

2017-02-28

## Application of Adamantane Schiff Base Nickel Complexes/ Graphene Oxide/Glassy Carbon Modified Electrode in Detection of Carmine

Peng GUO

Zheng LIU

*College of Chemical And Biological Engineering , Guilin University Of Technology , Guilin 541004;Guangxi  
Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials , Guilin 541004,;  
lisa4.6@163.com*

Hai-ying LI

Li-ming Ma

---

### Recommended Citation

Peng GUO, Zheng LIU, Hai-ying LI, Li-ming Ma. Application of Adamantane Schiff Base Nickel Complexes/  
Graphene Oxide/Glassy Carbon Modified Electrode in Detection of Carmine[J]. *Journal of  
Electrochemistry*, 2017 , 23(1): 91-98.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160210

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss1/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160210

Artical ID:1006-3471(2017)01-0091-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 91-98

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 金刚烷双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/ 玻碳电极检测胭脂红的研究

郭 鹏<sup>1,2</sup>, 刘 峥<sup>1,2\*</sup>, 李海莹<sup>1,2</sup>, 马丽明<sup>1,2</sup>

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 使用嵌入法和电沉积法制备了双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极, 用于定量检测胭脂红含量. 通过循环伏安法、电流计时法和扫描电镜等技术对修饰电极的电化学性能和形貌进行表征, 结果表明, 金刚烷双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极对胭脂红氧化反应具有较高的电催化活性, 提供了一种简便快捷、重现性好的检测胭脂红含量的新方法.

**关键词:** 电化学检测; 席夫碱镍配合物; 修饰电极; 胭脂红

**中图分类号:** O657.1

**文献标识码:** A

胭脂红(Ponceau 4R)广泛用作饮料、药物的糖衣胶囊和化妆品等的着色剂, 是我国乃至全世界用量最大、使用最广泛的单偶氮类人工合成食用色素. 但偶氮类色素可在体内代谢生成芳胺类化合物和自由基, 进一步反应生成亲电物质和活性氧, 从而损伤 DNA. 我国卫生部规定, 胭脂红使用量必须符合《中华人民共和国国家标准—食品添加剂使用标准》<sup>[1]</sup>, 食品及饮料中胭脂红最大食用量为 0.05 g·kg<sup>-1</sup><sup>[2]</sup>. 因此, 为保障人们的健康饮食, 研究简便且快速有效的检测食品添加剂胭脂红含量的方法十分重要<sup>[3-6]</sup>.

目前, 我国食品安全检测的方法主要有化学分析法、气相色谱法以及高效液相色谱法等, 但 these 方法检测时间长、选择性不高、干扰严重、样品前处理步骤繁杂、设备价格昂贵, 不适合于现场测定. 而电分析法由于其简便、快速、环保、成本低等优点成为食品检测的新型手段. 可以通过自组装、滴涂、共价键合、电沉积或化学吸附等方法将具有特定功能物质引入电极表面, 赋予电极新功能<sup>[7-12]</sup>. 化学修饰电极具有易制备、灵敏度高、化学稳定性好和响应信号大等优点, 在食品分析中的应用日益广泛<sup>[13-17]</sup>. 如 Zhang 等使用一种离子液体改性膨胀石墨电极糊(IL-EGPE), 对胭脂红和柠檬黄有良

好的电化学活性, 并成功应用于测定含胭脂红和柠檬黄的软饮料<sup>[18]</sup>. Wang 等将镍和钴配合物填充在介孔分子筛修饰玻碳电极, 通过循环伏安法、计时电流法和计时库仑法对修饰电极的电化学性能进行了测试, 结果表明修饰电极对电催化氧化醇有很好的催化效果<sup>[19]</sup>.

氧化石墨烯是由碳原子组成的只有一层原子厚度的平面二维纳米材料, 具有较大的比表面积、较快的电子传递速率, 良好的电化学传感材料, 广泛用于化学修饰电极中<sup>[20-21]</sup>. 含有—C=O 和 —NH<sub>2</sub> 的物质通过缩合反应形成的含 C=N 基的有机化合物称为席夫碱, 与大部分金属离子的配位结合能力强, 其过渡金属配合物是化学修饰电极中理想的电子媒介, 但金刚烷酯类席夫碱及其配合物的修饰电极的研究尚不多. 如果将金刚烷类化合物的热稳定性优良和脂溶性好等特点与席夫碱化合物及其配合物具有的独特的结构多变特点及其大的  $\pi$  共轭体系融于一个结构中, 并将其作为电极修饰材料, 有望获得性能优良的化学修饰电极.

