落黄检测中应用[J]. 农业工程学报, 2022, 38(24): 248-255. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.24.027 http://www.tcsae.org

Wu Suozhu, Liu Lifang, Yi Li, et al. Fabrication of CuO-CG nanocomposites modified electrode and its application in sunset yellow detection[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(24): 248-255. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.24.027 http://www.tcsae.org

0 引言

食品色泽是消费者衡量食品新鲜程度、质量优劣的重要指标。符合习惯接受的食物颜色, 会给人以美的享受、增加食欲、提高购买欲。在加工过程中, 一些天然食品由于容易发生褪色、变色, 会直接影响食物的感官质量^[1]。为保持或改善食物的天然色泽, 通常需要在食物的加工过程中使用合适的着色剂^[2]。常用的着色剂包括天然着色剂和合成着色剂两大类。与天然着色剂相比, 合成着色剂因具有成本低、稳定性高、着色力强等特点, 被广泛应用于各类食物的加工。日落黄 (Sunset Yellow) 又名橘黄, 为橙色颗粒或粉末, 溶于甘油、丙二醇和水, 0.1%水溶液呈橙黄色, 对光、热、酸稳定, 是一种常用的合成着色剂^[1]。中国《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB2760—2014) 规定, 日落黄用于果蔬汁(浆)类饮料、碳酸饮料、特殊用途饮料、西瓜酱罐头、配制酒、蜜饯凉果、糕点上彩装的最大使用量为 0.1 g/kg^[3]。由于日落黄分子结构中含有偶氮基团和苯环结构, 过量食用日落黄会对人体健康产生一定危害, 如出现过敏、支气管哮喘、腹泻等症状甚至可能导致癌症^[4]。

为预防和避免由滥用日落黄引发的食品安全隐患, 建立快速、灵敏、准确测定日落黄的分析方法是非常必要的。

目前, 用于检测日落黄的分析方法主要有分光光度法^[5]、荧光法^[6]、毛细管电泳法^[7]、高效液相色谱法^[8]、液相色谱-质谱联用法^[9]等。与上述方法相比, 电化学分析方法是一种相对简单、廉价的分析方法, 而且可以利用日落黄的电化学活性特征实现对其高灵敏、高选择性检测, 因而备受国内外研究者的青睐^[10-11]。当前电化学分析方法领域的一个研究热点是电化学传感器的研制。其中, 构成电化学传感器的关键元件为化学修饰电极。这主要是由于所用的电极修饰材料对电化学传感器的响应性能具有非常重要的影响。

石墨烯是近十余年来材料科学领域迅速崛起的一种新型碳纳米材料^[12]。由于具有高的比表面积和良好的导电性, 石墨烯及其衍生物被广泛用作电极修饰材料制备化学修饰电极, 进一步设计出各种电化学传感器和生物传感器^[13-16]。研究表明金属氧化物纳米材料如氧化锌^[17]、氧化镍^[18]、二氧化锰^[19]、四氧化三铁^[20]等对日落黄具有优良的电催化作用。将石墨烯相关纳米材料与金属氧化物纳米材料结合共同制备纳米复合材料修饰电极, 可以改善电极修饰材料的导电性, 明显提高电化学传感器对日落黄的响应信号^[17-18]。近年来, 国内外研究者基于石墨烯及其纳米复合材料开发了多种检测日落黄的电化学传感器, 所用电极修饰材料主要有石墨烯^[21]、石墨烯量子点^[22]、壳聚糖-石墨烯^[23]、蛋氨酸-石墨烯^[24]、多壁碳纳米管-石墨烯^[25]、金-石墨烯^[26]、二氧化锰-石墨烯^[19]、

收稿日期: 2022-08-02 修订日期: 2022-09-30

基金项目: 山西省基础研究计划项目 (202103021224176, 201801D221064)

作者简介: 吴锁柱, 博士, 副教授, 研究方向为食品营养与安全。

Email: suozhuwu@163.com

*通信作者: 郭红媛, 副教授, 研究方向为农产品营养与安全。

Email: guo_hy@163.com

氧化镍-银-石墨烯^[18]等。铜 (Copper, Cu) 及其氧化物如氧化亚铜 (Cuprous Oxide, Cu_2O)、氧化铜 (Copper Oxide, CuO) 由于具有天然储量丰富、生产成本低、形貌类型多样、比表面积大、电催化活性高等特点, 非常适合作为电极修饰材料构建电化学传感器^[16,27-29], 而这些材料在日落黄检测中的应用较少^[30]。 Cu_2O 和 CuO 的半导体特性使其导电性能欠佳, 通常需与其他导电材料复合使用才能克服这一缺陷。He 等^[30]基于 Cu_2O -石墨烯修饰电极构建电化学传感器, 利用这两种电极修饰材料的协同增强效应实现了对日落黄的快速、灵敏检测, 在富集时间 180 s 条件下检出限可达 6.0×10^{-9} mol/L。目前, 尚未见关于 CuO -羧基化石墨烯 (CuO -Carboxylated Graphene, CuO -CG) 纳米复合材料修饰电极电化学检测日落黄的报道。

CG 由于结构中具有羧基基团可以改善石墨烯在水溶液中的分散性, 同时通过羧酸根与 Cu^{2+} 的静电作用利于 Cu 纳米材料在电极表面的原位沉积及进一步氧化为 CuO 。本文基于 CuO -CG 纳米复合材料修饰电极构建电化学传感器, 并将其用于日落黄的电化学检测。首先, 采用电沉积法将 CG 和 CuO 纳米复合材料依次修饰在玻碳电极 (Glassy Carbon Electrode, GCE) 表面, 制备 CuO -CG 纳米复合材料修饰电极。然后, 利用循环伏安法和计时电流法研究了日落黄在 CuO -CG 修饰电极上的电化学行为。接着, 考察了 CG 和 CuO 的沉积条件、氢氧化钠浓度、施加电压等因素对此电化学传感器测定日落黄性能的影响。最后, 详细研究了该电化学传感器对日落黄的响应性能, 进一步将其用于饮料样品中日落黄含量的测定, 以期食品着色剂的快速准确检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

