

國立臺灣海洋大學食品科學系碩士班

專題討論書面報告

比較三種不同材料對電極修飾以測定食品著色劑

Ponceau 4R 之方法

授課老師：宋文杰 老師

黃意真 老師

指導老師：黃登福 老師

學 號：10732048

學 生：張家恩 (5103)

報告日期：107 年 11 月 14 日

內容 40%	時間掌控 10%	表達能力 30%	投影片 10%	書面資料 10%

指導教授簽名:_____

比較三種不同材料對電極修飾以測定食品著色劑 Ponceau 4R 之方法

張家恩(5103)

2018/11/14

大綱

- 一、前言
- 二、基於銅基金屬有機物骨架修飾電極對 Ponceau 4R 進行微量分析 (Trace analysis)
- 三、藉還原氧化石墨烯修飾之玻碳電極增強 Ponceau 4R 的檢測
- 四、新型 ε -MnO₂ 微球/幾丁聚醣修飾玻碳電極對 Ponceau 4R 之測定
- 五、結論

摘要

人工合成染料在食品中的過度使用目前正成為一個熱門話題，因為它們可能對健康產生影響，特別是對兒童。Ponceau 4R 是一種被廣泛使用的人工合成著色劑，通常用於許多食品中提供迷人的紅色，如加工食品、飲料、果汁、果凍和化妝品等。由於其具有偶氮官能基團和芳香環結構，可能引起不良健康影響，如生殖毒性、神經行為毒性、誘變作用和潛在致癌性。以 1,3,5- 苯三甲酸 (1,3,5-Benzenetricarboxylic acid; H₃BTC) 為配體，製備一種銅基金屬有機骨架修飾於碳糊電極，其增強了 Ponceau 4R 氧化活性，在修飾電極表面，Ponceau 4R 的氧化信號顯著增強，檢測靈敏度明顯提高，應用於不同飲料樣品中，其檢測結果與高效液相層析法所得結果一致。以還原氧化石墨烯修飾的玻碳電極測定 Ponceau 4R，相對於以氧化石墨烯修飾和無修飾之碳玻電極表現出優異的信號增強，並已成功應用於測定速溶果汁樣品中之 Ponceau 4R，且通過該傳感器與高效液相層析技術所獲得的結果比較，顯示兩種方法之間無顯著差異。採用前驅體轉化法合成具有均勻片狀結構的新型 ε -MnO₂ 微球，再以幾丁聚醣固定之，並以簡單物理沉積法修飾玻碳電極，開發出一種新型電化學傳感器，用於超靈敏度測定 Ponceau 4R，其對於 Ponceau 4R 的測定具有電催化活性、選擇性、穩定性和可重複性，並應用於實際樣品中之 Ponceau 4R 檢測是可行的。

一、前言

Ponceau 4R 是一種廣泛使用的合成著色劑，由於偶氮官能基團和芳香環結構，故可能引起不良健康影響，如生殖毒性、神經行為效應、誘變作用和潛在的致癌性 (Talaska and Al-Zoughoo, 2003)，故研究 Ponceau 4R 快速且靈敏的分析方法非常重要。至今已採用各種方法測定 Ponceau 4R，如高效液相層析法 (Sadeghi *et al.*, 2013)、分光光度法 (Tikhomirova *et al.*, 2017) 和毛細管電泳 (Ryvolova *et al.*, 2007)，但這些方法需要相對昂貴的設備和耗時。相比之下，電化學測定的優勢在於快速性、靈敏度、操作方便性、便攜性、分析成本和現場監測。

金屬有機骨架 (Metal Organic Frameworks; MOF) 是有機-無機雜化固體，具有由金屬離子/簇和有機連接體組成的均勻結晶配位網絡。作為一種相對較新的高度有序多孔材料，具穩定性高、表面積大、孔隙度可調和有機功能等優勢。MOF 發展迅速，在儲氫領域 (Suh *et al.*, 2012)、藥物釋放 (Horcajada *et al.*, 2012)、吸收 (Vellingiri *et al.*, 2017)、鋰離子電池 (Pang *et al.*, 2016) 和催化 (Ahn *et al.*, 2016) 得到廣泛的應用。

石墨烯為廣泛研究的材料，由於其特殊的物化性質，如高表面積、優異導電性和高機械強度 (Shao *et al.*, 2010)，可用於開發電化學傳感器。它由通過 sp^2 鍵鍵合在一起的單片碳所形成。與其他碳納米管材料相比，石墨烯除了具更好的導電性和更大的表面積外，還顯示作為電催化劑的優異性能 (Mazloun-Ardakani *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2009; Alwarappan *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2011)。

MnO_2 在各領域中應用豐富且為充分研究的材料 (Wei *et al.*, 2011)，其具有多種多晶型物，如 α -、 β -、 γ -、 δ -和 ϵ -，它們由具有不同連接性的基本單元 $[MnO_6]$ 八面體製成 (Suib, 2008)。由於 Mn 的結構多功能性和許多氧化態，其可廣泛應用於氧化還原催化 (Valim *et al.*, 2012; Cao and Suib, 1994; Espinal *et al.*, 2004) 和生物傳感器 (MansouriMajd *et al.*, 2013; Salimi *et al.*, 2015; Bai *et al.*, 2009)。

本文探討分別以 1,3,5- 苯三甲酸 (1,3,5- Benzenetricarboxylic acid; H_3BTC) 為配體，製備銅基金屬有機骨架 (Cu-BTC)，對碳糊電極進行修飾；以還原氧化石墨烯對玻碳電極進行修飾；和以幾丁聚醣固定 ϵ - MnO_2 微球修飾玻碳電極之新型傳感器，對食品中常添加之人工食用色素—Ponceau 4R 進行分析檢測。

二、基於銅基金屬有機物骨架修飾電極對 Ponceau 4R 進行微量分析 (Trace analysis)

首先，將 0.84 g H_3BTC 完全溶解在 100 mL 乙醇中，並加入 100 mL 的水和 1.4 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 。之後，緩慢加入含有 1.7 mL 三乙胺的環己烷 20 mL。24 小時後，收集沉澱物並用水和乙醇洗滌，最後以 50 °C 真空乾燥 12 小時。為製備 Cu-BTC 骨架修飾碳糊電極 (CPE)，將 0.10 g Cu-BTC 和 0.90 g 石墨粉末混合在瑪瑙砂漿 (carnelian mortar) 中。加入 0.25 mL 石蠟油，並均勻混合。將所得碳糊料緊壓到電極體的端腔中，並在光滑的紙上拋光電極表面。Cu-BTC 和石墨粉的總質量控制在 1.00 g，Cu-BTC 骨架的修飾量為 10.0 %。使用 1.00 g 石墨粉末和 0.25 mL 石蠟油製備未修飾的 CPE。使用 pH 為 5.0 的乙酸鹽緩衝溶液作為用於

Ponceau 4R 的電化學檢測的介質。在通電累積 1 分鐘後，記錄 0.20 至 0.90 V 的差分脈衝伏安圖，並測量 Ponceau 4R 的 0.59 V 氧化峰值電流。脈衝幅度為 50 mV，脈衝寬度為 40 ms，掃描速率為 40 mV/s。

從 Fig. 1A 和 Fig. 1B 中可觀察到使用透射電子顯微鏡和掃描電子顯微鏡表徵得到 Cu-BTC 樣品的結構和形態；亦使用 X 光繞射儀表徵 Cu-BTC 樣品的晶體結構和相純度，如 Fig. 1C 所示。使用氮吸附—解吸附等溫線測量表面積和多孔結構，如 Fig. 1D 所示。採用循環伏安法研究 Ponceau 4R 在不同 pH 值之 0.1 M 乙酸鹽緩衝溶液中的電化學行為，Fig. 2A 描繪了在沒有 Ponceau 4R 的 pH 5.0 之 Cu-BTC/CPE 的循環伏安圖，曲線非常平滑，沒有觀察到氧化/還原波。Fig. 2B 顯示 pH 值對 Ponceau 4R 的氧化峰值電流的影響，發現 Ponceau 4R 在 Cu-BTC/CPE 上的氧化活性具 pH 依賴性。在沒有 Ponceau 4R 的 pH 5.0 醋酸鹽緩衝溶液中，無修飾 CPE (Fig. 3A) 和 Cu-BTC/CPE (Fig. 3B) 的差分脈衝伏安圖 (DPV) 曲線是平滑的，沒有出現氧化波。然而，在 pH 5.0 乙酸鹽緩衝溶液中加入 100 ng/mL Ponceau 4R 後，可清楚觀察到 0.59 V 的氧化波峰。在未修飾 CPE 的表面上 (Fig. 3C)，因其低氧化活性，Ponceau 4R 的氧化波相對較小。而在相同條件下，Cu-BTC/CPE 表面出現大大增強的氧化波 (Fig. 3D)。亦研究骨架修飾量、通電電位和通電時間對 Ponceau 4R 氧化信號的影響，如 Fig. 4。結果顯示，最佳骨架修飾量為 10 %；累積電位的影響很小；而累積時間在一分鐘內則有效提高檢測靈敏度。使用 DPV 評估線性範圍和偵測極限，如 Fig. 5 所示，氧化峰電流隨其濃度在 1.25—500 ng/mL 範圍內呈線性增加，與其他的電化學方法相比，這種新的測定方法具有較低的偵測極限、較短的分析時間和較寬的線性範圍，如 Table 1 所示。為了評估其在實際樣品中的性能以及測試精準度，分別使用所開發的方法和 HPLC 測定不同飲料樣品中的 Ponceau 4R，結果列於 Table 2 中。結果表現一致，相對誤差小於 10 %。因此，所提出的利用 Cu-BTC 骨架增強法測定 Ponceau 4R 的方法具有良好的準確性。

