

# Determination of Leaching Silver in Food Packaging Materials by Carbon Dots KMnO<sub>4</sub>-Luminol Chemiluminescence System

Junyue Duan, Guoqiang Xiang\*, Qi Wang, Wenjie Xiao, Xin Wang, Wen Lei, Lanlan Zhang, Bingqian Hu, Qingyuan Li

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan  
Email: \*xianggq@126.com

Received: Jul. 25<sup>th</sup>, 2019; accepted: Aug. 14<sup>th</sup>, 2019; published: Aug. 21<sup>st</sup>, 2019

## Abstract

Europiumdoped Carbondots (Eu-CDs) was prepared through one step hydrothermal method. In phosphate buffer medium, Eu-CDs has great sensibilization to the Luminol-KMnO<sub>4</sub> chemiluminescence. Furthermore, it was found that Ag<sup>+</sup> could enhance the Eu-CDs-Luminol-KMnO<sub>4</sub> chemiluminescence system. Based on this, a new method for the determination of trace Ag<sup>+</sup> by chemiluminescence was established. The linear range was 0.5 - 30 ng·mL<sup>-1</sup>. The detection limit was 0.08 ng·mL<sup>-1</sup>; the relative standard deviation was 2.1% (n = 11, c = 15 ng·mL<sup>-1</sup>). The authors successfully applied this method to the detection of silver ions in food antibacterial packaging boxes, and the recovery rate was between 91% and 117%.

## Keywords

Chemiluminescence, Eu-CDs, Luminol, Ag<sup>+</sup>, Food Packaging Materials

# 碳量子点 - 高锰酸钾 - 鲁米诺化学发光体系测定食品包装材料中的银溶出量

段俊跃, 向国强\*, 王琪, 肖温洁, 王鑫, 雷雯, 张兰兰, 胡冰倩, 李清媛

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州  
Email: \*xianggq@126.com

收稿日期: 2019年7月25日; 录用日期: 2019年8月14日; 发布日期: 2019年8月21日

\*通讯作者。

文章引用: 段俊跃, 向国强, 王琪, 肖温洁, 王鑫, 雷雯, 张兰兰, 胡冰倩, 李清媛. 碳量子点 - 高锰酸钾 - 鲁米诺化学发光体系测定食品包装材料中的银溶出量[J]. 分析化学进展, 2019, 9(3): 153-159. DOI: 10.12677/aac.2019.93020

## 摘要

通过一步水热法制备了铕掺杂的碳量子点(Eu-CDs),在磷酸盐缓冲介质中, Eu-CDs对鲁米诺-高锰酸钾化学发光体系具有增敏作用,而 $\text{Ag}^+$ 对Eu-CDs-Luminol- $\text{KMnO}_4$ 化学发光体系有明显增强作用,据此建立了化学发光法测定痕量 $\text{Ag}^+$ 的新方法,线性范围是 $0.5\sim 30\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,方法检出限是 $0.08\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,相对标准偏差为2.1% ( $n = 11, c = 15\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。该方法成功应用于食品包装材料中银离子的检测,回收率在91%~117%之间。

## 关键词

化学发光法, Eu-CDs, 鲁米诺,  $\text{Ag}^+$ , 食品包装材料

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

众所周知,银和银离子是广谱抗菌剂,具有强烈的抑菌和杀菌作用[1]。一般认为,银离子与细菌体内蛋白质上的巯基(-SH)发生化学反应,导致蛋白质失活[2]。从抗菌产品到环境中的银离子浸出风险很大,中国的饮用水和地表水质量标准设定为 $0.05\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。因此,越来越需要监测抗菌产品浸出溶液中浓度不断降低的银含量。为此,需要灵敏度高,便捷,快速且低成本的分析方法。

目前,  $\text{Ag}^+$ 检测方法主要集中在火焰原子吸收法(FAAS) [3] [4] [5], 电感耦合等离子体-原子发射光谱法/质谱法(ICP-AEC/MS) [6], 荧光分析法[7] [8] [9] [10], 电化学方法(ECL) [11] [12] [13]等等。与其他光谱分析方法相比,化学发光法无背景光干扰,操作简单,仪器价格适中,无需专业培训,检测时间短,灵敏度高等优点,受到了越来越多的关注[14] [15] [16] [17]。

本文制备的 Eu-CDs,对 Luminol- $\text{KMnO}_4$ 具有强烈增敏作用,而  $\text{Ag}^+$ 可以增加 Luminol- $\text{KMnO}_4$ -Eu-CDs 体系的化学发光强度,从而建立了一种快速,高效,灵敏的检测痕量  $\text{Ag}^+$ 的方法,实验表明此方法对痕量  $\text{Ag}^+$ 的检测效果良好。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器设备