CG 粉末 (XF004, 片径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、厚度 $0.8 \sim 1.2 \text{ nm}$) 购自南京先丰纳米材料科技有限公司。 α -氧化铝抛光粉 (粒径 0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$) 购自上海仙仁仪器仪表有限公司。日落黄、氢氧化钠、铁氰化钾、硝酸钾、高氯酸锂三水化合物、硫酸铜、硫酸钠、硝酸钾、乙酸钠、氯化铵、氯化钙、氯化镁、苯丙氨酸、精氨酸、丙氨酸、赖氨酸、柠檬黄、喹啉黄、硝酸锌、草酸、甘氨酸等试剂购自上海阿拉丁生化科技有限公司。某品牌橙蜜味运动饮料 (净含量: 900 mL) 样品购自当地超市。

1.2 仪器与设备

电化学工作站 (Autolab302N), Metrohm 瑞士万通中国有限公司; 三电极体系 (玻碳电极为工作电极、银-氯化银电极为参比电极、铂丝电极为对电极), 上海仙仁仪器仪表有限公司; KQ2200E 型超声波清洗器 (KX-1990QT), 北京科玺世纪科技有限公司; 磁力搅拌器 (85-1), 杭州仪表电机有限公司; 场发射扫描电子显微镜 (JSM-7900F), 日本技术株式会社。

1.3 试验方法

1.3.1 CuO -CG 纳米复合材料修饰电极的制备

裸玻碳电极的预处理: 将直径为 3 mm 的裸玻碳电极依次用 $0.3 \mu\text{m}$ 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的 α -氧化铝抛光湿粉打磨; 用

蒸馏水冲洗干净后, 将裸玻碳电极用蒸馏水超声清洗 5 min; 再将其浸入 0.005 mol/L 铁氰化钾 (支持电解质为 0.10 mol/L 硝酸钾) 溶液中, 采用循环伏安法对其进行电化学表征, 直至峰电位差在 100 mV 以内进行电极材料的修饰。

CG 的修饰: 将 0.003 g 的 CG 粉末加入体积为 100 mL 的 0.10 mol/L 高氯酸锂溶液中超声分散 40 min, 制得 0.03 mg/mL CG 分散液; 将上述分散液用氮气除氧 10 min 后, 采用电沉积法将 CG 修饰在玻碳电极表面, 所用沉积电压为 -1.4 V、沉积时间为 900 s, 即可制得所用 CG 修饰的玻碳电极^[16]。

CuO 的修饰: 将 CG 修饰的玻碳电极浸入除氧后的 0.05 mol/L 硫酸铜和 0.10 mol/L 硫酸钠的混合溶液中, 用电沉积法将 Cu 纳米粒子沉积在 CG 修饰的玻碳电极表面, 所用沉积电压为 -1.1 V、沉积时间为 120 s, 即可制得 CG-Cu 修饰的玻碳电极; 将 CG-Cu 修饰的玻碳电极置于 0.10 mol/L 氢氧化钠溶液中进行循环伏安扫描, 使电极表面的 Cu 纳米粒子氧化形成 CuO , 所用电压范围为 $0 \sim 0.8 \text{ V}$ 、扫速为 0.10 V/s、扫描圈数为 10 圈^[27-29], 制得试验所用的 CuO -CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极 (图 1a)。而 CG-CuO 纳米复合材料修饰的玻碳电极的制备方法为先按前述的试验条件在裸玻碳电极表面修饰 CuO , 然后再进一步修饰 CG。

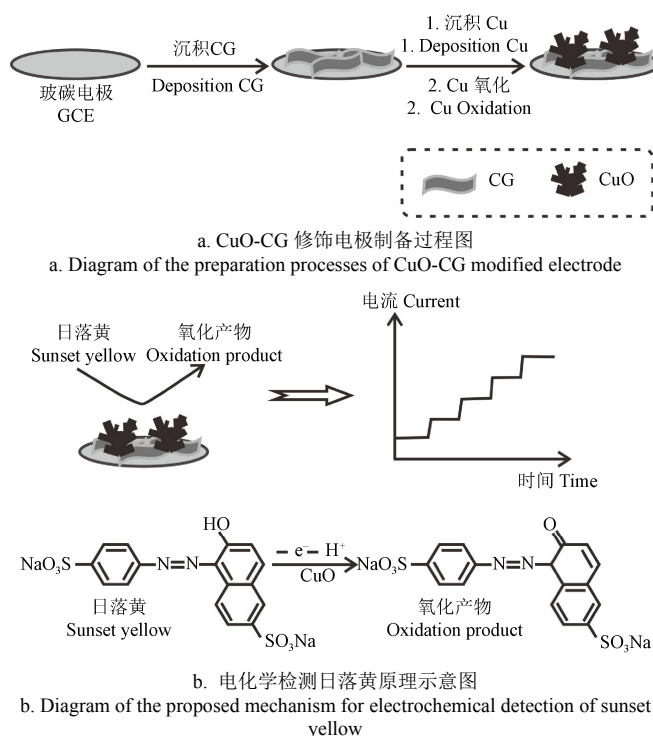


图 1 基于 CuO -CG 修饰电极的电化学传感器检测日落黄示意图

Fig.1 Diagram of the CuO -CG modified electrode-based electrochemical sensor for sunset yellow detection

1.3.2 电化学检测日落黄方法

将 CuO -CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极为工作电极、银-氯化银 (电解质为饱和氯化钾溶液) 为参比电极、铂丝为对电极分别与电化学工作站进行连接, 并且将这 3

