

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160001

# 新型分子印迹敏感膜传感器直接快速检测饮料中的柠檬黄

刘英姿,张娟琨,万雪,陶强,左娟娟,鞠晓翠 (工业发酵微生物教育部重点实验室,天津市工业微生物重点实验室,天津科技大学生物工程学院,天津 300457)

摘 要:构建了一种能够直接在样品中快速检测柠檬黄(tartrazine, TZ)的分子印迹电化学传感器(MIP-PmDB/PoPD-GCE).以间苯二酚(m-DB)和邻苯二胺(o-PD)为功能单体,柠檬黄为印迹分子,通过电聚合的方法在玻碳电极表面修 饰了一层柠檬黄分子印迹敏感膜,通过循环伏安法(CV)和交流阻抗技术(EIS)对分子印迹敏感膜的分子印迹效应进 行了表征.应用差分脉冲伏安法(DPV)研究了传感器对柠檬黄的响应性能,结果表明:响应电流与柠檬黄浓度在 5.0×10<sup>-9</sup>~1.1×10<sup>-6</sup> mol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限为 3.5×10<sup>-9</sup> mol/L(S/N=3),检测时间为 5 min.将该传感器 应用于实际样品中柠檬黄的分析,加标回收率为 96.35% ~101.32%.

关键词: 柠檬黄; 电聚合; 分子印迹; 电化学传感器; 直接快速检测

中图分类号: O656 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2016)06-0021-06

## A Novel Sensor for Fast and Direct Determination of Tartrazine in Soft Drinks Based on Molecularly Imprinted Film

LIU Yingzi, ZHANG Juankun, WAN Xue, TAO Qiang, ZUO Juanjuan, JU Xiaocui (Key Laboratory of Industrial Fermentation Microbiology, Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Industrial Microbiology, College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** A novel molecularly imprinted polymer sensor (MIP-PmDB/PoPD-GCE) for fast and direct tartrazine (TZ) determination was developed. The polymer was coated on the surface of the glassy carbon electrode (GCE) directly via electropolymerization, with m-dihydroxybenzene (m-DB) and o-Phenylenediamine (o-PD) as monomers. The new sensor can be bound to tartrazine in real samples without sample pretreatment. The molecularly imprinting effect was characterized with cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The response performance was studied with differential pulse voltammetry (DPV). The linear relationship between the current and the tartrazine concentration was observed from  $5.0 \times 10^{-9}$  mol/L to  $1.1 \times 10^{-6}$  mol/L, with the detection limit of  $3.5 \times 10^{-9}$  mol/L and detection time of 5 min. The new sensor was successfully applied to the analysis of tartrazine in soft drink samples and the recovery rate was between 96.35% and 101.32%

Key words: tartrazine; electropolymerization; molecular imprinting; electrochemical sensor; fast and direct determination

柠檬黄(tartrazine, TZ)又称酒石黄,是目前世界 上使用最广泛的一种水溶性人工合成色素,被广泛应 用于食品、药品、化妆品等领域.由于柠檬黄分子结 构中含有偶氮基团和苯环结构,使用过量会对人体健 康造成威胁,近年来因违法或过量添加人工色素引起 的食品安全事件时有报道.据了解,柠檬黄可引起儿 童哮喘、荨麻疹,并且可造成儿童多动症的发生<sup>[1]</sup>;其 能干扰染色体合成<sup>[2]</sup>、造成 DNA 损伤<sup>[3]</sup>. 对小鼠的研 究发现,高浓度的柠檬黄可影响小鼠精子发育,造成 精子畸形率的升高<sup>[4]</sup>. 我国 GB 2760—2014《食品安 全国家标准·食品添加剂使用标准》<sup>[5]</sup>对食品中柠檬 黄的用量作出了严格限定.

基金项目: 天津市科委国际合作项目(14RCCFSF00140)

作者简介:刘英姿(1990—),女,河北人,硕士研究生;通信作者:张娟琨,教授,zhangjk@tust.edu.cn.

收稿日期: 2016-01-03; 修回日期: 2016-03-14

目前柠檬黄的检测方法主要有高效液相色谱法 (HPLC)<sup>[6]</sup>、紫外分光光度法<sup>[7]</sup>、免疫分析法<sup>[8]</sup>等.其 中,液相色谱法应用最为广泛,这种检测方法灵敏可 靠,但需对样品进行前处理,且难以实现现场快速检 测的需求;紫外分光光度法灵敏度相对不高;免疫分 析法灵敏性高且使用方便,但受环境影响较大,易出 现假阳性现象.因此,探索一种方便、省时、选择性 好、稳定性高、能用于直接快速检测的方法成为近年 来研究的热点.