綜上所論，已成功研發一種具有高電化學活性的銅基金屬—有機骨架作為 Ponceau 4R 的高靈敏度檢測傳感器，基於 Cu-BTC 骨架的顯著增強效果，使該新型傳感器偵測極限低、分析時間短且線性範圍寬，並具應用前景。

三、藉還原氧化石墨烯修飾之玻碳電極增強 Ponceau 4R 的檢測

將 1.0 mg/mL 之氧化石墨烯 (GO) 的含水懸浮液置於超聲波浴中 4 小時，目的為促進剝離。之後加入 0.2 mol/L 硫酸鈉溶液，得到氧化石墨烯在硫酸鈉中的懸浮液。將含有 10 μ L 氧化石墨烯懸浮液的液滴倒在玻碳電極 (GCE) 表面，然後將電極小心地置於 50 °C 的烘箱中乾燥 15 分鐘。最後，在玻碳電極中施加 -1.4 V 500 秒，形成穩定且可再生的薄膜 (Hilder *et al.*, 2011; Hudari and Zanoni, 2017)。

使用具有三個電極的常規系統，並在 10 mL 電化學電池中記錄測量結果：作為參比電極的 Ag/AgCl，作為輔助電極的鉑絲以及具有和不具有修飾 GCE 作為工作電極。使用 75 mV/s 掃描速率在 0.40 V 至 1.1 V 範圍內得循環伏安

圖。將修飾電極浸入含有 Ponceau 4R 染料的溶液 (pH 5.0) 中 30 秒來研究 Ponceau 4R 對還原氧化石墨烯/玻碳電極 (r-GO/GCE) 膜的黏附性。隨後，用純水洗滌電極並轉移到伏安電池中，並記錄 0.45–0.90 V 範圍內的方波伏安圖。

Fig. 6a 及 Fig. 6b 比較了使用掃描電子顯微鏡觀察氧化石墨烯 (GO/GCE) 和還原氧化石墨烯 (r-GO/GCE) 修飾之玻碳電極。於 GO/GCE 觀察到凝塊 (Fig. 6a)，而 r-GO/GCE 的表面 (Fig. 6b) 顯示因在氧化石墨烯還原之後發生的修飾而產生的皺褶板的結構 (Jampasa *et al.*, 2016; Hudari *et al.*, 2016)。Fig. 7 顯示在 GCE、GO/GCE 和 r-GO/GCE 於 0.1 mol/L BR 緩衝液 (pH 7.0) 中所記錄之 100 $\mu\text{mol/L}$ Ponceau 4R 染劑的循環伏安圖。GCE 之伏安圖在 0.64 V 處呈現氧化峰，而反向掃描中 0.58 V 處呈現小峰。因反向峰值在較高的掃描速率下會略微增加，故可知峰值顯示可逆系統的特徵以及隨後的化學反應；當使用 GO/GCE 時，可觀察到類似於 GCE 的電化學現象；有趣的是，在 r-GO/GCE 上觀察到優異的性能。氧化峰移動到較小的負電位，並記錄到陽極峰值電流增加了 20 倍，此外，發現電極過程更接近可逆過程，這種現象表明，由於碳之間大部分 sp^2 鍵的重構，可以發生快速的電子轉移，從而增加材料的導電性，同時促進電子轉移 (Kucinskis *et al.*, 2013)。此外，Table 3 比較了所提出的方法與文獻中用於測定 Ponceau 4R 的其他方法之線性範圍和偵測極限。

為評估其他食品著色劑在測定 Ponceau 4R 中的干擾程度，以相同濃度在 Allura Red 40 (V40) 和 Brilliant Blue FCF (AB) 存在下，記錄 100 $\mu\text{mol/L}$ Ponceau 4R 的伏安圖。如 Fig. 8 所示，染劑 V40 (curve b) 和 AB (curve c) 的伏安圖分別在 0.75 V 和 0.91 V 顯示陽極峰。在 curve d 中可觀察到，當單獨分析 (curve a) 和在染劑 V40 和 AB 存在下時，Ponceau 4R 的伏安曲線沒有顯示出任何顯著差異。結果顯然表明即使 Ponceau 4R 存在分析中的染料，也不會出現顯著的影響。此外，還使用含有 Ponceau 4R 的速溶草莓汁樣品評估所提出傳感器之潛力。如提出方法稀釋樣品，然後將其插入含有 0.1 mol/L BR 緩衝液 (pH 5.0) 的電化學電池中，而不進行預處理。Fig. 9A 表示方波伏安圖，並在 2–12 $\mu\text{mol/L}$ 範圍內插入標準曲線。在汁液樣品中發現的 Ponceau 4R 染料的濃度為：每克樣品 $29.8 \pm 2.52 \mu\text{mol/L}$ 。使用 HPLC-DAD 技術之 Ponceau 4R 分析中所述的優化條件，將該方法與 HPLC-DAD 技術進行比較。由於 Ponceau 4R 在 509 nm 處顯示最大吸光度，因此進行色譜分析以監測該波長。在進行色譜分析之前，樣品未經過任何預處理。Fig. 9B 顯示摻雜 4 $\mu\text{mol/L}$ Ponceau 4R 的樣品和在優化的色譜條件下獲得的色譜圖。如 Table 4 所示，以此兩種方法檢測草莓果汁樣品的 Ponceau 4R 濃度，其接近程度極高。

綜上所論，基於以還原氧化石墨烯修飾之玻碳電極傳感器用於測定速溶汁樣品中 Ponceau 4R 食品著色劑被證明是可行的。此外，在 Allura Red 40 和 Brilliant Blue FCF 的存在下，都不會對分析物的檢測訊號產生干擾。

四、新型 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 微球/幾丁聚醣修飾玻碳電極對 Ponceau 4R 之測定

首先將 1 mmol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 10 mmol 的 NaHCO_3 分別溶解在 70

mL 的二次水中。快速攪拌下，加入 7 mL 無水乙醇至 MnSO_4 溶液，將 NaHCO_3 溶液緩慢加入混合物溶液中，使其在室溫下放置 3.5 小時以獲得 MnCO_3 微球。將得到的 MnCO_3 微球用二次水和無水乙醇洗滌數次。最後，將 MnCO_3 微球在馬弗爐 (muffle furnace) 中以 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅燒 6 小時，得 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球。使用 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化鋁粉末連續拋光未修飾玻碳電極 (GCE)，每個拋光步驟之間用二次水及無水乙醇沖洗。將 10 mg $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球分散至 2 mL 幾丁聚醣 (CS) 中並以超聲波浴處理 5 分鐘，得到均勻的懸浮液。將 5 mL 混合物沉積在電極上並在紅外燈下乾燥，得此電化學傳感器，製備圖示於 Scheme 1。

採用循環伏安法研究之電化學行為於 Fig. 10 所示，無修飾 GCE 和 CS/GCE 分別在 1.159 V 和 1.151 V 處觀察到弱氧化峰，而 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球/CS/GCE 在 1.173 V 觀察到更強的氧化峰，同時在 0.927 處也觀察到顯著還原峰；不固定幾丁聚醣者獲類似觀察結果，但電極穩定性較低。這種現象可歸因於氧化還原過程與 Ponceau 4R 的羥基的電化學反應有關 (Zhang *et al.*, 2015)，證明 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 優異的電催化活性和良好的導電性。採用差分脈衝伏安法研究定量測定，如 Fig. 11 所示，結果表明，陰極峰值電流與 Ponceau 4R 的濃度成線性比例。Table 5 給出不同電化學傳感器對測定 Ponceau 4R 性能的詳細比較 (Zhang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015)。與先前發表的傳感器相比， $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球/CS/GCE 顯示更寬的線性範圍和更低的偵測極限。為評估所提出傳感器之選擇性，選擇包含在無酒精飲料中的各種無機離子、有機化合物和其他常見著色劑作為干擾物，並以循環伏安法研究是否影響 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球/CS/GCE 測定 Ponceau 4R (Table 6)，結果顯示， $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球/CS/GCE 的選擇性對於 Ponceau 4R 的測定非常有利。