种电极同时浸入含有某一浓度日落黄的氢氧化钠溶液中, 进行日落黄的电化学检测。

采用循环伏安法考察了日落黄在裸玻碳电极、CG 修饰的玻碳电极和 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极上的电化学行为。采用计时电流法考察了 CG 和 CuO 的沉积条件、氢氧化钠浓度、施加电压等因素对 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极电化学检测日落黄的影响, 确定较佳的试验条件。

在较佳的试验条件下, 采用计时电流法将该传感器用于不同浓度日落黄的电化学检测。即取 40 mL 适宜浓度的氢氧化钠溶液于小烧杯中作为空白溶液, 将其置于磁力搅拌器上, 加入适当型号的转子, 在较佳施加电压下运行合适的时间。待基线走稳后, 向空白溶液中依次加入不同浓度、不同体积的日落黄溶液多次, 将在空白溶液中产生不同浓度梯度的日落黄, 记录和观察这些浓度梯度的日落黄在此修饰电极上的电化学响应信号。根据电化学信号与日落黄浓度的关系, 建立电化学传感器对日落黄的各种响应性能指标, 如响应时间、线性范围、检出限、重现性、稳定性、选择性等, 在此基础上将其用于样品检测。

1.4 数据处理方法

试验数据由电化学工作站配置的 Nova1.8 软件采集, 经 Excel 软件导出并预处理, 数据图由 Origin 6.1 软件绘制。

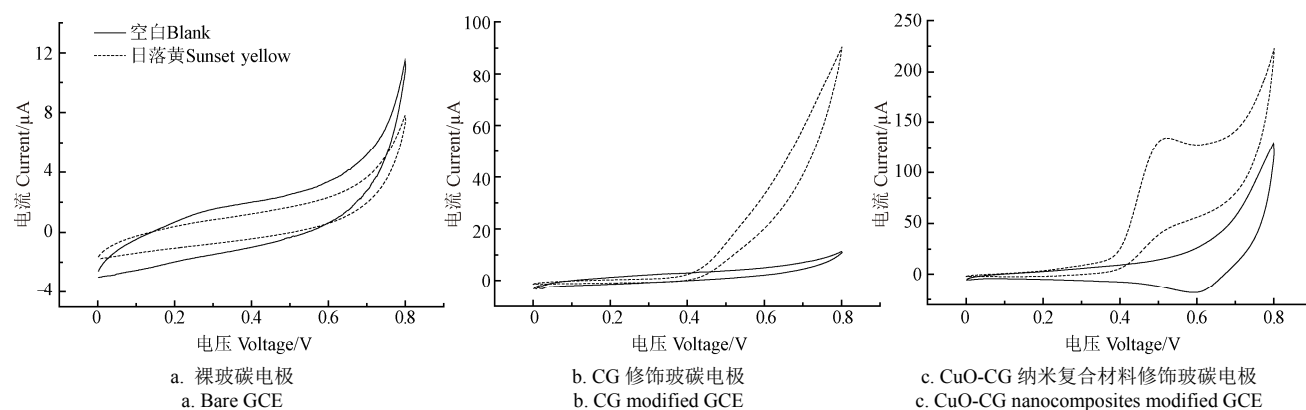


图2 日落黄在不同工作电极上的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammograms of sunset yellow at different working electrodes

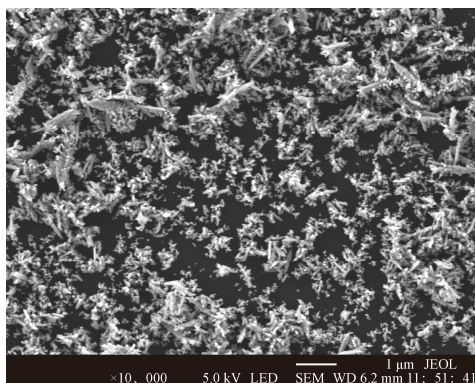


图3 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极的扫描电子显微镜图

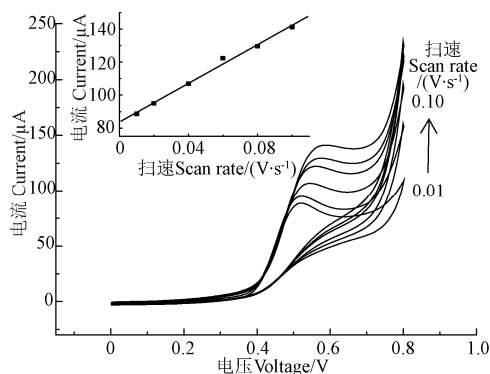
Fig.3 Scanning electron microscopy images of CuO-CG nanocomposites modified GCE

2 结果与分析

2.1 日落黄在不同工作电极上的电化学行为

采用循环伏安法对比了浓度为 3.94 mg/mL 的日落黄溶液 (支持电解质为 0.10 mol/L 氢氧化钠) 在裸玻碳电极、CG 修饰玻碳电极和 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极上的电化学行为, 结果如图 2 所示。从图 2 可知, 与空白溶液的电化学信号相比, 未能在裸玻碳电极上观察到明显的氧化还原峰 (图 2a)。当在裸玻碳电极表面沉积 CG 后, 观察到氧化电流信号从 0.40 V 电压处开始呈现急剧增加的趋势, 但氧化峰峰形不明显 (图 2b), 这表明日落黄在 CG 修饰玻碳电极上发生了明显的氧化反应。进一步在 CG 修饰的玻碳电极表面沉积 CuO 后, 在 0.52 V 电压处观察到一个氧化峰且峰形明显 (图 2c), 这主要是由于日落黄分子结构中萘环上的羟基在 CuO 催化作用下发生氧化形成萘醌结构引起的 (图 1b) [17,30]; 而且在 0.52 V 电压处的氧化峰电流值为裸玻碳电极的 74.6 倍, 远高于 CG 修饰玻碳电极较裸玻碳电极在该电压处电流值提高的倍数 (10.4 倍)。用扫描电子显微镜对 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极的表面形貌进行表征, 可以观察到很多珊瑚状的纳米晶体均匀的分布在电极表面 (图 3), 显著的增加了电极的比表面积。上述结果表明具有高比表面积的 CuO-CG 纳米复合材料已成功修饰在裸玻碳电极表面, 且对日落黄的氧化反应具有明显的电催化作用。