本文以玻碳电极为基底电极, 采用嵌入法和电沉积相结合的修饰方法将氧化石墨烯、金刚烷酯双席夫碱镍配合物修饰到电极表面, 制备了检测胭脂红含量的双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻

收稿日期: 2016-02-10, 修订日期: 2016-04-09 \* 通讯作者, Tel: 13978386297, E-mail: lisa4.6@163.com

国家自然科学基金项目(No. 21266006)和广西自然科学基金项目(No. 2016GXNSFAA380109)资助

碳电极.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

乙二胺金刚烷酯双席夫碱镍配合物(自制),氧化铝抛光粉(直径为  $0.5\ \mu\text{m}$ ). 胭脂红、无水乙醇、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠均为分析纯,未提纯处理.

CHI760 电化学工作站(上海辰华),AUANCEAv 500Hz 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司),ShimadzuFTIR-8400 红外光谱仪(日本岛津公司),JEOL 日立 S-4800 场发射扫描电镜(日本),XT-5 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂).

### 1.2 金刚烷酯双席夫碱及其镍配合物的合成与表征

将  $0.3\ \text{g}$  ( $0.001\ \text{mol}$ ) 4-甲酰苯甲酸金刚烷酯溶于  $25\ \text{mL}$  的无水乙醇中,移至  $65\ ^\circ\text{C}$  的油浴锅中,用恒压漏斗缓慢滴加  $10\ \text{mL}$  含有  $0.029\ \text{g}$  ( $0.0005\ \text{mol}$ ) 乙二胺的无水乙醇溶液. 滴加完毕,在氮气保护下回流搅拌  $4.5\ \text{h}$ ,有大量白色沉淀产生,经静置、冷却、过滤、无水乙醇重结晶,干燥得白色粉末 4-甲酰苯甲酸金刚烷酯缩乙二胺双席夫碱(记为 L4,产率约为 75%). L4 表征如下: $^1\text{H NMR}$  ( $500\ \text{MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.32 (s, 7H), 8.00 (d,  $J = 8.2\ \text{Hz}$ , 14H), 7.73 (d,  $J = 8.2\ \text{Hz}$ , 14H), 7.28 (s, 6H), 4.03 (s, 14H), 2.26 (d,  $J = 15.5\ \text{Hz}$ , 66H), 1.73 (q,  $J = 12.3\ \text{Hz}$ , 53H), 0.09 (s, 9H), 0.02 (s, 5H). IR(KBr):  $1656\ \text{cm}^{-1}$  n (C=N),  $2908\ \text{cm}^{-1}$  n (C-H),  $1458\ \text{cm}^{-1}$  n (C-H),  $1707\ \text{cm}^{-1}$  n (C=O),熔点为  $240\ ^\circ\text{C} \sim 242\ ^\circ\text{C}$ .

将  $0.3\ \text{g}$  ( $0.0005\ \text{mol}$ ) 4-甲酰苯甲酸金刚烷酯缩乙二胺双席夫碱溶于  $16\ \text{mL}$  无水乙醇和  $12\ \text{mL}$  三氯甲烷的混合溶剂中(体积比为 4:3), $60\ ^\circ\text{C}$  加热搅拌条件下,向溶液中用恒压漏斗缓慢滴加  $10\ \text{mL}$  含有  $0.089\ \text{g}$  ( $0.00025\ \text{mol}$ ) 乙酸镍无水乙醇溶液,回流  $4\ \text{h}$ ,有灰绿色沉淀生成,经静置、冷却、过滤、无水乙醇重结晶、干燥,得 4-甲酰苯甲酸金刚烷酯双席夫碱镍配合物灰绿色粉末(记为 H4,产率约为 40%). H4 表征如下:IR (KBr):  $1656\ \text{cm}^{-1}$  n (C=N),  $582\ \text{cm}^{-1}$  n (N=Ni),熔点为  $248\ ^\circ\text{C} \sim 250\ ^\circ\text{C}$ .

### 1.3 电极制备

使用  $0.5\ \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末将玻碳电极(直径为  $2\ \text{mm}$ ) 在麂皮上抛光至镜面,依次于蒸馏水、无水乙醇,二次蒸馏水中各超声  $3\ \text{min}$  后,放入  $50\ ^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干  $5\ \text{min}$ ,备用. 用一张滤纸取  $2\ \text{mg}$  的氧

化石墨烯,随后不断地研磨至可以被玻碳电极(GCE)吸附. 研磨至达到要求后,将备用的玻碳电极置于盛有氧化石墨烯的定性滤纸上,轻轻地来回摩擦  $1\ \text{min}$ ,然后分别用无水乙醇和蒸馏水清洗,即获得氧化石墨烯/玻碳电极.