為了評估該電化學傳感器的適用性，將其應用在三種實際無酒精飲料中進行 Ponceau 4R 測定，並與以相同樣品進行高效液相層析 (HPLC) 法進行比較，如 Table 7 所示， $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球/CS/GCE 所測得 Ponceau 4R 含量相當於 HPLC 法所得 Ponceau 4R 含量，該結果表明，新開發之 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球/CS/GCE 電化學傳感器對於測定 Ponceau 4R 是有效且準確的，並且在實際應用中具有前景。

綜合上述，以 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球/CS/GCE 所修飾的新型玻碳電極傳感器具電催化活性、低偵測極限和寬線性範圍，為可用於測定 Ponceau 4R 之高效分析平台。

五、結論

- I. 已知分別以銅基金屬有機骨架、還原氧化石墨烯和以幾丁聚醣固定之 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球作為修飾電極的材料檢測 Ponceau 4R 是可行的。
- II. 以本篇所提出的三種材料所製成的檢測方法與傳統 HPLC 法比較測定實際樣品中的 Ponceau 4R 濃度，其結果表現皆為一致，無顯著差異。
- III. 比較三種修飾傳感器，以幾丁聚醣固定之 $\varepsilon\text{-MnO}_2$ 微球者有最寬線性範圍 ($5 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$) 和最低偵測極限 ($1 \times 10^{-10}\text{ mol/L}$)。

参考文献

- Ahn S., Thornburg N. E., Li Z. Y., Wang T. C., Gallington L.C., Chapman K. W., Notestein, J. M., Hupp J. T., Farha O. K. 2016. Stable metal-organic framework-supported niobium catalysts. *Inorganic Chemistry* 55(22):11954-11961.
- Alwarappan S., Erdem A., Liu C., Li C. Z. 2009. Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications. *Journal of Physical Chemistry C* 113(20):8853-8857.
- Bai Y. H., Xu J. J., Chen H. Y. 2009. Selective sensing of cysteine on manganese dioxide nanowires and chitosan modified glassy carbon electrodes. *Biosensors and Bioelectronics* 24(10):2985-2990.
- Cao H., Suib S. L. 1994. Highly efficient heterogeneous photooxidation of 2-propanol to acetone with amorphous manganese oxide catalysis. *Journal of the American Chemical Society* 116(12):5334-5342.
- Combeau S., Chatelut M., Vittori O. 2002. Identification and simultaneous determination of azorubin allura red and ponceau 4R by differential pulse polarography: application to soft drinks. *Talanta* 56(1):115-122.
- Espinal L., Suib S. L., Rusling J. F. 2004. Electrochemical catalysis of styrene epoxidation with films of MnO₂ nanoparticles and H₂O₂. *Journal of the American Chemical Society* 126(24):7676-7682.
- Hilder M., Winther-Jensen B., Li D., Forsyth M., MacFarlane D. R. 2011. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(20):9187-9193.
- Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P. K., Maurin G., Couvreur P., Frey G., Morris R. E., Serre C. 2012. Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical Review* 112(2):1232-1268.
- Huang J., Zeng Q., Wang L. 2016. Ultrasensitive electrochemical determination of ponceau 4R with a novel ε-MnO₂ microspheres/chitosan modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta* 206:176-183.
- Hudari F. F., Zandoni M. V. B. 2017. A glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide for sensitive determination of bumetanide in urine at levels required for doping analysis. *Microchimica Acta* 184(10):4117-4124.
- Hudari F. F., Costa Ferreira S. L., Zandoni M. V. B. 2016. Multi-responses methodology applied in the electroanalytical determination of hair dye by using printed carbon electrode modified with graphene. *Electroanalysis* 28(5):1085-1092.
- Jampasa S., Siangproh W., Duangmal K., Chailapakul O. 2016. Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a

- simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages. *Talanta* 160:113-124.
- Kucinskis G., Bajars G., Kleperis J. 2013.** Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. *Journal of Power Sources* 240:66-79.
- Liu Y., Dong X., Chen P. 2012.** Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chemical Society Reviews* 41(6):2283-2307.
- MansouriMajd S., Teymourian H., Salimi A., Hallaj R. 2013.** Fabrication of electrochemical theophylline sensor based on manganese oxide nanoparticles/ionic liquid/chitosan nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta* 108:707-716.
- Mazloun-Ardakani M., Rajabzadeh N., Dehghani-Firouzabadi A., Benvidi A., Mirjalili B. B. F., Zamani L. 2015.** Development of an electrode modified on the basis of carbon nanoparticles and reduced graphene oxide for simultaneous determination of isoproterenol, uric acid and tryptophan in real samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 760:151-157.
- Moraes P. B. D., Hudari F. F., Silva J. P., Zanoni M. V. B. 2018.** Enhanced detection of ponceau 4R food dye by glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 29(6):1237-1244.
- Pang H. C., Guan B. Q., Sun W. W., Wang Y. 2016.** Metal-organic-frameworks derivation of mesoporous NiO nanorod for high-performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* 213(20):351-357.
- Ryvolova M., Taborsky P., Vrabel P., Krasensky P., Preisler J. 2007.** Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 1141(2):206-211.
- Sadeghi S., Hemmati M., Garmroodi A. 2013.** Preparation of Ag-nanoparticles/ionic-liquid modified screen-printed electrode and its application in the determination of metronidazole. *Electroanalysis* 25:316-322.
- Salimi A., Pourbahram B., Mansouri-Majd S., Hallaj R. 2015.** Manganese oxide nanoflakes/multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite modified glassy carbon electrode as a novel electrochemical sensor for chromium (III) detection. *Electrochimica Acta* 156:207-215.
- Shao Y., Wang J., Wu H., Liu J., Aksay I., Lin Y. 2010.** Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Electroanalysis* 22(10):1027-1036.
- Suh M. P., Park H. J., Prasad T. K., Lim D. W. 2012.** Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Review* 112(2):782-835.
- Suib S. L. 2008.** Structure, porosity, and redox in porous manganese oxide octahedral

- layer and molecular sieve materials. *Journal of Materials Chemistry* 18(14):1623.
- Talaska G., Al-Zoughoo M. 2003.** Aromatic amines and biomarkers of human exposure. *Journal of Environmental Science and Health C* 21:133-164.
- Tikhomirova T. I., Ramazanov G. R., Apyari V. V. 2017.** A hybrid sorption - spectrometric method for determination of synthetic anionic dyes in foodstuffs. *Food Chemistry* 221:351-355.
- Valim R. B., Santos M. C., Lanza M. R. V., Machado S. A. S., Lima F. H. B., Calegari M. L. 2012.** Oxygen reduction reaction catalyzed by epsilon-MnO₂: influence of the crystalline structure on the reaction mechanism. *Electrochimica Acta* 85:423-431.
- Vellingiri K., Kumar P., Deep A., Kim K. H. 2017.** Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. *Chemical Engineering Journal* 307(1):1116-1126.
- Wang Y., Li Y., Tang L., Lu J., Li J. 2009.** Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. *Electrochemistry Communications* 11(4):889-892.
- Wang M., Gao Y., Sun Q., Zhao J. 2015.** Ultrasensitive and simultaneous determination of the isomers of amaranth and Ponceau 4R in foods based on new carbon nanotube/polypyrrole composites. *Food Chemistry* 172:873-879.
- Wang Z., Zhang H., Wang Z., Zhang J., Duan X., Xu J., Wen Y. 2015.** Trace analysis of Ponceau 4R in soft drinks using differential pulse stripping voltammetry at SWCNTs composite electrodes based on PEDOT:PSS derivatives. *Food Chemistry* 180:186-193.
- Wei W., Cui X., Chen W., Ivey D. G. 2011.** Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews* 40(3):1697-1721.
- Xu Y., Gao H., Li M., Guo Z., Chen H., Jin Z., Yu B. 2011.** Electronic transport in monolayer graphene with extreme physical deformation: Ab initio density functional calculation. *Nanotechnology* 22(36):365202.
- Yang X., Sun D., Zeng R., Guo L., Wu K. 2017.** Trace analysis of ponceau 4R based on the signal amplification of copper-based metal-organic framework modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 794:229-234.
- Yang X., Qin H., Gao M., Zhang H. 2011.** Simultaneous detection of ponceau 4R and tartrazine in food using adsorptive stripping voltammetry on an acetylene black nanoparticle-modified electrode. *Journal of The Science of Food and Agriculture* 91(15):2821-2825.
- Zhang J., Wang M., Shentu C., Wang W., Chen Z. 2014.** Simultaneous determination

of the isomers of ponceau 4R and amaranth using an expanded graphite paste electrode. *Food Chemistry* 160:11-15.