在此基础上, 采用循环伏安法考察了扫速对 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极测定日落黄的影响。随着扫速从 0.01 V/s 增加至 0.10 V/s 时, 在此修饰电极上获得的 3.94 mg/mL 日落黄氧化峰电流值逐渐增大 (图 4), 而且氧化峰电流值与扫速之间具有良好的线性关系 (决定系数 R^2 为 0.993)。这表明日落黄在 CuO-CG 修饰电极上的氧化反应过程受表面吸附控制。进一步用该修饰电极对 0.79~3.94 mg/mL 的日落黄进行循环伏安检测 (图 5)。随着日落黄浓度的不断增加, 氧化峰电流值呈现逐渐增大的趋势, 表明有望通过基于 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极构建的电化学传感器实现对日落黄的灵敏检测。



注: 插图为电流-扫描变化关系图。

Note: The inset was the relationship between current and scan rate.

图 4 不同扫描下 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极测定日落黄的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of CuO-CG nanocomposites modified GCE for detection of sunset yellow at different scan rates

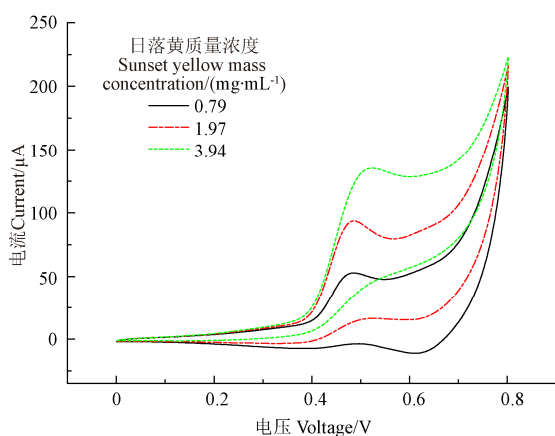


图 5 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极测定日落黄的循环伏安图

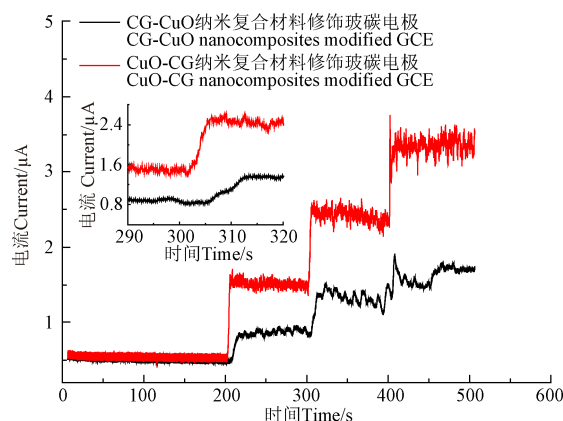
Fig.5 Cyclic voltammograms of CuO-CG nanocomposites modified GCE for detection of different concentrations of sunset yellow

2.2 电极修饰材料沉积条件的优化

2.2.1 电极材料沉积顺序的影响

采用相同的试验条件分别制备 CuO-CG (先沉积 CG 后沉积 CuO) 和 CG-CuO (先沉积 CuO 后沉积 CG) 纳米复合材料修饰的玻碳电极, 研究了电极材料沉积顺序对传感器检测日落黄的影响。图 6 为 CuO-CG 和 CG-CuO 纳米复合材料修饰的玻碳电极对连续 3 次 0.79 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄溶液 (支持电解质为 0.10 mol/L 氢氧化钠) 的计时电流图。从图 6 中可以看出, 空白溶液搅拌 100 s 后, 电流走势趋于稳定, 在 200 s 时加入日落黄溶液使其浓度为 0.79 $\mu\text{g/mL}$, 在两种修饰电极上均可观察到电流信号明显增大并在 5 s 内快速趋于稳定。连续在 300 s 和 400 s 处加入日落黄使其浓度相同, 电流信号持续增大并快速趋于稳定。而且, 先沉积 CG 后沉积 CuO 制备的修饰电极的电流信号较先沉积 CuO 后沉积 CG 制备的修饰电极增大效果更明显, 且前者三次电流信号提高的平均值为后者的 2.8 倍。这可能是由于 CG 本身具有大的比表面积、导电性能好, 再与 CuO 结合后能更好地改善电极修饰材料的导电性, 使得先沉积 CG 后沉积 CuO 制备的修饰电极的导电性能更佳, 更利于日落黄的检测。因此, 选择先

沉积 CG 后沉积 CuO 制备的 CuO-CG 纳米复合材料修饰电极进行后续试验。



注: 插图为 290~320 s 放大的计时电流图。

Note: The inset was the amplified current-time curves from 290 s to 320 s.

图 6 日落黄在 CuO-CG 和 CG-CuO 纳米复合材料修饰玻碳电极上的计时电流图

Fig.6 Current-time curves of sunset yellow at CuO-CG and CG-CuO nanocomposites modified GCE