将镍配合物溶于二氯甲烷(DCM)或 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,配制成  $0.002$  或  $0.0005\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液. 使用三电极体系,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂丝电极为辅助电极,经氧化石墨烯/玻碳电极为工作电极. 电压范围为  $-0.4\ \text{V} \sim 1.3\ \text{V}$ ,扫速为  $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,扫描 200 周,将镍配合物电沉积到玻碳电极表面,室温凉干  $1\ \text{h}$  后,用大量清水冲洗,制得金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯修饰玻碳电极.

## 2 结果与讨论

### 2.1 金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极的 SEM 形貌表征

通过 S-4800 场发射扫描电子显微镜对裸玻碳电极、氧化石墨烯/玻碳电极和金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极表面形貌进行检测,结果见图 1. 经过预处理的裸玻碳电极(图 1A)表面很光滑,氧化石墨烯/玻碳电极表面(图 1B)有类似块状物质,而双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极表面变得光滑(图 1C),这有利于胭脂红与修饰电极表面的接触与电子的传递,从而可以大大提高电极对胭脂红的响应信号<sup>[21]</sup>.

### 2.2 不同修饰电极的循环伏安行为

在  $-0.4\ \text{V} \sim -1.3\ \text{V}$  范围内,以  $0.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PBS ( $\text{pH} = 8.0$ ) 为支持电解质,扫描速率为  $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、胭脂红浓度为  $0.33\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下,采用三电极体系,考察氧化石墨烯/玻碳电极和金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极的循环伏安行为,结果如图 2 所示. 由图 2 可见,裸玻碳电极对胭脂红溶液基本无电化学响应信号,而氧化石墨烯/玻碳电极的响应信号比金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极的响应信号弱,这可能是由于在金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极中,金刚烷酯双席夫碱镍配合物具有电子媒介作用,同时借助了氧化石墨烯良好的导电性和比表面积,使电极表面积大为增加,从而提高了体系的电子传递速率以及电极的响应信号.

### 2.3 pH 值对检测胭脂红的影响

分别考察了在  $\text{pH} = 6.0$ 、 $\text{pH} = 7.0$ 、 $\text{pH} = 8.0$  的

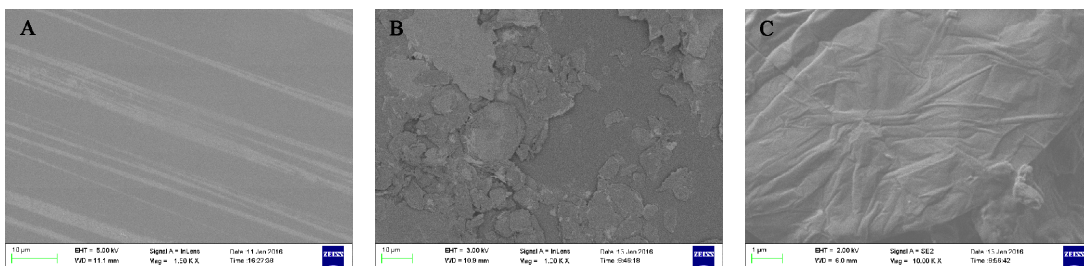


图 1 不同修饰电极的扫描电镜照片

A. 裸玻碳电极; B. 氧化石墨烯/玻碳电极; C. 金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极

Fig. 1 Typical SEM images of different modified electrodes

A. GCE ; B. Graphene/GCE; C. Ni complexes/graphene/GCE

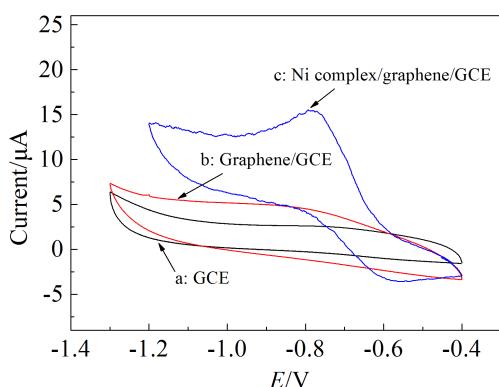


图 2 GCE(a)、氧化石墨烯/GC(b)和金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/GCE(c)的 CV 曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetric curves of GCE (a), Graphene/GCE (b) and Ni complexes/graphene/GCE (c)