Zhang Y., Hu L., Liu X., Liu B., Wu K. 2015. Highly-sensitive and rapid detection of ponceau 4R and tartrazine in drinks using alumina microfibers-based electrochemical sensor. *Food Chemistry* 166:352-357.

Zhang Y., Zhang X., Lu X., Yang J., Wu K. 2010. Multi-wall carbon nanotube film based electrochemical sensor for rapid detection of ponceau 4R and allura red. *Food Chemistry* 122(3):909-913.

Table 1. Comparison of electrochemical determination methods of Ponceau 4R.

Electrodes	Linear range (ng/mL)	Detection Limit (ng/mL)	Accumulation time
EGPE	6.05-1813	3.8	400 s
IL modified electrode	6.05-3022	0.85	500 s
CNTs modified electrode	25-1500	15	2 min
MMT-Ca modified electrode	10-3000	2.5	2 min
Cu-BTC modified electrode	1.25-500	0.65	1 min

(Yang *et al.*, 2017)

Table 2. Determination of Ponceau 4R in drink samples.

Samples	By HPLC (mg/L)	By this method (mg/L)	Relative error
A	1.325	1.274	- 3.8 %
B	0.987	1.064	7.8 %
C	1.216	1.295	6.5 %
D	1.509	1.437	- 4.8 %
E	1.176	1.283	9.1 %

(Yang *et al.*, 2017)

Table 3. Comparison of the r- GO/GCE method with other methods reported in the literature regarding the determination of Ponceau 4R.

Electrode	Technique	Concentration range/(mol/L)	LOD/(mol/L)
MWNT/GCE	DPV	4.13×10^{-8} - 2.48×10^{-6}	2.48×10^{-8}
IL-EGPE	SWSV	1.00×10^{-9} - 5.00×10^{-8}	1.40×10^{-9}
Cu-BTC/CPE	DPV	2.07×10^{-9} - 8.27×10^{-8}	1.08×10^{-9}
IL-GO-MWCNT/GCE	SWV	8.00×10^{-9} - 1.50×10^{-7}	6.00×10^{-9}
BFE	DPV	0 - 0.93×10^{-5}	1.65×10^{-6}
DME	DPP	0 - 6.62×10^{-6}	6.28×10^{-8}
DME	DPP	0 - 4.13×10^{-6}	7.28×10^{-8}
DME	DPP	0 - 5.47×10^{-6}	7.77×10^{-8}
AB-modified GCE	AASV	8.27×10^{-8} - 2.98×10^{-5}	1.65×10^{-7}
r- GO/GCE	SWV	2.00×10^{-7} - 9.71×10^{-5}	2.84×10^{-8}

MWNT/GCE: multi-wall carbon nanotube film-modified glassy carbon electrode; IL-EGPE: ionic liquid modified expanded graphite paste electrode; Cu-BTC/CPE: copper based metal-organic framework modified carbon paste electrode; IL-GO-MWCNT/GCE: ionic liquid-graphene oxides-multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode; BFE: bismuth film electrode; DME: dropping mercury electrode; AB-modified GCE: acetylene black nanoparticle-modified glassy carbon electrode; r- GO/GCE: glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide; DPV: differential pulse voltammetry; SWSV: square-wave stripping voltammetry; DPP: differential pulse polarography; AASV: adsorptive anodic stripping voltammetry.

(Moraes *et al.*, 2018)

Table 4. Determination of strawberry flavor juice sample by the r- GO/GCE method and HPLC-DAD technique.

Method	r- GO/GCE	HPLC-DAD
Found values / (μ mol/L per gram of sample)	29.8 $\pm$ 2.52	29.7 $\pm$ 0.643

r- GO/GCE: glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide; HPLC-DAD: high performance liquid chromatography-diode array dectector.

(Moraes *et al.*, 2018)

Table 5. Comparison of performances of the ϵ - MnO₂ microspheres/CS/GCE with other modified electrodes.

Modified electrode	Linear rang (μ mol/dm ³)	Limit of detection (nmol/dm ³)
MWCNTs/GCE	0.041-2.4	25
Acetylene black nanoparticle/GCE	0.082-6.6	5.
Expanded graphite paste electrode	0.06-4.0	2
Alumina microfibers /GCE	0.001-0.1	0.8
CNT/ppy/GCE	0.008-1.0	1.0
Poly(EDOT-AA-co-EDOT):PSS-SWCNTs-PVA/GCE	0.0055-110.6	1.8
ϵ - MnO ₂ microspheres/CS/GCE	0.005-1000	0.1

(Huang *et al.*, 2016)

Table 6. Effect different interferences on the peak current signals of Ponceau 4R (1.0 mmol/dm³) at the ϵ - MnO₂ microspheres/CS/GCE.

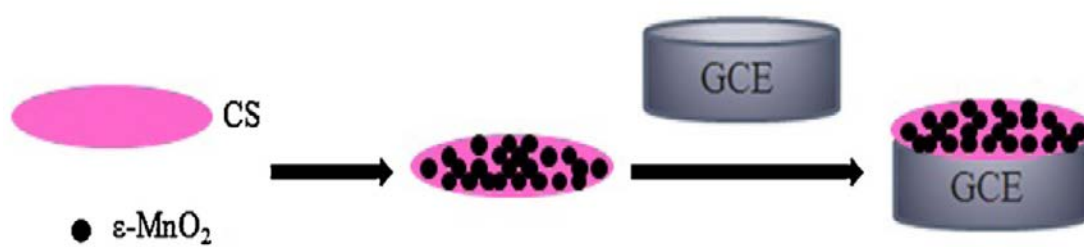
Interference	Concentration (mol/dm ³)	Signal change (%)	
		Oxidation	Reduction
KNO ₃	0.1	-0.89	0.85
NaF	0.1	-0.13	0.80
MgSO ₄	0.1	-0.99	- 0.33
CaCl ₂	0.1	0.52	1.20
Glucose	0.01	1.68	0.76
Citric acid	0.01	-2.23	- 3.66
Tartaric acid	0.01	-0.83	0.08
Ascorbic acid	0.01	-1.75	1.34
Oxalic acid	0.01	-1.42	- 0.93
Cysteine	0.01	1.21	0.80
Glycine	0.01	-0.17	- 1.15
Tryptophan	0.01	0.29	- 1.51
Allura Red	0.001	3.59	1.81
Tartrazine	0.001	2.39	2.05
Amaranth	0.001	2.81	3.81

(Huang *et al.*, 2016)

Table 7. Determination of Ponceau 4R in three real soft drink samples by the proposed electrochemical sensor and HPLC, respectively.

Sample	Modified electrode ($\mu\text{ mol/dm}^3$)	HPLC ($\mu\text{ mol/dm}^3$)
1	5.8	6.2
2	3.5	3.6
3	1.0	1.3

(Huang *et al.*, 2016)



Scheme 1. Schematic representation of preparation of ϵ - MnO_2 microspheres/CS/GCE.

(Huang *et al.*, 2016)