2.2.2 电极材料沉积时间和沉积电压的影响

在此基础上, 用计时电流法分别研究了 CG 和 Cu 的沉积时间和沉积电压对传感器测定日落黄的影响。当在空白溶液中连续 3 次加入日落黄溶液使其浓度为 0.79 $\mu\text{g/mL}$, 采用不同沉积条件制备的 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极对日落黄测定, 以这些条件下获得的电流变化的最大平均值为基准, 选择最佳的电极修饰材料沉积条件。表 1 列出了 CG 的沉积时间为 600~1 200 s (固定 CG 在 -1.4 V 电压下沉积、Cu 在 -1.0 V 电压下沉积 120 s)、沉积电压为 -1.5~-1.3 V (固定 CG 沉积 900 s、Cu 在 -1.0 V 电压下沉积 120 s) 及 Cu 的沉积时间为 60~180 s (固定 CG 在 -1.4 V 电压下沉积 900 s、Cu 在 -1.1 V 电压下沉积)、沉积电压为 -1.2~-1.0 V (固定 CG 在 -1.4 V 电压下沉积 900 s、Cu 沉积 120 s) 制备的 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极检测日落黄获得的电流变化平均值结果。结果表明: 在其他试验条件固定不变的情况下, 当 CG 的沉积时间为 900 s、沉积电压为 -1.4 V 及 Cu 的沉积时间为 120 s、沉积电压为 -1.1 V 时, 得到的电流变化平均值最大。这可能是由于在这些条件下的获得的电极修饰材料膜致密、比表面积大、导电性好, 更有利于实现对日落黄的灵敏检测。因此, 后续选择上述较佳沉积条件进行 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极的制备及日落黄测定。

2.3 氢氧化钠浓度和施加电压对日落黄检测的影响

由于 CuO 修饰电极对分析物的催化作用需要氢氧根的参与^[29], 故本研究选择氢氧化钠作为空白溶液进行日落黄的测定。采用计时电流法分别研究了氢氧化钠浓度和施加电压对传感器测定日落黄的影响。当在空白溶液中连续 3 次加入日落黄溶液使其为 0.79 $\mu\text{g/mL}$, 采用 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极对日落黄测定, 以不同条件下获得的电流变化的最大平均值为基准, 选择最佳的氢氧化钠浓度和施加电压。表 2 列出了氢氧化钠浓度 0.05~0.20 mol/L (固定施加电压为 0.55 V) 及施加电

压为 0.50~0.60 V (固定氢氧化钠浓度为 0.10 mol/L) 条件下 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻碳电极检测日落黄获得的电流变化平均值结果。结果表明: 在其他试验条件固定不变的情况下, 当氢氧化钠浓度为 0.10 mol/L 及施加电压为 0.55 V 时, 得到的电流变化平均值最大, 即在这些条件下传感器对日落黄的检测更灵敏。因此, 后续选择上述较佳条件进行日落黄测定。

表 1 不同 CG 和 Cu 沉积时间和沉积电压对日落黄检测的影响
Table 1 Effect of different deposition times and voltages of CG and Cu on sunset yellow detection

因素 Factor	因素水平 Factor level	电流变化平均值 Mean value of current change/ μA	标准偏差 Standard deviation/ μA
CG 沉积时间 Deposition time of CG	600 s	0.81	0.03
	900 s	0.85	0.09
	1 200 s	0.73	0.10
CG 沉积电压 Deposition voltage of CG	-1.3 V	0.62	0.05
	-1.4 V	0.85	0.11
	-1.5 V	0.84	0.07
Cu 沉积时间 Deposition time of Cu	60 s	0.69	0.03
	120 s	0.93	0.06
	180 s	0.56	0.01
Cu 沉积电压 Deposition voltage of Cu	-1.0 V	0.85	0.11
	-1.1 V	0.93	0.06
	-1.2 V	0.70	0.06

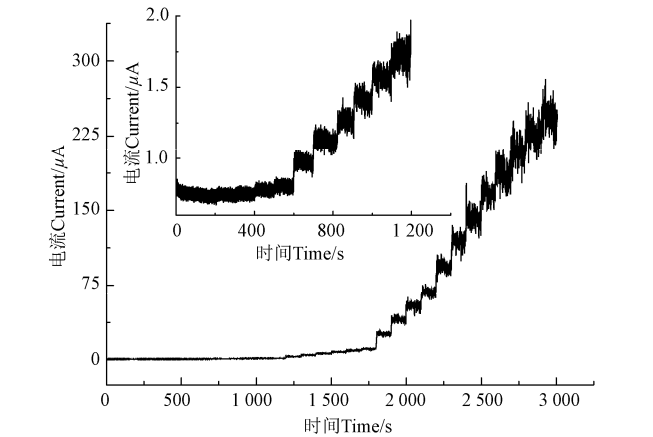
表 2 不同氢氧化钠浓度和施加电压对日落黄检测的影响
Table 2 Effect of different concentrations of sodium hydroxide and applied voltages on sunset yellow detection

因素 Factor	因素水平 Factor level	电流变化平均值 Mean value of current change/ μA	标准偏差 Standard deviation/ μA
氢氧化钠浓度 Sodium hydroxide concentration	0.05 mol·L ⁻¹	0.58	0.03
	0.10 mol·L ⁻¹	0.59	0.04
	0.20 mol·L ⁻¹	0.56	0.01
施加电压 Applied voltage	0.50 V	0.42	0.03
	0.55 V	0.68	0.05
	0.60 V	0.66	0.02

2.4 电化学传感器对日落黄的定量检测

在较佳的电极修饰材料沉积条件、氢氧化钠浓度和施加电压下, 采用 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极对不同浓度的日落黄进行检测, 所得的计时电流图结果如图 7 所示。其中, 200~300、400~500、600~1 100、1 200~1 700、1 800~2 100 及 2 200~2 900 s 时间范围内的整百秒处分别依次加入日落黄溶液使其浓度为 0.20、0.39、1.97、19.68、196.78 及 393.56 $\mu\text{g/mL}$ 。由图 7 可知, 待电流在 100 s 内达到稳定状态后, 当于 200 和 300 s 处分别加入产生浓度为 0.20 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄时, 可以观察到微弱、持续的电流信号上升趋势; 当于 400 和 500 s 处分别加入产生浓度为 0.39 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄时, 可以观察到电流信号上升的趋势变得更加明显; 在后续时间的整百秒处进一步提高加入产生的日落黄浓度, 电流信号持续增大。而且, 从加入日落黄后至电流信号趋于稳定的时间仅为 1~5 s, 这表明建立的电化学传感器对日落黄的响应时间在 5 s 以内, 可以实现对日落黄的快速检测。此