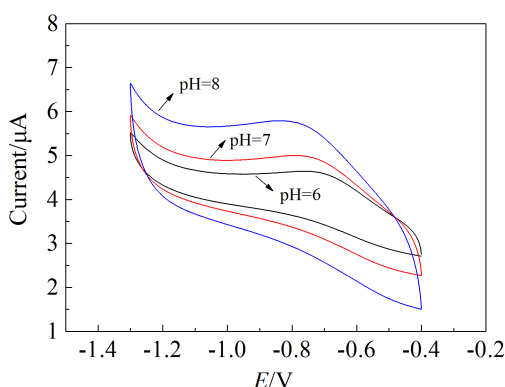


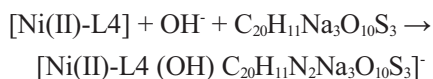
图 3 不同 pH 值 PBS 溶液上的循环伏安曲线图

Fig. 3 Cyclic voltammetric curves at different pH values in PBS solutions

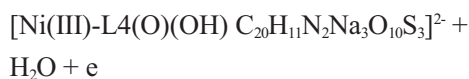
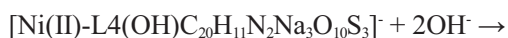
PBS 缓冲液中,胭脂红浓度为  $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极的循环伏安行为,结果见图 3。图 3 表明,双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极在  $\text{pH}=8.0$  的 PBS 缓冲液中氧化峰电流值最大,故选择  $\text{pH}=8.0$  的 PBS 缓冲液作为支持电解质。

### 2.4 工作曲线

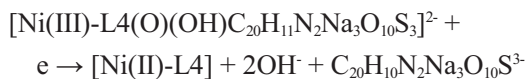
从结构上分析,胭脂红含有  $-\text{N}=\text{N}-$  基团,在一定条件下可在电极上表现出氧化还原性<sup>[23]</sup>。从配合物角度分析,修饰电极表面的镍配合物  $\text{Ni(II)-L4}$  在碱性条件下可与胭脂红形成配合物:



在电催化下,新形成的  $\text{Ni(II)}$  配合物失掉电子,被氧化为  $\text{Ni(III)}$  配合物:



$\text{Ni(III)}$  配合物夺取胭脂红分子中的 H 原子还原为  $\text{Ni(II)-L}^{[24]}$ :



由此可以检测胭脂红的含量,检测胭脂红含量的工作曲线示于图 4。由图 4 可知,随胭脂红浓度增大,氧化峰电流值增大,胭脂红浓度在  $0.0333 \sim 3.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内,其浓度与其氧化峰峰电流值呈现良好的线性关系,线性方程为  $y = 3.984 \times 10^{-6} + 1.469 \times 10^{-4}x$ ,相关系数为 0.995,检测限为  $\text{LOD} = 1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (检测限 =  $3 \sigma/S$ ),定量限为  $\text{LOQ} = 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (检测限 =  $10 \sigma/S$ )。

### 2.5 扫描速率的影响

由图 5 可知,在  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫描速率范围内,氧化峰电流值随扫描速率的增加



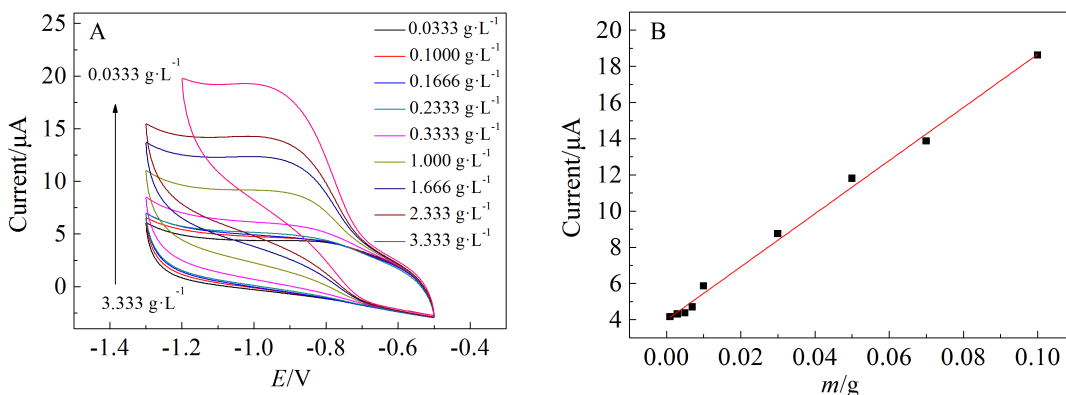


图 4 L4 修饰电极测定不同浓度胭脂红浓度的循环伏安图(A)和工作曲线(B)  
Fig. 4 Cyclic voltammograms (A) and working curve (B) of L4 modified electrodes in different concentrations of carmine