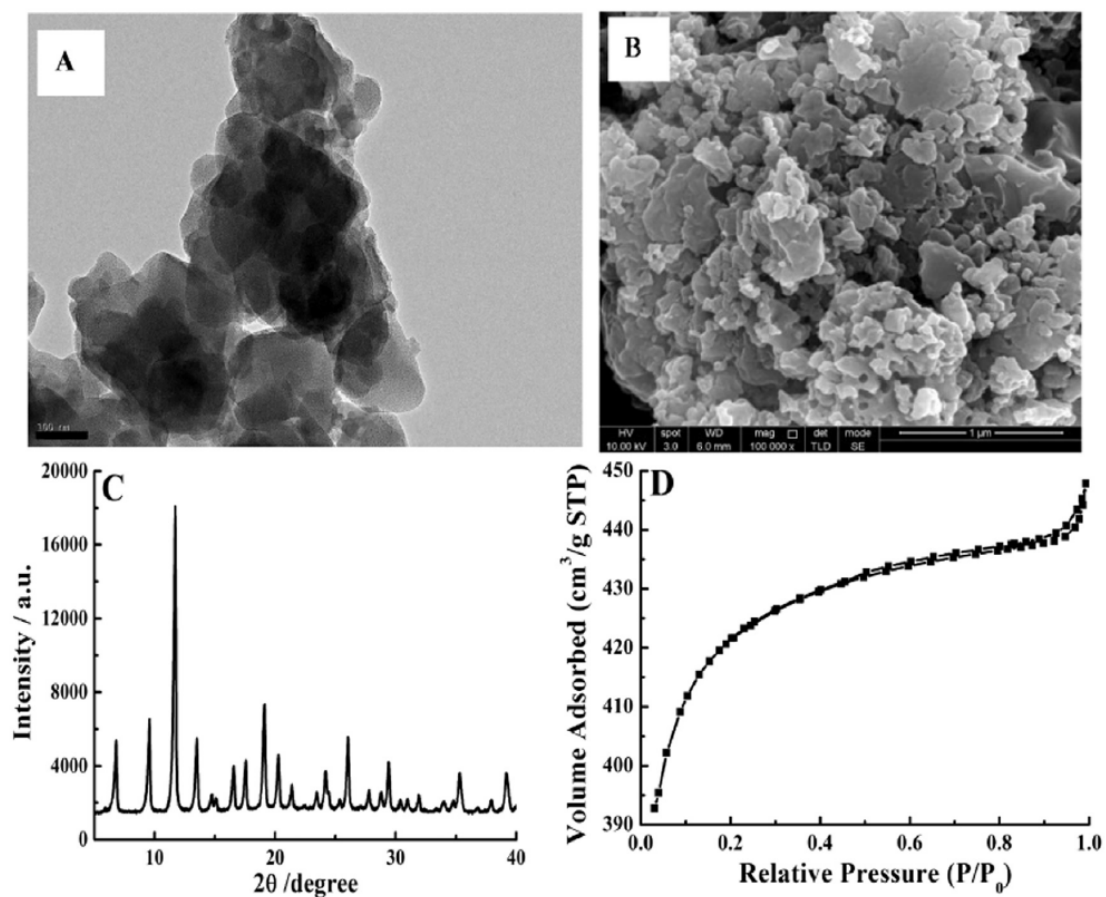


Fig. 1. TEM image (A, scale bar: 100 nm), SEM image (B), XRD image (D) and N₂ sorption isotherm (D) of Cu-BTC frameworks.

(Yang *et al.*, 2017)

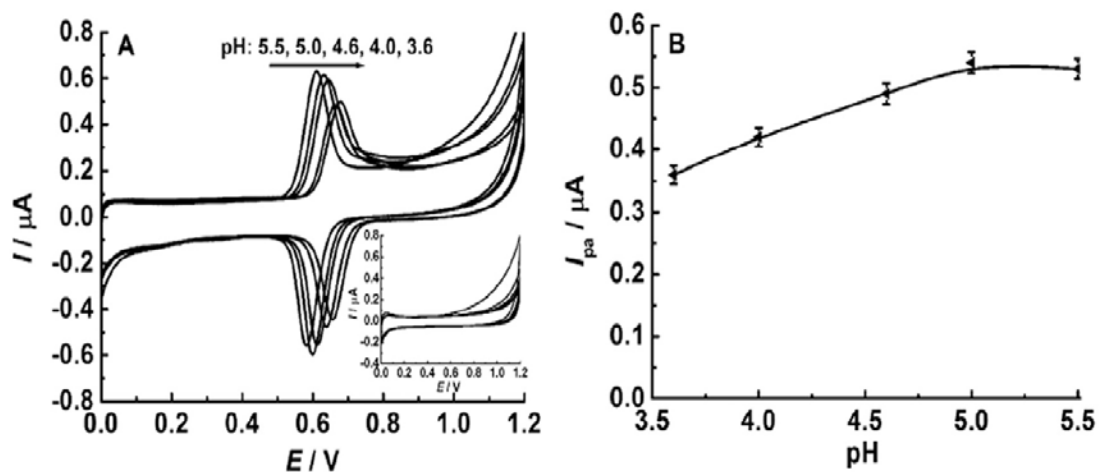


Fig. 2. (A) CV curves of 5.0 $\mu\text{g/mL}$ Ponceau 4R Cu-BTC/CPE in acetate buffer solutions with different pH values, inset plot: CV curves of Cu-BTC/CPE at pH 5.0 without Ponceau 4R, scan rate: 100 mV/s; (B) variation of oxidation peak currents as a function of pH value, error bar represents the standard deviation of triple measurements.

(Yang *et al.*, 2017)

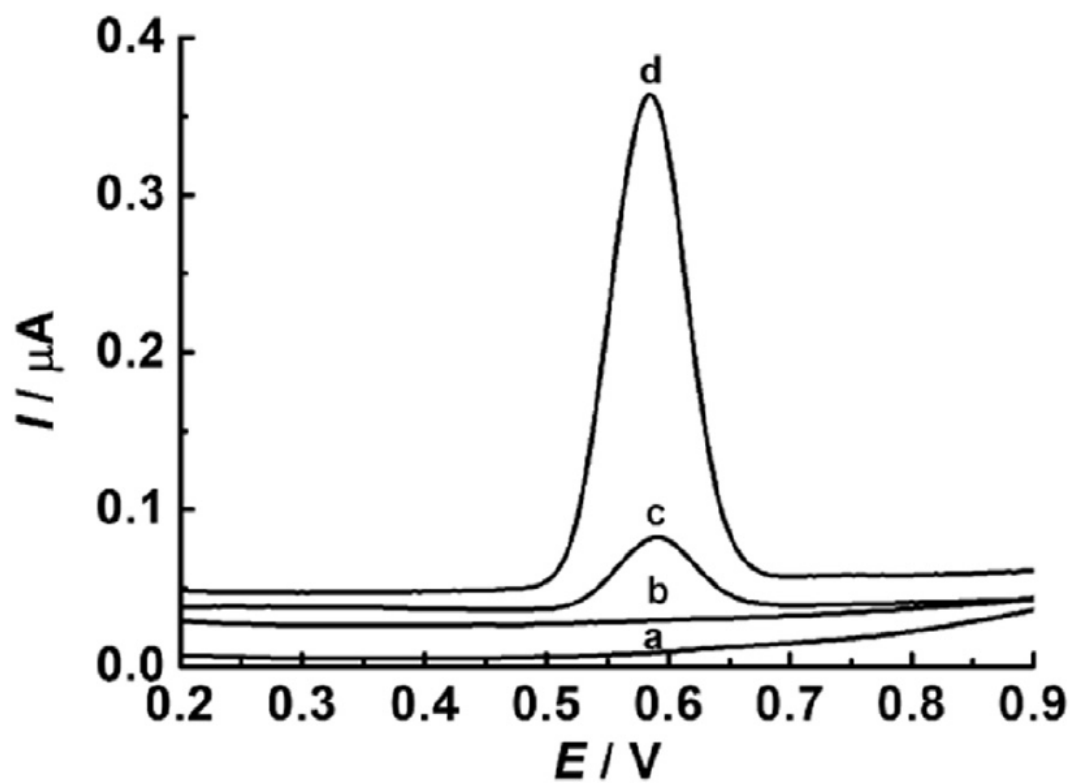


Fig. 3. DPV curves on CPE (a, c) and Cu-BTC/CPE (b, d) in pH 5.0 acetate buffer solution (a, b) and in the presence of 100 ng/mL Ponceau 4R (c, d), accumulation time : 1 min.

(Yang *et al.*, 2017)