外, 随着日落黄浓度的不断增加, 电流信号波动幅度增大, 这可能与加入的日落黄溶液在搅拌状态下不易快速混匀有关。经对获得的电流信号值与日落黄浓度进行拟合, 结果表明二者在 0.20 $\mu\text{g/mL}$ ~4.07 mg/mL 浓度范围内具有良好的线性关系。其中, 线性拟合方程为: $I(\mu\text{A})=3.145+63.003 c(\text{mg/mL})$, 决定系数 R^2 为 0.997。该传感器的检出限为 79.36 ng/mL。这些结果表明建立的电化学传感器对日落黄的检测具有线性范围宽、检出限低的优点。与已报道的基于 Cu₂O-石墨烯修饰电极的电化学传感器相比^[30], 二者均可实现对日落黄的灵敏检测, 且该传感器无需对日落黄进行富集, 使其在响应时间方面存在明显的优势。



注: 插图为 0~1 200 s 放大的计时电流图。
Note: The inset was the amplified current-time curve from 0 s to 1 200 s.
图 7 不同浓度日落黄在 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极上的计时电流图

Fig.7 Current-time curve of different concentrations of sunset yellow at CuO-CG nanocomposites modified GCE

在较佳试验条件下, 以检测浓度为 19.68 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄为例, 研究了建立的电化学传感器的重现性、稳定性及选择性。采用 3 组制备的 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极分别对 19.68 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄平行测定 11 次 (表 3), 每组电极获得的电流信号变化平均值的相对标准偏差分别为 7.34%、9.28%和 10.07%, 表明该传感器具有良好的重复性。采用平行制备的 3 组 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极分别对 19.68 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄测定 1 次, 各组电极间获得的电流信号变化平均值的相对标准偏差为 7.02%, 表明该传感器具有良好的再现性。将 3 组制备的 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极于常温下避光浸泡在 0.10 mol/L 的 NaOH 溶液中, 每隔相同的天数对 19.68 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄测定 1 次, 考察了每组电极测定日落黄的稳定性; 结果表明: 与第 1 天测得的电流信号变化的平均值相比, 每组电极获得的电流信号变化平均值的变化率分别在 4、7、7 d 内保持在 90%~110%范围内, 之后电流信号变化平均值的变化率降低趋势明显, 表明该传感器的寿命为 4~7 d。采用 3 组制备的 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻碳电极分别考察了同浓度的硝酸钾、乙酸钠、氯化铵、氯化钙、氯化镁、硝酸锌、草酸苯丙氨酸、精氨酸、丙氨酸、赖氨酸、

柠檬黄、喹啉黄等物质对 19.68 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄测定的影响; 结果表明: 与日落黄引起的电流信号变化相比, 这些潜在干扰物在每组电极上引起的电流信号相对变化率均在 $\pm 5\%$ 以内, 表明该传感器对日落黄的检测选择性强。

表 3 不同组制备的 CuO-CG 纳米复合材料修饰的玻璃碳电极对测定日落黄的影响

Table 3 Effect of the CuO-CG nanocomposites modified GCE prepared by different groups on sunset yellow detection

测定次数 Number of measurements	第 1 组电流值 Current of the 1st group/ μA	第 2 组电流值 Current of the 2nd group/ μA	第 3 组电流值 Current of the 3rd group/ μA
1	2.01	2.20	1.61
2	1.80	2.08	1.58
3	1.80	1.85	1.45
4	1.90	2.00	1.40
5	1.70	1.90	1.60
6	1.80	1.80	1.50
7	1.50	1.75	1.50
8	1.75	1.75	1.25
9	1.75	1.75	1.75
10	1.75	2.25	1.25
11	1.75	2.00	1.50

2.5 实际样品分析

以市售的碳酸饮料为例, 验证了该传感器用于实际样品检测的可行性。首先, 将市售的碳酸饮料样品通入氮气除氧 15 min。然后, 将该样品用 0.10 mol/L 的 NaOH 溶液稀释 10 倍, 无需其余复杂的样品处理步骤。在较佳试验条件下, 采用计时电流法结合标准加入法对稀释 10 倍的饮料样品进行电化学检测。测定结果显示未在该样品中检测出日落黄, 这表明此样品中未添加日落黄或其添加量低于该传感器的检出限。向该样品中分别加入标准浓度为 9.84、19.68 和 39.36 $\mu\text{g/mL}$ 的日落黄, 测定的回收率依次分别为 105.88%、99.35% 和 101.96%。由于测定回收率的结果均保持在 90%~110% 范围内, 表明建立的电化学传感器可用于实际样品中日落黄的检测, 而且准确度高。

3 结 论

本研究基于 CuO-CG 纳米复合材料修饰电极构建了一种简单、廉价、快速、灵敏、准确检测日落黄的电化学传感器。结果表明: 1) 日落黄在 CuO-CG 纳米复合材料修饰玻璃碳电极上的氧化机理为其分子结构中的萘环上羟基在 CuO 催化下发生氧化形成萘醌。2) 采用电沉积法可以将珊瑚状的 CuO-CG 纳米复合材料成功修饰在裸玻璃碳电极表面, 从而对日落黄的氧化反应展现出明显的电催化作用。3) 测定日落黄的较佳试验条件为先沉积 CG 后沉积 CuO, CG 的沉积时间和沉积电压分别为 900 s 和 -1.4 V, Cu 的沉积时间和沉积电压为 120 s 和 -1.1 V、氢氧化钠浓度为 0.10 mol/L、计时电流法测定日落黄的施加电压为 0.55 V。4) 建立的电化学传感器具有响应时间短 (5 s 以内)、线性范围宽 (0.20 $\mu\text{g/mL}$ ~4.07 mg/mL)、检出限低 (79.36 ng/mL)、重现性好、稳定性佳、选择性高等优点。5) 建立的电化学传感器可以用于饮料样品中日落黄含量的检测, 回收率在