而增加,且峰电流值与扫速的平方根成正比(线性方程为  $y = 0.6587 - 0.2730x$ , 相关系数为 0.995), 这表明胭脂红在金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨/玻碳电极峰的反应受扩散控制. 此外,随着扫描速率的增加,峰电流之间的间隔逐渐的增加,这表明电荷转移的动力学控制受到限制,逐渐减弱. 对于扩散控制的体系,根据 Randles-Sevcik 方程:  $i_p = (2.9910^5)n(\alpha n_a)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2}$ , 式中,  $n$  是转移电子数,  $A$  是电极面积,  $C_0$  是胭脂红浓度,  $D_0$  是扩散系数,  $v$  是循环伏安的扫描速率,  $\alpha = 0.5$  是交换系数,  $n_a$  是速控步骤的反应电子数. 由  $i-v$  曲线斜率计算得电极的扩散系数  $D_{L4} = 6.4304 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

根据 Laviron 理论,反应动力学速率常数  $k_s$  和转换系数  $\alpha$  可以通过扫描速率和峰电位的关系得到. 由图 6 可知,金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极的  $E_p$  与  $-\ln v$  成正比关系(线性方程为  $y = -0.5512 + 0.0578x$ , 线性相关系数为 0.996),

由 Laviron 理论,对于不可逆电极,峰电位与扫描速率关系应遵循关系式:  $E_p = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{k_s RT}{\alpha n F} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln v$ . 由此计算得到,金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨/玻碳电极的反应动力学速率常数  $k_s$  和转换系数  $\alpha$  分别为  $0.0012 \text{ s}^{-1}$  和 0.22.

### 2.6 计时电流法计算扩散系数

计时电流法是记录电位阶跃下电极电流随时间的变化关系的方法. 在扩散控制条件下,电流-时间曲线反映了靠近电极表面附近浓度梯度的变化,电流大小正比于电极表面的浓度梯度,图 7 显示了金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨/玻碳电极,在溶液中不存在胭脂红和存在不同浓度胭脂红的计时电流图,扫描电势的范围为  $-0.65 \text{ V} \sim -0.95 \text{ V}$ .

据 Cottrell 方程  $I = nFA D^{1/2} C^* \pi^{-1/2} t^{-1/2}$ , 式中  $A$  是电极面积,  $D$  是扩散系数. 由  $i-t^{1/2}$  关系曲线(直线)

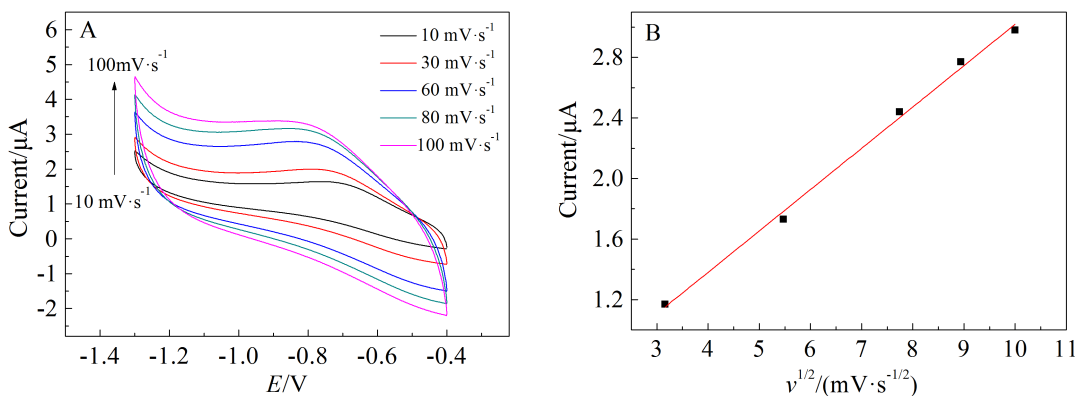


图 5 扫描速率的影响(由内到外分别为 10, 30, 60, 80 and 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
Fig. 5 Effects of scan rate (from internal to external: 10, 30, 60, 80 and 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

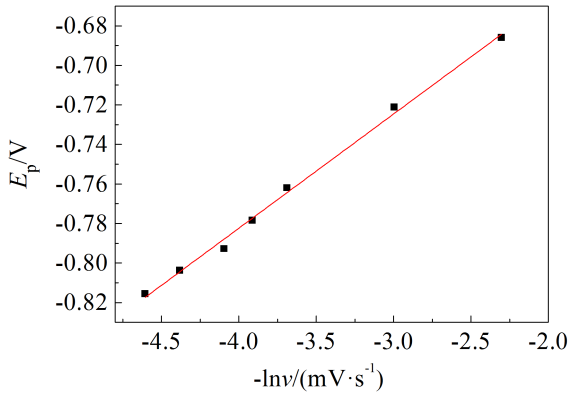


图 6 金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极的  $E_p$  与  $-\ln v$  的关系曲线