分子印迹传感器具有高度的特异性和选择性,能 够识别复杂成分中的目标物质,清除本底干扰,无需复 杂的样品前处理过程,设备易得,操作简便,容易实 现直接快速检测,由此得到了广泛的应用研究<sup>[9-12]</sup>.本 文以间苯二酚和邻苯二胺为聚合单体,在玻碳电极表 面通过电聚合构建了对柠檬黄敏感的分子印迹传感 器.洗脱模板分子后,印迹膜上形成能对柠檬黄进行 特异识别的孔穴,孔穴中形成的一OH 和—NH<sub>2</sub>等极 性基团能够通过氢键等弱的非共价作用力与二次吸 附的柠檬黄键和,将目标分子固定,增加印迹膜的灵 敏度和特异性.该方法与文献报道的检测方法<sup>[13-15]</sup> 相比,检出限低,响应快,方法更简便,获得了满意的 结果,有望在食品检测中获得更好的应用.

## 1 材料与方法

## 1.1 试剂与仪器

柠檬黄、间苯二酚(m-dihydroxybenzene, m-DB),上海生工生物工程有限公司;邻苯二胺(ophenylenediamine, o-PD),北京鼎国生物科技有限公 司;K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>],天津永大化学试剂开发中心;所用 试剂均为分析纯,实验用水为双蒸水.

Ivium compact stat 电化学工作站,荷兰 Ivium 科技公司. 三电极系统: 玻碳电极(GCE,  $\phi = 4 \text{ mm}$ )为工作电极,武汉高仕睿联科技有限公司; Ag/AgCl 电极为参比电极,天津市兰立科化学电子高技术有限 公司; 铂片电极为对电极,天津市艾达恒晟科技发展 有限公司. 超声波清洗机,宁波新芝生物科技有限 公司.

## 1.2 实验方法

#### 1.2.1 玻碳电极的预处理

玻碳电极依次经0.3 μm和 0.05 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浊 液打磨成镜面后,分别用 1:1 的 HNO<sub>3</sub>、无水乙醇、 蒸馏水各超声清洗 5 min,再将电极放入 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中通过循环伏安扫描对电极进行电化学 活化,扫描范围--0.2~1.0V,扫描速率 50 mV/s,反复 扫描直到得到稳定可逆的循环伏安曲线.

#### 1.2.2 修饰电极的制备

将处理好的玻碳电极放置于含有 1 mmol/L 邻苯 二 胺 (o-DP) 、1 mmol/L 间 苯 二 酚 (m-DB) 、 0.5 mmol/L 柠檬黄的 0.2 mol/L PBS 缓冲液 (pH 5.0) 的聚合底液中, 通氮除氧 15 min, 然后在 0~1.0 V 电 位范围内采用循环伏安法, 以 50 mV/s 的速率, 聚合 10 圈得到分子印迹聚合膜修饰的玻碳电极. 将聚合 好的分子印迹膜电极置于含 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的 50% 乙醇溶液中磁力搅拌 15 min, 以去除嵌合在分子印 迹膜中的柠檬黄分子, 即得到带有与柠檬黄分子相匹 配的印迹位点的分子印迹膜电极 (MIP-PmDB/PoPD-GCE). 非印迹膜电极 (NIP-PmDB/PoPD-GCE) 的制 备除不加模板分子外, 其余步骤与印迹膜电极相同. 1.2.3 电化学检测

将制备好的分子印迹膜电极置于一定浓度的柠檬黄溶液中吸附 5 min,取出电极用二次蒸馏水淋洗除去非特异性吸附在膜电极表面的柠檬黄分子.采用三电极系统,以分子印迹膜修饰的玻碳电极为工作电极,铂片电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,在室温条件下,以 10 mL 含 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]、0.1 mol/L KCl 的 PBS(pH 6.4)溶液作为检测底液进行差分脉冲伏安扫描.每次使用后浸于 50% 乙醇中并磁力搅拌 15 min,以除去二次吸附的印迹分子.