99.35%~105.88%, 拓宽了 CuO-CG 纳米复合材料的应用范围。

[参 考 文 献]

- [1] 郝利平, 聂乾忠, 陈永泉, 等. 食品添加剂[M]. 第 2 版. 北京: 中国农业大学出版社, 2009: 75-81.
- [2] 郑立红, 任发政, 刘绍军, 等. 低硝腊肉天然着色剂的筛选[J]. 农业工程学报, 2006, 22(8): 270-272.
Zheng Lihong, Ren Fazheng, Liu Shaojun, et al. Screening natural pigments for making low nitrite Chinese bacon[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2006, 22(8): 270-272. (in Chinese with English abstract)
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2760-2014, 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [4] Shen Y, Zhang X, Prinyawiwatkul W, et al. Simultaneous determination of red and yellow artificial food colourants and carotenoid pigments in food products[J]. Food Chemistry, 2014, 157(15): 553-558.
- [5] 江虹, 庞向东, 蒋翠, 等. 基于酸度控制的吸收光谱法测定饮料中共存的柠檬黄和日落黄[J]. 食品科学, 2021, 42(18): 292-297.
Jiang Hong, Pang Xiangdong, Jiang Cui, et al. Determination of tartrazine and sunset yellow in drinks by absorption spectrometry based on acidity control[J]. Food Science, 2021, 42(18): 292-297. (in Chinese with English abstract)
- [6] Su K, Xiang G, Jin X, et al. Gram-scale synthesis of nitrogen-doped carbon dots from locusts for selective determination of sunset yellow in food samples[J]. Luminescence, 2022, 37(1): 118-126.
- [7] 王利刚, 冯锋, 陈泽忠. 毛细管电泳法检测饮料中的色素[J]. 广东化工, 2019, 46(3): 39-40, 14.
Wang Ligang, Feng Feng, Chen Zezhong. Determination of colorants in beverages by capillary electrophoresis[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(3): 39-40, 14. (in Chinese with English abstract)
- [8] 岳超, 王峰, 刘柱. 酶解样品-高效液相色谱法测定糯米类制品中 10 种合成着色剂的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(3): 264-269.
Yue Chao, Wang Feng, Liu Zhu. Determination of 10 synthetic colorants in glutinous rice products by high performance liquid chromatography after sample enzymolysis[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(3): 264-269. (in Chinese with English abstract)
- [9] 王丽君, 朱书强, 李雁, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定含乳饮料等食品中 8 种合成色素[J]. 食品与发酵科技, 2022, 58(4): 132-136.
Wang Lijun, Zhu Shuqiang, Li Yan, et al. Simultaneous determination of 8 synthetic pigments in dairy beverages by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2022, 58(4):

- 132-136. (in Chinese with English abstract)
- [10] 牛家华, 王勇, 卢明华. 电分析化学法检测食品中有机合成色素的应用进展[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(10): 1137-1144.
- Niu Jiahua, Wang Yong, Lu Minghua. Advances of application of electroanalytical chemistry in detection of organic synthetic pigments in food[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(10): 1137-1144. (in Chinese with English abstract)
- [11] 朱成喜, 刘东, 李玉叶, 等. 比率电化学传感技术在农产品真菌毒素检测中的研究进展[J]. 农业工程学报, 2022, 38(5): 259-268.
- Zhu Chengxi, Liu Dong, Li Yuye, et al. Research progress on ratiometric electrochemical sensors for the detection of mycotoxins in agricultural products[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(5): 259-268. (in Chinese with English abstract)
- [12] 武卫莉, 于博文, 侯玉双, 等. 玉米粉制备生物质石墨烯与结构表征[J]. 农业工程学报, 2021, 37(2): 321-325.
- Wu Weili, Yu Bowen, Hou Yushuang, et al. Preparation and structural characterization of biomass graphene by maize flour[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(2): 321-325. (in Chinese with English abstract)
- [13] Pratis I, Hui E, Gubeljak P, et al. Graphene for biosensing applications in point-of-care testing[J]. Trends in Biotechnology, 2021, 39(10): 1065-1077.
- [14] Lahcen A A, Rauf S, Beduk T, et al. Electrochemical sensors and biosensors using laser-derived graphene: A comprehensive review[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2020, 168: 112565.
- [15] Wu S, Guo H, Wang L, et al. An ultrasensitive electrochemical biosensing platform for fructose and xylitol based on boronic acid-diol recognition[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 245: 11-17.
- [16] Wu S, Zhang Y, Liu L, et al. Conifer-like copper-carboxylated graphene nanocomposites modified electrode for sensitive nonenzymatic glucose biosensing with very low limit of detection[J]. Materials Letters, 2020, 276: 128253.
- [17] Wu X, Zhang X, Zhao C, et al. One-pot hydrothermal synthesis of ZnO/RGO/ZnO@Zn sensor for sunset yellow in soft drinks[J]. Talanta, 2018, 179: 836-844.
- [18] Lv G, Shi B, Huang H, et al. Ternary NiO/Ag/reduced graphene oxide nanocomposites as a sensitive electrochemical sensor for nanomolarity detection of sunset yellow in soft drinks[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 104: 104136.
- [19] Ding Z, Deng P, Wu Y, et al. A novel modified electrode for detection of the food colorant sunset yellow based on nanohybrid of MnO₂ nanorods-decorated electrochemically reduced graphene oxide[J]. Molecules, 2019, 24(6): 1178.
- [20] Shaikshavali P, Reddy T, Narayana A, et al. A powerful electrochemical sensor based on Fe₃O₄ nanoparticles-multiwalled carbon nanotubes hybrid for the effective monitoring of sunset yellow in soft drinks[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(6): 3319-3332.
- [21] Pogacean F, Coros M, Mirel V, et al. Graphene-based materials produced by graphite electrochemical exfoliation in acidic solutions: Application to sunset yellow voltammetric detection[J]. Microchemical Journal, 2019, 147: 112-120.
- [22] 张金磊, 凌绍明, 段艳, 等. 石墨烯量子点修饰玻碳电极对日落黄的电化学检测[J]. 化学传感器, 2017, 37(2): 60-64.
- Zhang Jinlei, Ling Shaoming, Duan Yan, et al. Study of sunset yellow and its determination using graphene quantum dots modified glassy carbon electrodes[J]. Chemical Sensors, 2017, 37(2): 60-64. (in Chinese with English abstract)
- [23] Magerusan L, Pogacean F, Coros M, et al. Green methodology for the preparation of chitosan/graphene nanomaterial through electrochemical exfoliation and its applicability in sunset yellow detection[J]. Electrochimica Acta, 2018, 283: 578-589.
- [24] Akkapinyo C, Subannajui K, Poo-arporn Y, et al. Disposable electrochemical sensor for food colorants detection by reduced graphene oxide and methionine film modified screen printed carbon electrode[J]. Molecules, 2021, 26(8): 2312.
- [25] 李海龙, 索习东, 乔洪涛, 等. 多壁碳纳米管/石墨烯修饰电极检测饮料中日落黄[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(21): 170-175.
- Li Hailong, Suo Xidong, Qiao Hongtao, et al. Multi-walled carbon nanotubes/graphene modified electrode for the detection of sunset yellow in beverages[J]. Food Research and Development, 2022, 43(21): 170-175. (in Chinese with English abstract)
- [26] Wu T, Wang Q, Peng X, et al. Facile synthesis of gold/graphene nanocomposites for simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine in soft drinks[J]. Electroanalysis, 2022, 34(1): 83-90.
- [27] Farzaneh N, Chamjangali M, Goudarzi N, et al. Glassy carbon electrode modified by Pd-Cu bimetallic nano-dendrites film decorated on the reduced graphene oxide using galvanic replacement as a low-cost anode in methanol fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(27): 14338-14350.
- [28] Feyzi-barnaji B, Darbasizadeh B, Arkan E, et al. Immunoreaction-triggered diagnostic device using reduced graphene oxide/CuO NPs/chitosan ternary nanocomposite, toward enhanced electrochemical detection of albumin[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 877: 114642.
- [29] Pourbeyram S, Abdollahpour J, Soltanpour M. Green synthesis of copper oxide nanoparticles decorated reduced graphene oxide for high sensitive detection of glucose[J]. Materials Science and Engineering C-Materials for Biological Applications, 2019, 94: 850-857.
- [30] He Q, Liu J, Liu X, et al. Novel electrochemical sensors based on cuprous oxide-electrochemically reduced graphene oxide nanocomposites modified electrode toward sensitive detection of sunset yellow[J]. Molecules, 2018, 23(9): 2130.