Fig. 6 The  $E_p$  vs.  $-\ln v$  curve of graphene oxide/L4 Schiff base nickel complexes modified glassy carbon electrodes

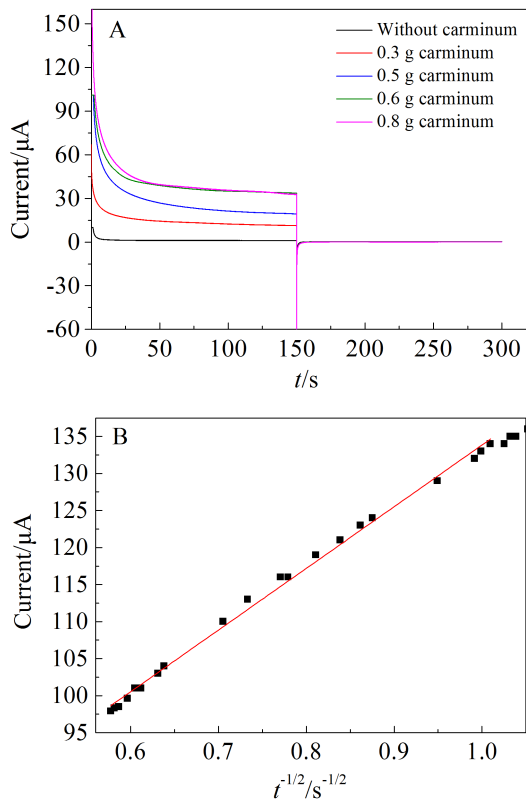


图 7 金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极计时电流图(A)及电流和  $t^{-1/2}$  的关系曲线(B)

Fig. 7 Chronoamperograms (A) and current- $t^{-1/2}$  plot (B) of graphene oxide/L1 Schiff base nickel complexes modified glassy carbon electrode

的斜率可求得扩散系数. 由图 7 得电极的斜率为  $8.331 \times 10^{-5}$ , 通过计算得扩散系数为  $6.227 \times 10^{-6}$

$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 该数值与循环伏安法计算所得基本一致.

### 2.7 电极的稳定性

金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极于  $\text{pH} = 8.0$  的 PBS 缓冲溶液中, 在  $-0.4 \text{ V} \sim -1.2 \text{ V}$  电位条件下检测电极的稳定性. 结果如图 8 所示, 在  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下循环 200 周后, 循环伏安曲线的峰值高度没有明显变化. 此外, 修饰电极在空气下暴露 3 周后, 检测峰值无明显变化 ( $\leq 5\%$ ), 这表明电极具有较良好的稳定性.

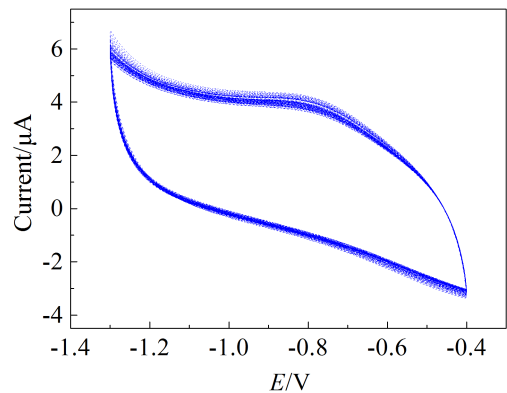


图 8 金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极循环伏安扫描 200 周循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammograms of Schiff base nickel complexes/graphite oxide/glassy carbon electrode for 200 cycles

### 2.8 干扰实验

在最优条件下, 向  $20 \text{ mL } 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  胭脂红溶液中添加  $10 \sim 20 \mu\text{L}$  高浓度常见共存物质, 考察饮料中常见物质对修饰电极测定胭脂红的影响. 结果表明, 添加了 100 倍苯甲酸钠、100 倍牛磺酸、100 倍 NaCl、100 倍葡萄糖、50 倍柠檬酸、50 倍柠檬酸钠的胭脂红溶液的循环伏安峰电流与无干扰物质的循环伏安检测的相对误差小于  $\pm 5.0\%$ , 说明这些共存物质不干扰测定, 修饰电极对胭脂红具有较好的选择性.