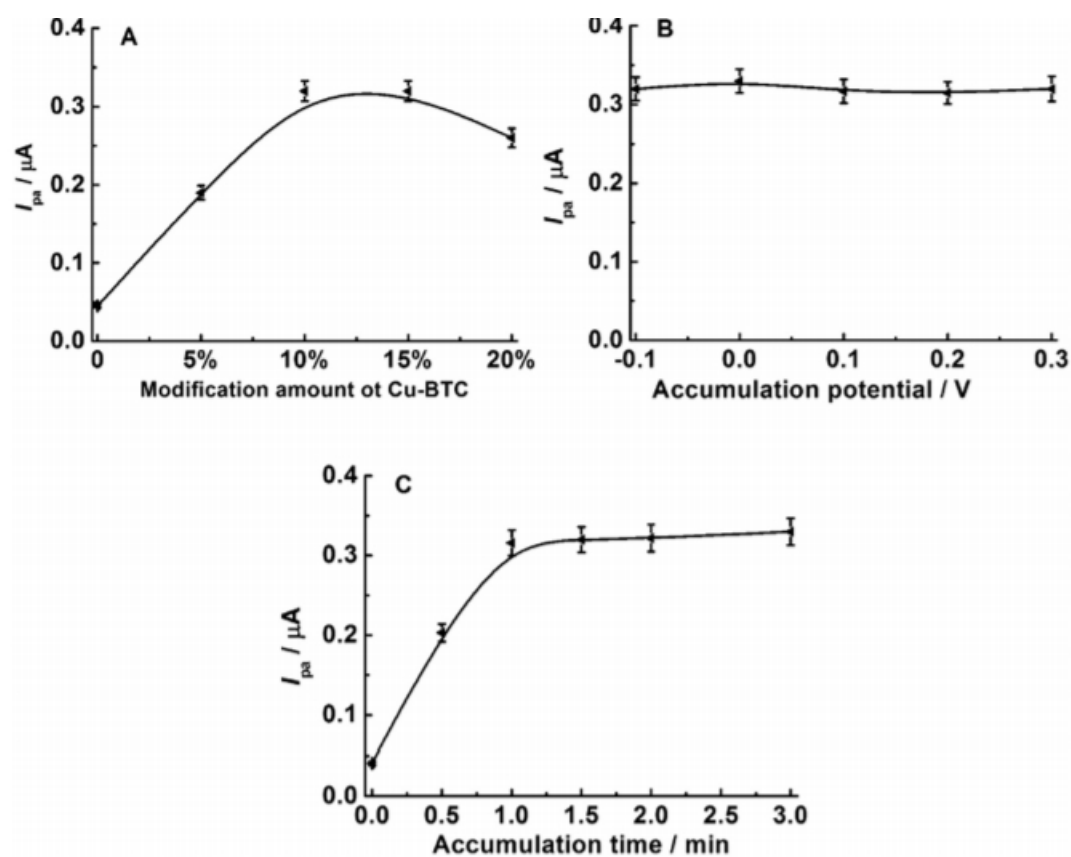


Fig. 4. Influences of modification amount of Cu-BTC (A), accumulation potential (B) and accumulation time (C) on the oxidation peak currents of 100 ng/mL Ponceau 4R. Error bar represents the standard deviation of triple measurements. Other conditions were the same as in Fig. 3.

(Yang *et al.*, 2017)

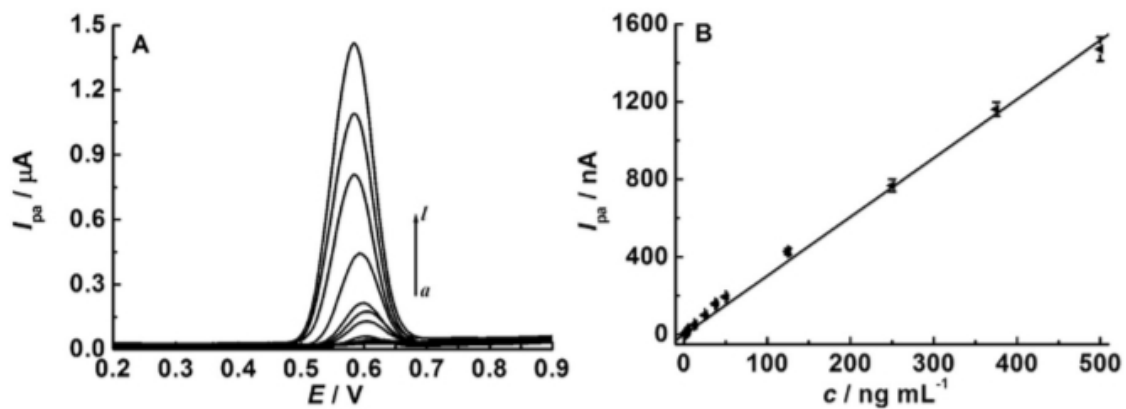


Fig. 5. (A) DPV curves of Ponceau 4R on Cu-BTC/CPE with different concentrations of 1.25 (a), 2.5 (b), 3.75 (c), 5 (d), 12.5 (e), 25 (f), 37.5 (g), 50 (h), 125 (i), 250 (j), 375 (k) and 500 ng/mL (l); (B) calibration curve for Ponceau 4R. Other conditions were the same as in Fig. 3.

(Yang *et al.*, 2017)

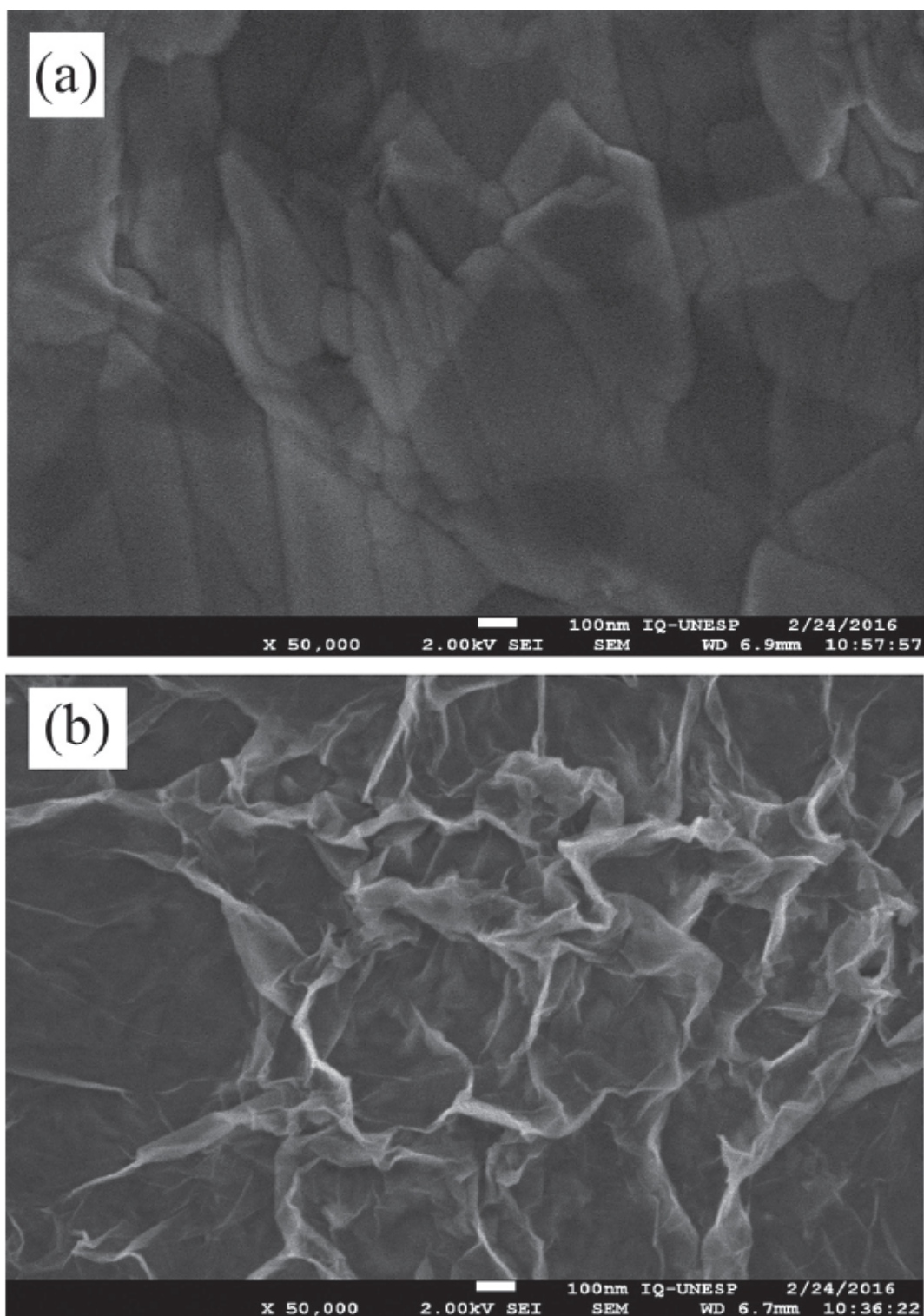


Fig. 6. SEM of (a) GO/GCE and (b) r- GO/GCE for 50,000-fold amplification.