## 2 结果与讨论

## 2.1 电聚合过程分析

分子印迹聚合膜电聚合过程的循环伏安曲线(扫 描速度 50 mV/s,扫描圈数 10 圈)如图 1 所示.由图 1 可知:第 1 圈扫描时出现明显的氧化峰而反向扫描 时没有还原峰出现,这说明聚合单体 o-PD 和 m-DB 在电极表面发生了氧化反应,产生的阳离子自由基进 行缩合反应生成聚合膜直接沉积在电极表面.同时 单体与柠檬黄之间通过氢键或离子键等相互作用,使 模板分子在单体电聚合过程中嵌合到聚合膜中.随 着扫描圈数的增加氧化峰电流逐渐减小,直到最后电 流值不再发生变化.这是因为在聚合过程中电极表 面形成的聚合膜为非导电性膜,使得[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-7</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>不能到达电极表面进行电子传递.对比 图 1 中分子印迹膜电极和非分子印迹膜电极制备过 程的循环伏安图可知,两图基本没有差异.因此,在 0~1.0V范围内,聚合过程中柠檬黄没有参与电化学 氧化还原反应,且未对单体的电聚合过程造成影响.



(b) 非分子印迹膜

- 图 1 分子印迹膜和非分子印迹膜电聚合过程的循环伏 安曲线
- Fig. 1 Cyclic voltammograms curves of MIP-PmDB/ PoPD-GCE and NIP-PmDB/PoPD-GCE membranes for electropolymerization

## 2.2 分子印迹效应的验证

## 2.2.1 循环伏安表征

采用循环伏安法对分子印迹膜进行了表征,印迹 膜洗脱掉模板分子以后所留下的印迹孔穴可作为电 子传质通道,其能够允许[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>与 电极之间发生电子传递,从而使 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]氧化还 原电流发生变化,因此可以通过 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]氧化还 原电流变化,分析分子印迹膜的形态并验证分子印迹 膜的印迹效应. 图 2 为 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]在不同 修饰电极上的循环伏安曲线. 分子印迹电极洗脱模 板分子前(曲线 b)没有氧化还原峰电流,是因为经过 电聚合, o-PD、m-DB 与柠檬黄在电极表面聚合形成 一层致密的不导电聚合膜,阻止了电子传递.经过洗 脱模板分子后的分子印迹膜电极(曲线 c)由于模板 分子从聚合膜中逸出,从而在印迹膜上留下孔穴,这 些孔穴使 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]能够重新到达电极表面发生 氧化还原反应,产生电流信号,但峰电流强度明显小 于裸电极(曲线 a). 将洗脱模板分子后的膜电极置于 0.5 µmol/L 柠檬黄溶液中孵化 3 min 后的氧化还原 峰电流与洗脱模板分子后(曲线 c)相比出现明显下 降,这是由于印迹分子重新占据部分印迹位点,导致 电子传递速率减慢.



a. 裸电极; b. 未洗脱模板分子的分子印迹膜电极; c. 洗脱模板分子 后的分子印迹膜电极; d. 吸附 0.5 μmol/L 柠檬黄溶液后的分子印迹 膜电极

- 图 2 不同修饰电极在 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中的 循环伏安曲线
- Fig. 2 Cyclic voltammograms for different electrodes in 5 mmol/L  $K_3[Fe\left(CN\right)_6]$  solution

#### 2.2.2 交流阻抗表征

交流阻抗法是表征修饰电极表面特征的一种有 效方法. 在交流阻抗法中, Nyquist 曲线的高频半圆 部分直径代表电子转移阻抗, 与电极表面的绝缘特性 相关. 低频线性部分与溶液扩散相关. 在室温条件 下, 频率范围 0.1 Hz~100 KHz 条件下测试了分子印 迹聚合膜电极的交流阻抗行为, 图 3 为传感器制备各 阶段在 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中的 Nyquist 曲线.



a. 裸电极; b. 未洗脱模板分子的分子印迹膜电极; c. 洗脱模板分子 后的分子印迹膜电极; d. 吸附 0.5 μmol/L 柠檬黄溶液后的分子印迹 膜电极