### 2.9 分析应用

选取某品牌的饮料进行样品分析. 加热一定体积的样品以驱除  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ , 冷却后, 分别准确量取  $10.0 \text{ mL}$  饮料, 用  $\text{PBS} = 8$  的缓冲溶液定容至  $100 \text{ mL}$ , 准确量取饮料稀释液  $30.0 \text{ mL}$ , 置于  $50 \text{ mL}$  烧杯中. 对该样品溶液进行循环伏安扫描, 将其氧化峰电流代入工作曲线线性方程, 计算稀释样品中

表 1 饮料中胭脂红含量测定结果

Tab. 1 Determination results for the content of Ponceau in drinks

Sample	Measured value/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Average value/ (mg·L <sup>-1</sup> )	RSD	Add value/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Total value/ (mg·L <sup>-1</sup> )	Recovery/(%)
1	0.3891			0.2	0.5913	100.39
2	0.3921			0.2	0.5797	97.91
3	0.3861	0.3891	0.28%	0.2	0.5855	99.90
4	0.3864			0.2	0.5873	100.15
5	0.3918			0.2	0.5907	99.81

的胭脂红含量,平行进行 5 次实验,样品中胭脂红平均含量为 3.891 mg·L<sup>-1</sup>, 相对标准偏差 RSD 为 0.28%,该饮料中胭脂红含量则为 38.91 mg·L<sup>-1</sup>. 向 30 mL 样品溶液中加入 600 μL 胭脂红标准溶液 (10 mg·L<sup>-1</sup>), 进行加标回收实验. 加标回收率在 97.91%~100.39%之间,RSD = 0.99 %, 表明该方法准确性好,可用于饮料中胭脂红含量的测定.

### 3 结 论

采用嵌入法和电沉积法,将自制的金刚烷酯双席夫碱镍配合物、氧化石墨烯修饰于玻碳电极表面,制备了检测胭脂红含量的金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极. 胭脂红在该修饰电极上的反应受扩散控制,其扩散系数经循环伏安法和计时电流法得以确认. 实验结果表明,在 0.0333~3.33 g·L<sup>-1</sup> 范围内,胭脂红浓度与其氧化峰峰电流值呈现良好的线性关系. 对胭脂红含量的检测信号,金刚烷酯双席夫碱镍配合物/氧化石墨烯/玻碳电极优于氧化石墨烯/玻碳电极,氧化石墨烯/玻碳电极优于玻碳电极,这表明金刚烷酯双席夫碱镍配合物与氧化石墨烯双重作用可有效提高电极对胭脂红检测的电化学性能. 实际样品分析表明,该方法准确性好,可用于饮料中胭脂红含量的测定.

### 参考文献(References):

[1] Li W(李巍), Liu Z(刘峥), Wei X(魏席), et al. Study on rapid detection of lemon yellow by fluorescence sensor using Isatin Double Schiff graphite oxide[J]. China Food Additives(中国食品添加剂), 2014, 9: 195-200.

[2] The Ministry of Health of the People's Republic of China. Hygienic standards for uses of food additives[S]. Beijing: China Standard Press(中国标准出版社), 1997.

[3] Ma Y J(马亚军), Wang R B(王瑞斌). Synthesis a new s

chiff base and its Cu(II), Co(II) and its catalytic properties [J]. Chemical Regent(化学试剂), 2010, 32(9): 829-831.

[4] Zhen T(郑挺), Huang S M(黄时绵), Zhou B(周博), et al. Synthesis and α-glucosidase inhibitory activity of poly-hydroxybenzaldehyde Schiff bases[J]. Chinese Journal of Medicinal Chemistry (中国药物化学杂志), 2011, 20(5): 370-375.

[5] Xia J B(夏江滨), Yang H(杨红), Li F Y(李富友), et al. Synthesis of a novel complex of Schiff-base and zine and application to sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cell[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2006, 27(2): 204-208.

[6] Li Y H(李玉红), Liu H X(刘焕新), Xu B(许兵), et al. The electrochemical reduction of Schiff base on glassy carbon electrode[J]. Journal of Capital Normal University(Natural Science Edition)(首都师范大学学报(自然科学版)), 2007, 28(2): 54-57.

[7] Shi P(石鹏), Wang B X(王伯轩), Song Q L(宋泉霖), et al. Application of Pd/graphene modified electrode in the detection of 4-chlorophenol[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2015, 21(5): 488-495.

[8] Daniele M, Francesco R, Stefano P, et al. ω-Thio nitrilotriacetic chemically modified gold electrode for iron determination in natural waters with different salinity[J]. Talanta, 2014, 130: 90-95.

[9] Aidan F M, Marcus C A, Bhavik A P. Chemically modified multiwall carbon nanotube composite electrodes: An assessment of fabrication strategies[J]. Electrochimica Acta, 2015, 152(10): 249-254.