(Moraes *et al.*, 2018)

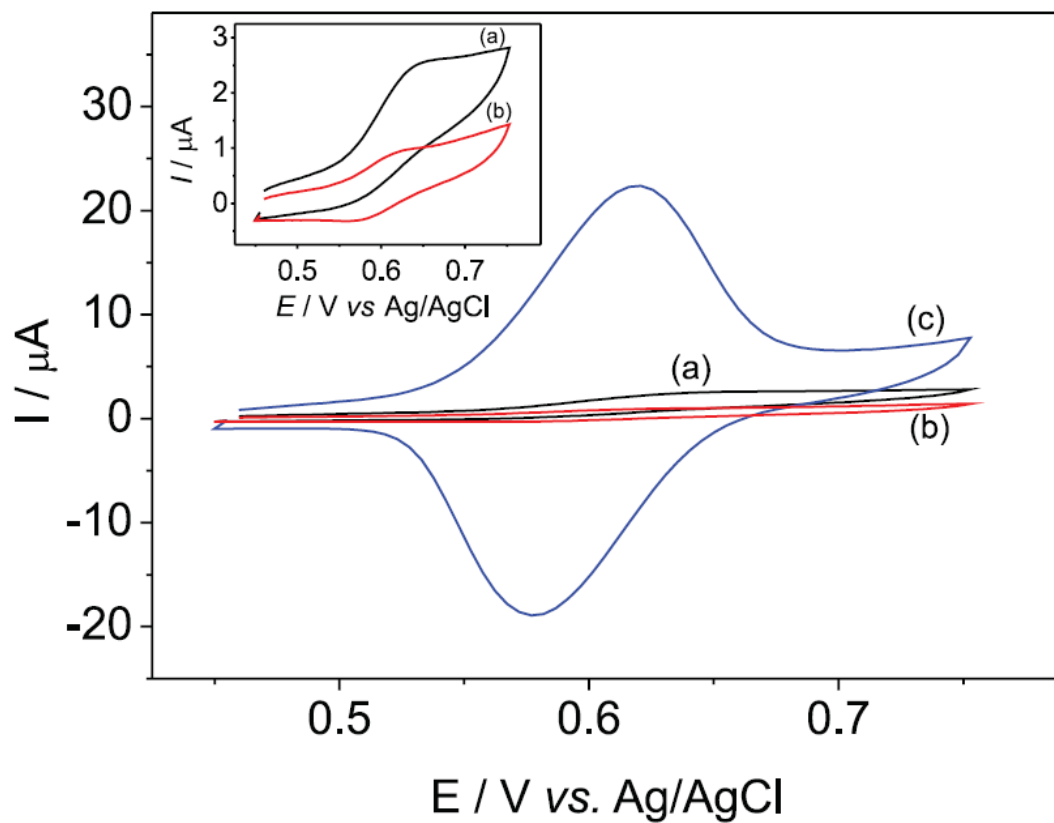


Fig. 7. Cyclic voltammograms for 100 $\mu\text{mol/L}$ of Ponceau 4R in 0.01 mol/L buffer BR, pH 7.0 on (a) GCE; (b) GO/GCE and (c) r- GO/GCE. $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

(Moraes *et al.*, 2018)

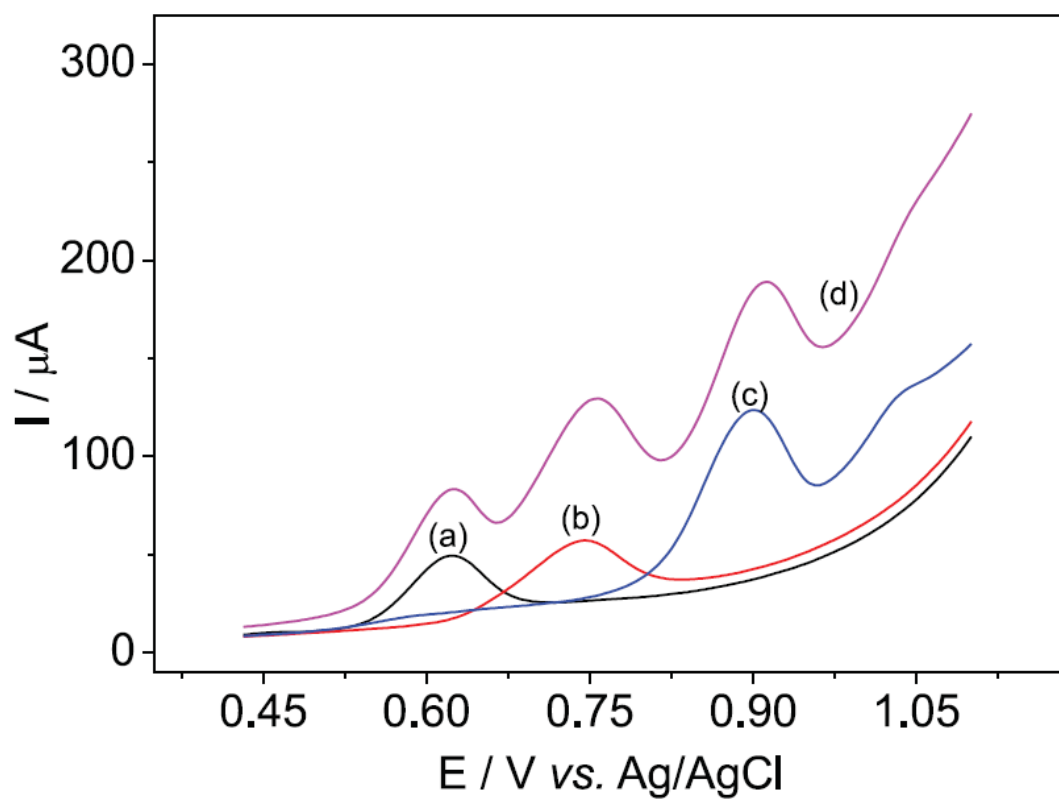


Fig. 8. Voltammograms obtained for individual oxidation of 100 $\mu\text{mol/L}$ of (a) Ponceau 4R; (b) Allura Red 40, (c) Brilliant Blue FCF and (d) in the presence of the three dyes using r- GO/GCE in BR buffer 0.10 mol/L, pH 7.0 ($v = 75 \text{ mV/s}$)

(Moraes *et al.*, 2018)

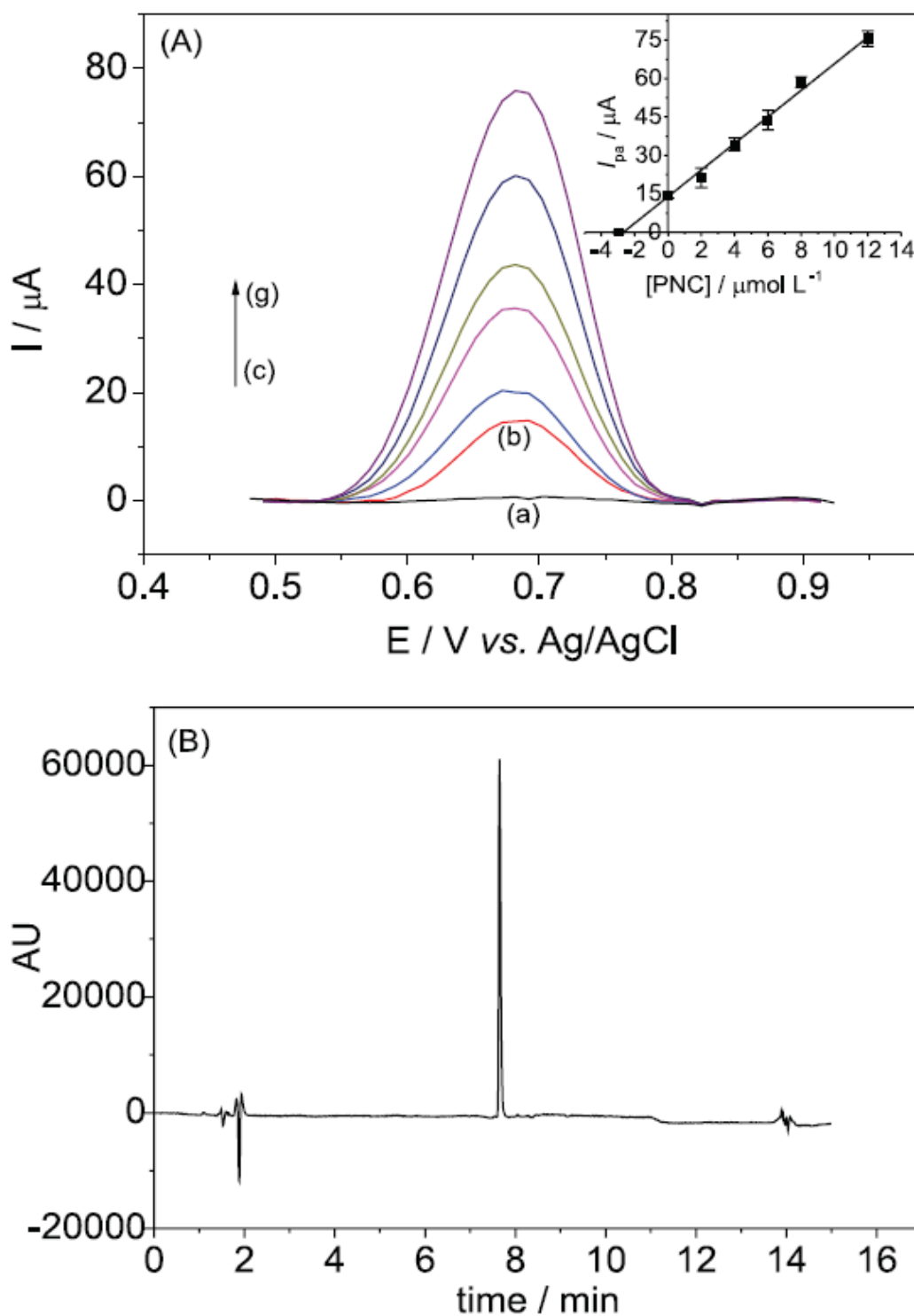


Fig. 9. (A) Square-wave voltammograms on r- GO/GCE in (a) 0.10 mol/L of BR buffer (pH 5.0); (b) 1 mL of diluted sample and successive additions of Ponceau 4R: (c) 2.0; (d) 4.0; (e) 6.0; (f) 8.0 and (g) 12 $\mu\text{mol/L}$. Inserted: standard addition curve constructed by the two analytical cells method via adsorption (Analysis of Ponceau 4R on r- GO/GCE section); (B) chromatogram obtained for a sample doped with 4 $\mu\text{mol/L}$ of Ponceau 4R.