#### 图 3 不同修饰电极的交流阻抗图谱

# Fig. 3 The electrochemical impedance spectroscopy of different electrodes

由图3可见:裸电极的 Nyquist 曲线(曲线 a)半圆 部分直径很小,近似于一条直线,说明裸玻碳电极表 面具有较快的电子转移速率.通过电聚合将分子印 迹聚合膜修饰到玻碳电极上以后(曲线 b),电极表面 的电子转移阻抗急剧增大,说明分子印迹聚合膜的形 成阻碍了电子传递,导致[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 无法到达电极表面发生氧化还原反应,证明所制备的 分子印迹聚合膜具有良好的绝缘性能. 经洗脱去除 模板分子后(曲线 c),分子印迹膜上形成印迹孔穴, 使电化学探针 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]更容易穿过印迹膜发生 电子传递,电子转移阻抗减小. 将去除模板分子的分 子印迹膜电极置于柠檬黄溶液中重新吸附后(曲线 d),印迹位点被重新占据,电子传递速率减慢,阻抗 增大,进一步印证了分子印迹效应的存在.

## 2.3 聚合圈数对分子印迹膜厚度的影响

分子印迹膜修饰电极的吸附性能与电极上分子 印迹聚合物的覆盖量有关,覆盖量过少,聚合膜太 薄,有效识别位点较少,达不到吸附效果;分子印迹 聚和物覆盖量过多,聚合膜太厚,降低电子传递速率 和修饰电极自身的吸附性能,一般修饰电极上聚合物 的厚度可以由聚合圈数表征.将不同圈数下聚合的 分子印迹膜传感器分别置于 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 溶液中进行循环伏安扫描,结果如图 4 所示.



*a*—*f*: 0、3、5、7、10、15 圈

图 4 不同聚合圈数制备的分子印迹膜电极在 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of MIPS electrodes with different cyclic circles in 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] solution

随着扫描圈数的增多,分子印迹膜传感器在 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中的导电能力越来越小.这是由于 随着聚合圈数的增加,功能单体聚合形成的分子印迹 膜逐渐在电极表面沉积,阻止了 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]到达电 极表面发生氧化还原反应.扫描圈数达到 7 圈时,已 经没有氧化还原峰出现,说明此时电极表面已经形成 一层非常致密的聚合膜;当继续增加扫描圈数,循环 伏安曲线基本已经不再变化.洗脱模板过程中发现, 聚合7圈所制备的分子印迹膜容易脱落,这可能是聚 合膜与玻碳电极之间的结合还不牢固.分子印迹膜 聚合15圈所制备的分子印迹膜传感器模板分子不易 洗脱,而聚合10圈所制备的分子印迹膜传感器在洗 脱过程中可以既保持膜的完整性,又能快速将模板分 子去除,因此聚合10圈时分子印迹膜厚度最佳.

## 2.4 洗脱体系及洗脱时间的选择

分别考察了印迹膜电极和非印迹膜电极在 0.5 mol/L NaOH、0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、50%乙醇溶液、含 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的 50%乙醇溶液以及含 0.5 mol/L NaOH 的 50%乙醇溶液的洗脱效果,结果发现: 0.5 mol/L NaOH溶液和含 0.5 mol/L NaOH 的 50%乙 醇溶液易破坏分子印迹膜的完整性,50%乙醇溶液对 模板分子的洗脱不完全,洗脱后在电极表面不能形成 可逆氧化还原反应.含 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的 50%乙醇 溶液在保持印迹膜完整性的情况下能够快速去除模 板分子.因此选择含 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的 50%乙醇溶 液作为洗脱溶液.

将印迹膜电极在含 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的 50% 乙醇 溶液中分别浸泡 2、5、10、15、20、25 min 后,取出用 蒸馏水冲洗干净,置于 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中 差分脉冲伏安扫描. 洗脱时间与响应电流之间的关 系如图 5 所示. 结果显示 15 min 以后响应电流基本 不再发生变化,因此选择洗脱时间为 15 min.



- 图 5 洗脱时间对分子印迹膜电极和非分子印迹膜电极 在 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中响应电流的影响
- Fig. 5 Influence of elution time on the response of MIP-PmDB/PoPD-GCE and NIP-PmDB/PoPD-GCE sensor in 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe (CN)<sub>6</sub>] solution.