[10] Tai M, Hasanpour F, Salavati H, et al. Simultaneous determination of cysteine, uric acid and tyrosine using Au-nanoparticles/poly(E)-4-(p-tolyldiazanyl) benzene-1, 2,3-triol film modified glassy carbon electrode[J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2016, 59(1): 120-128.

[11] Liu Z(刘峥), Zhang X G(张小鹤), Yuan S(袁帅), et al.

- The preparation and application in food analysis of Ni(II) Schiff-base complex modified carbon paste electrode[J]. Food Science and Technology (食品科技), 2012, 37(3): 312-316.
- [12] Wang L, Xu L. Cyclic voltammetric determination of free and total sulfite in muscle foods using an acetylferrocene-carbon black-poly (vinyl butyral) modified glassy carbon electrode[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(42): 10248-10253.
- [13] Ye X L, Du Y L, Lu D B, et al. Fabrication of  $\beta$ -cyclodextrin-coated poly (diallyldimethylammonium chloride)-functionalized graphene composite film modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for simultaneous electrochemical determination colorants of sunset yellow and tartrazine[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 779: 22-34.
- [14] Wang M L, Zhang J J, Gao Y Q, et al. Determination of sunset yellow in soft drinks at attapulgite modified expanded graphite paste electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(3): 86-91.
- [15] Combeau S, Chatelut M, Vittori O. Identification and simultaneous determination of Azorubin, Allura red and Ponceau 4R by differential pulse polarography: Application to soft drinks[J]. Talanta, 2002, 56(1): 115-122.
- [16] Claux B, Vittori O. Bismuth film electrode as an alternative for mercury electrodes: Determination of azo dyes and application for detection in food stuffs[J]. Electroanalysis, 2007, 19(21): 2243-2246.
- [17] Mojdeh E, Mohammad A K, Hassan K M. High sensitive voltammetric sensor based on Pt/CNTs nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode for determination of Sudan I in food samples[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 4311-4317.
- [18] Zhang J, Wang X, Zhang S B, 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.
- [19] Wang W Y, Li R F, Hua X, et al. Methanol electrooxidation on glassy carbon electrode modified with bimetallic Ni(II)Co(II)salen complexes encapsulated in mesoporous zeolite A[J]. Electrochimica Acta, 2015, 163: 48-56.
- [20] Ge H(葛慧), Ling B H(李保华), Sun Z R(孙治荣). Research progress in removing chlorinated organic compounds by electrochemical process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保), 2008, 28(4): 317-322.
- [21] Wang L(王亮), Lv Y Q(吕元琦), Yuan Z B(袁倬斌), et al. Levodopa in single wall carbon nanotubes modified electrode electrochemical behavior [J]. Analysis Laboratory(分析实验室), 2004, 23(6): 13-15.
- [22] Xiao J J(肖静婧), Xu H Y(徐慧颖), Xu L(徐莉), et al. Electrochemical detection of *L*-cysteine based on iron phthalocyanine/nitrogen-doped graphene modified electrodes[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2015, 21(1): 53-57.
- [23] Abdoulaye T, Enric B, Francesc C, et al. Electrochemical reactivity of Ponceau 4R (food additive E124) in different electrolytes and batch cells[J]. Electrochimica Acta, 2015, 173: 523-533.
- [24] Roslonek G, Taraszewska J. Electrochemical oxidation of alcohols on glassy carbon electrodes electrochemically modified with nickel tetraazamacrocyclic complexes: Mechanism of f [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, 325: 285-300.



## Application of Adamantane Schiff base Nickel Complexes/Graphene Oxide/Glassy Carbon Modified Electrode in Detection of Carmine

GUO Peng<sup>1,2</sup>, LIU Zheng<sup>1,2\*</sup>, LI Hai-ying<sup>1,2</sup>, Ma Li-ming<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemical And Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, Guilin 541004, Guangxi, China)

**Abstract:** The Schiff base nickel complexes/graphene oxide/glassy carbon electrodes were prepared by embedded method and electrodeposition on which were used to quantitatively detect the contents of carmine. Cyclic voltammetry, chronoamperometry, scanning electron microscopy (SEM) and other methods were employed to characterize properties and morphologies of the modified electrodes. The results show that the adamantane double Schiff base nickel complexes/graphene oxide/glassy carbon electrode had high electric catalytic activity toward carmine oxidation reaction, and might provide an easy and quick way to detect carmine content with good reproducibility.

**Key words:** electrochemical detection; Schiff base nickel complexes; modified electrodes; carmine