(Moraes *et al.*, 2018)

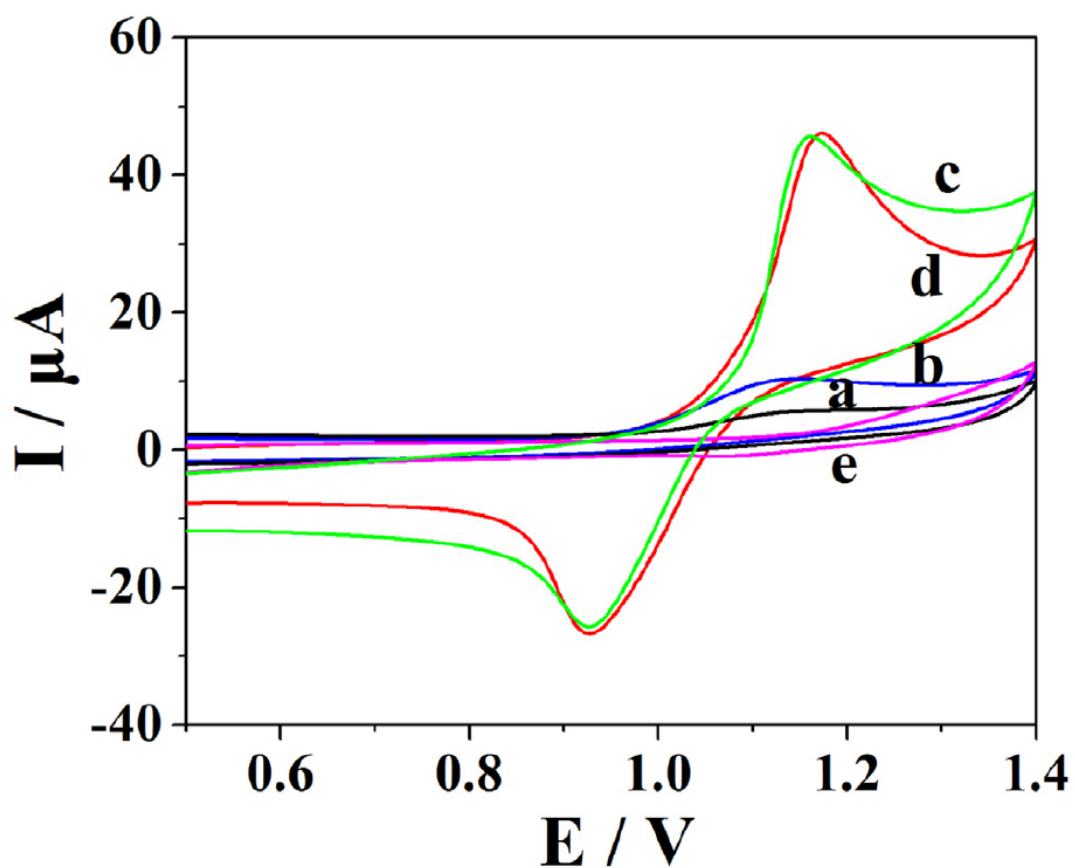


Fig. 10. CVs of Ponceau 4R (1.0 mmol/dm^3) at (a) bare GCE, (b) CS/GCE, (c) ϵ - MnO_2 microspheres/GCE and (d) ϵ - MnO_2 microspheres/CS/GCE. CVs of ϵ - MnO_2 microspheres/CS/GCE in 0.1 mol/dm^3 PBS (pH 2.0) without Ponceau 4R (e) Scan rate was 50 mV/s .

(Huang *et al.*, 2016)

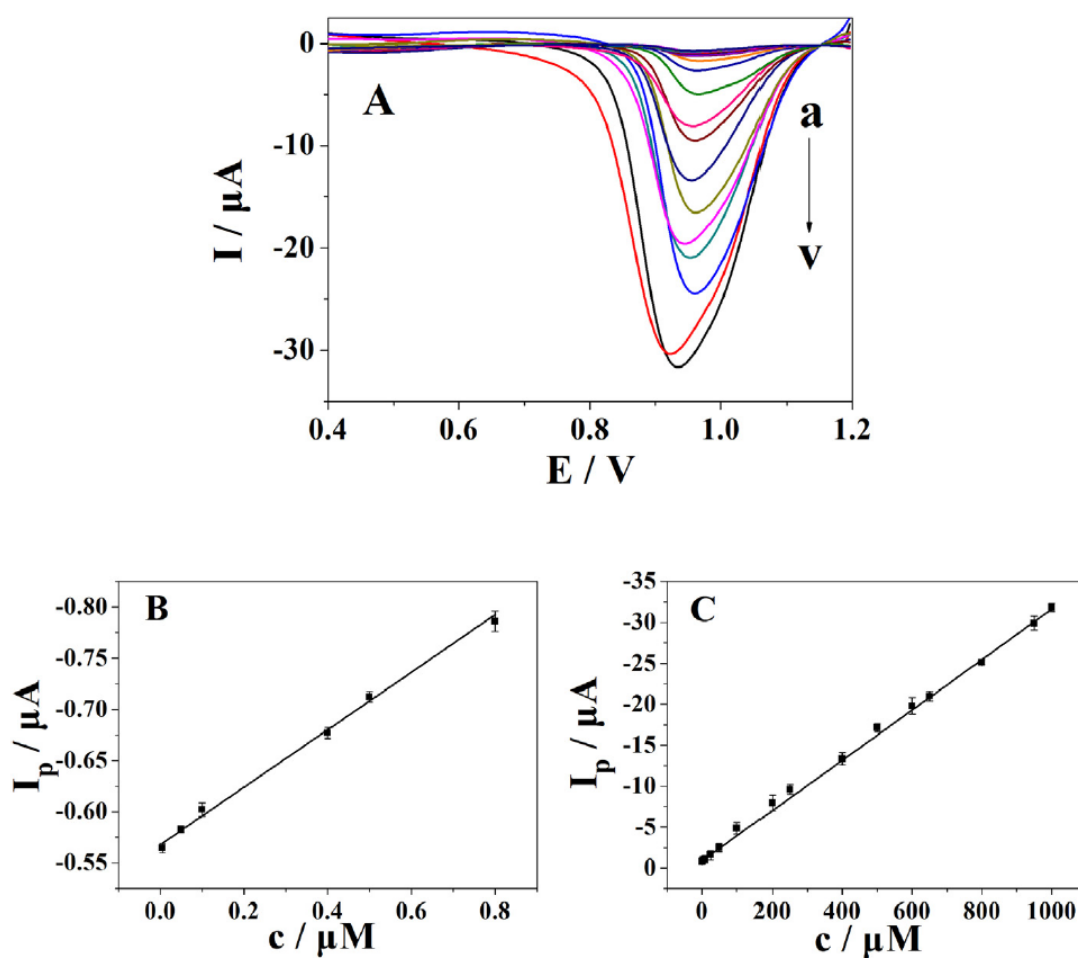


Fig. 11. (A) DPVs of Ponceau 4R at the ϵ - MnO_2 microspheres/CS/GCE in 0.1 mol/dm^3 PBS (pH 2.0). Concentration: 0.005, 0.05, 0.1, 0.4, 0.5, 0.8, 2.5, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 250, 400, 500, 600, 650, 800, 950 and $1000 \mu\text{mol/dm}^3$ (from a to v). (B) and (C): linear relationship between cathodic peak current and concentration.

(Huang *et al.*, 2016)