Fabrication of CuO-CG nanocomposites modified electrode and its application in sunset yellow detection

Wu Suozhu¹, Liu Lifang¹, Yi Li¹, Guo Hongyuan^{2*}

(1. College of Food Science and Engineering, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, China; 2. College of Agriculture, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, China)

Abstract: Sunset yellow is a common synthetic colorant in food processing, in order to maintain the orange color of foods. However, excessive consumption of sunset yellow can be harmful to human health, and even cause some symptoms, such as allergies, asthma, diarrhea, and cancer, due to the azo group and benzene ring. It is necessary to establish a fast, sensitive, and accurate analysis for the kind of colorant, in order to prevent and avoid the risks to food safety from the abuse of sunset yellow. In this study, a novel electrochemical sensor was developed to detect sunset yellow using copper oxide-carboxylated graphene (CuO-CG) nanocomposites modified glassy carbon electrode. Electrochemical deposition of CG and Cu was also performed on the surface of a bare glassy carbon electrode in sequence, followed by in situ oxidation of the Cu film to form the CuO layer. Cyclic voltammetry and chronoamperometry were selected to determine the electrochemical oxidation behaviors of sunset yellow on the surface. An outstanding peak was observed at 0.52 V during sunset yellow oxidation. The peak current value was 74.6-fold higher than that of the bare glassy carbon electrode, indicating the better performance of the electrochemical sensor. The experimental conditions were also optimized to obtain a sensitive response using chronoamperometry. Some parameters were utilized to verify the electrochemical detection of sunset yellow, including the deposition order of the electrode materials of CuO and CG, the deposition time and deposition voltage of CG and Cu, the concentration of sodium hydroxide, and the applied voltage for the detection. An optimal combination of experimental conditions was obtained to investigate the analytical performances of the electrochemical sensor, such as response time, linear range, detection limit, reproducibility, stability, selectivity, and accuracy. The results showed as follows. (1) The optimal deposition order was the CG followed by the CuO. The optimal deposition time and deposition voltage of CG and Cu were 900 s and -1.4 V, and 120 s and -1.1 V, respectively. The optimal concentration of sodium hydroxide was 0.10 mol/L, and the optimal applied voltage was 0.55 V to detect the sunset yellow using chronoamperometry. (2) The response time was within 5 s for the developed electrochemical sensor towards sunset yellow detection, indicating a faster response than before. The oxidation current of sunset yellow increased linearly with the increase of the concentration in the range of 0.20 µg/mL-4.07 mg/mL. The detection limit was 79.36 ng/mL for the electrochemical sensor on sunset yellow. (3) This electrochemical sensor was further used to detect the concentration of sunset yellow in drink samples. There were no complicated sample processing steps during detection. The obtained recoveries using the standard addition method were in the range of 99.35%-105.88%, indicating successful trace detection of sunset yellow in real samples. The developed CuO-CG nanocomposites modified electrode-based electrochemical sensor presented a short response time, wide linear range, low detection limit, as well as high reproducibility, stability, selectivity, and accuracy.

Keywords: sensors; optimization; copper oxide; carboxylated graphene; nanocomposites modified electrode; electrochemical sensor; sunset yellow; rapid detection