## 2.5 孵化时间的选择

孵化时间可以反映分子印迹传感器的响应时间, 将洗脱完全的印迹膜电极置于浓度为 1 μmol/L 的柠 檬黄溶液中分别孵化 1、3、5、10 min. 取出后用双蒸 水淋洗以去除电极表面非特异性吸附的柠檬黄分子, 然后置于 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中进行差分脉 冲伏安扫描,结果如图 6 所示.随着孵化时间的延 长,峰电流逐渐降低,这是因为目标分子不断被分子 印迹膜吸附,导致分子印迹膜上可供 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]通 过的传质通道逐渐减少,直到 5 min 后峰电流基本已 经不再变化,表明此时分子印迹膜对柠檬黄的结合已 经达到吸附-解吸平衡,因此洗择孵化时间 5 min.



 $a-d: 1, 3, 5, 10 \min$ 

- 图 6 孵化时间对印迹膜电极在 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 溶液中 DPV 峰电流的影响
- Fig. 6 Effect of different incubation time on the differenttial pulse voltammograms responses of MIP-PmDB/ PoPD-GCE in 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] solution
- 2.6 线性关系和检出限

优化实验条件下,将制备好的分子印迹膜电极置 于系列浓度(0.005、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、 0.7、0.8、0.9、1.0、1.1 µmol/L)的柠檬黄溶液中孵化 5 min 后,双蒸水淋洗电极表面以去除非特异性吸附 的 柠檬 黄 分 子,然后置于 5 mmol/L 浓度的 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中,利用差分脉冲伏安峰电流值,结果 如图 7 所示.随着柠檬黄浓度的不断增大,越来越多 的印迹位点被占据,峰电流值逐渐降低,其与柠檬黄 的浓度在 5×10<sup>-9</sup>~1.1×10<sup>-6</sup> mol/L 范围成良好的线 性关系,线性方程为 i = -63.294C + 77.120,  $R^2 = 0.991$  8,检出限为 3.5×10<sup>-9</sup> mol/L (S/N = 3).



(a) 不同柠檬黄浓度下的差分脉冲伏安曲线



(b) 校正曲线

- 图 7 印迹传感器在不同柠檬黄浓度下的差分脉冲伏安 曲线和校正曲线
- Fig. 7 Differential pulse voltammograms and the calibration curves of MIP-PmDB/PoPD-GCE after incubated in different concentration of tartrazine

## 2.7 选择性与重复性

选择与柠檬黄分子结构类似的苋菜红、日落黄、 胭脂红,易对 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]电信号产生干扰的抗坏血 酸和多巴胺以及易与柠檬黄共存的阿斯巴甜作为干 扰物.将印迹膜电极分别置于浓度为 5×10<sup>-7</sup> mol/L 柠檬黄溶液以及相同浓度柠檬黄与 10 倍浓度干扰物 的混合溶液中孵化 5 min,于 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液中进 行差分脉冲伏安扫描,结果如图 8 所示.



A. 0.5 μmol/L 柠檬黄; B. 0.5 μmol/L 柠檬黄 + 5 μmol/L 杅蓉 黄; C. 0.5 μmol/L 柠檬黄 + 5 μmol/L 苋菜红; D. 0.5 μmol/L 柠 檬黄 + 5 μmol/L 胭脂红; E. 0.5 μmol/L 柠檬黄 + 5 μmol/L 阿斯 巴甜; F. 0.5 μmol/L 柠檬黄 + 5 μmol/L 抗坏血酸; G. 0.5 μmol/L 柠檬黄 + 5 μmol/L 多巴胺

#### 图 8 干扰物对柠檬黄响应电流的影响 Fig. 8 Influence of interferents on the current response of tartrazine

结果表明(图 8),抗坏血酸、多巴胺以及阿斯巴 甜对柠檬黄几乎不造成干扰,引起的电流变化在 -0.54%~0.83%.结构类似物对柠檬黄检测产生微弱 影响,引起的电流变化在-3.15%~-1.30%.这是由 于三者与柠檬黄结构类似,使得少量结构类似物能够 吸附到分子印迹孔穴中,从而引起微弱的电化学响 应,但对柠檬黄的检测没有造成显著干扰.由此可见 该传感器具有良好的选择性. 在最佳实验条件下,用同一支分子印迹膜电极多 次测定 5×10<sup>-7</sup> mol/L 柠檬黄溶液,计算其相对标准 偏差(RSD, *n* = 10)为 1.6%,表明分子印迹膜电极具 有良好的重复性,柠檬黄与印迹位点之间的结合是可 逆的过程.

#### 2.8 实际样品分析

为研究传感器在实际样品检测中的可行性,取不同品牌市售橙色饮料 0.1 mL,其中橙味汽水加热去除其中的CO<sub>2</sub>,用NaOH 调pH 至6.4,用 PBS(pH 6.4)

溶液稀释至 10 mL, 检测样品溶液中柠檬黄的初始含量; 然后按照标准加入法加入不同含量柠檬黄, 每个样品平行测定 3 次, 经分子印迹传感器吸附后, 置于含 5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]、0.1 mol/L KCl 的 PBS 溶液中检测.为了与现行成熟方法对比, 每个样品同时用 HPLC 检测, 检测结果见表 1. 该传感器回收率为96.35%~101.32%, RSD 为 1.24%~3.19%. 该传感器与 HPLC 法相比, 相对误差介于-3.5%~1.7%之间, 可满足实际样品检测的需求.

表 1	实际样品中柠檬黄检测					
	T					

Tab. 1  Tartrazine in real sample									
样品	初测量/	加标量/	检出量/(µmol·L <sup>-1</sup> )		同收索/0/	和对:百夫心	RSD/%		
	$(\mu mol \cdot L^{-1})$	$(\mu mol \cdot L^{-1})$	HPLC	传感器	回収平/70	相对 庆左/70	( <i>n</i> = 3)		
橙汁	6.67	5	11.70	11.48	98.37	- 1.9	1.24		
哈密瓜汁	3.78	10	13.75	13.39	97.17	- 2.6	2.75		
功能饮料	6.35	15	21.22	21.59	101.32	1.7	1.58		
橙味汽水	7.41	20	27.36	26.41	96.35	- 3.5	3.19		

## 3 结 语

采用分子印迹技术,以间苯二酚和邻苯二胺为聚 合单体构建了一种能够特异性识别柠檬黄的分子印 迹敏感膜传感器.分子印迹聚合膜的制备采用循环 伏安电聚合法,该方法可以通过改变聚合圈数等方式 控制聚合膜的厚度,相对于其他聚合方法成膜快、重 复性好.利用循环伏安法和交流阻抗技术验证了电 极表面聚合膜的分子印迹效应.通过对分子印迹膜 洗脱时间和吸附时间的考察确定了传感器的最佳洗 脱时间为 15 min,最佳吸附平衡时间为 5 min.传感 器对柠檬黄具有良好的响应性能,差分脉冲伏安响应 电流峰值与柠檬黄浓度在 5.0×10<sup>-9</sup>~1.1×10<sup>-6</sup> mol/L 范围内呈现良好的线性关系,检出限 3.5×10<sup>-9</sup> mol/L (S/N=3).该方法无需复杂的样品前处理过程,检测 时间短,选择性好,灵敏性高,有望在食品中人工色 素的检测方面获得更好的应用.

## 参考文献:

- Bateman B, Warner J O, Hutchinson E, et al. The effects of a double blind, placebo controlled, artificial food colourings and benzoate preservative challenge on hyperactivity in a general population sample of preschool children[J]. Archives of Disease in Childhood, 2004, 89(6): 506–511.
- [2] Giri A K, Das S K, Talukder G, et al. Sister chromatid

exchange and chromosome aberrations induced by curcumin and tartrazine on mammalian cells in vivo[J]. Cytobios, 1990, 62 (249) : 111–117.

- [3] Sasaki Y F, Kawaguchi S, Kamaya A, et al. The comet assay with 8 mouse organs: Results with 39 currently used food additives [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2002, 519 (1/2):103–119.
- [4] 蒋利刚,程东,韩晓英,等. 柠檬黄对雄性小鼠生殖细胞的影响[J]. 生物医学工程研究,2011,30(3):174-176.
- [5] 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.
- Pual M, Jarry G, Elhkim M O, et al. Lack of genotoxic effect of food dyes amaranth, sunset yellow and tartrazine and their metabolites in the gut micronucleus assay in mice[J]. Food and Chemical Toxicology, 2009, 47 (2) : 443–448.
- [7] Alves S P, Brum D M, Andrade E C B, et al. Determination of synthetic dyes in selected foodstuffs by high performance liquid chromatography with UV-DAD detection
  [J]. Food Chemistry, 2008, 107 (1) :489–496.
- [8] Lei Y J, Zhang S J, Fang L Z, et al. A sensitive and specific enzyme immunoassay for detecting tartrazine in human urinary samples [J]. Analytical Methods, 2013, 5(4):925-930.

(下转第33页)