BPCL-1-KGC 型超微弱发光测量仪(中科院生物物理研究所)  
RF-6000 荧光分光光度计(岛津企业管理中国有限公司)  
UV-2450 紫外可见分光光度计(岛津企业管理中国有限公司)  
QF-510FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪(北京瑞利分析仪器公司)  
ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS, 赛默飞中国有限公司)  
JEOJ JEM-2011 透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社)

### 2.2. 试剂及溶液配制

鲁米诺(Luminol), 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ), 三乙烯四胺(TETA), 氢氧化钠, 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )六水合氯化

销( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 乙二胺四乙酸二钠(EDTA), 等均购于上海阿拉丁生化科技有限公司, 实验用水均为超纯水( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )。

$\text{AgNO}_3$  储备液( $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), 准确称取  $0.3117 \text{ g}$   $\text{AgNO}_3$  于烧杯溶解并转移至棕色容量瓶, 用超纯水定容至  $200 \text{ mL}$ , 低温避光保存; Luminol 储备液( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 准确称取  $177 \text{ mg}$  Luminol 于棕色容量瓶, 用氢氧化钠溶液( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )溶解, 于  $100 \text{ mL}$  棕色容量瓶中定容后摇匀低温避光一周后使用;  $\text{KMnO}_4$  储备液( $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 配好后放置一周, 使用前用草酸钠标准溶液标定。

### 2.3. Eu 掺杂碳量子点(Eu-CDs)的制备

准确称取  $0.45 \text{ g}$  EDTA 和  $0.1418 \text{ g}$   $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  于锥形瓶中, 加入  $0.5 \text{ mL}$  TETA 用  $25 \text{ mL}$  水溶解, 置于振荡器上摇匀  $30 \text{ min}$ , 转至 PPL 水热反应釜( $60 \text{ mL}$ ), 在  $200^\circ\text{C}$  条件下反应  $4 \text{ h}$ , 自然冷却后, 所得溶液经离心去除不溶物后收集, 用于后续实验。

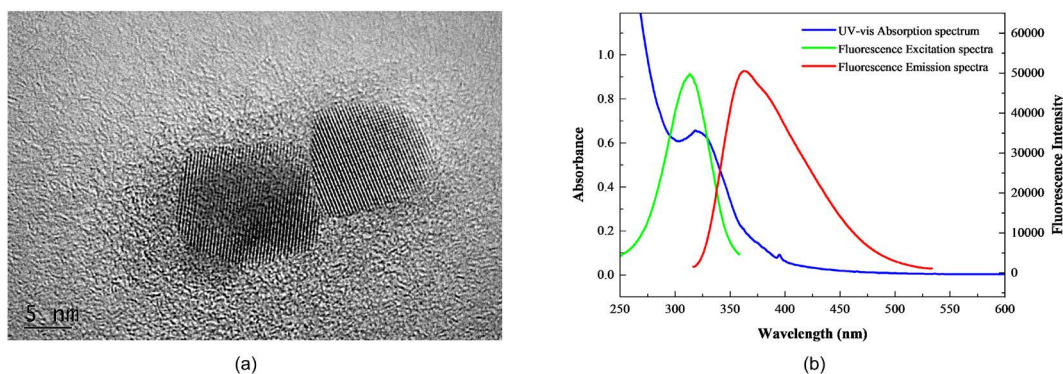
### 2.4. 实验方法

于测量杯( $3 \text{ mL}$ )中依次加入  $0.2 \text{ mL}$  Luminol 溶液( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $0.2 \text{ mL}$  Eu-CDs 溶液、 $0.3 \text{ mL}$  PB 缓冲液( $\text{pH} 9.5$ )和一定量  $\text{Ag}^+$  标准溶液, 采用静态注射化学发光方法, 采样间隔  $0.1 \text{ s}$ , 采样时间  $30 \text{ s}$ , 在  $5 \text{ s}$  时用注射器将  $0.2 \text{ mL}$   $\text{KMnO}_4$  标准液( $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )注入测量杯中, 记录化学发光强度信号  $I$ , 同时做空白溶液(不加  $\text{Ag}^+$ )的化学发光强度为  $I_0$ , 计算  $\Delta I = I - I_0$ 。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Eu-CDs 的表征

通过 TEM、紫外吸收光谱、荧光光谱等手段对 Eu-CDs 进行了表征。图 1(a)为 Eu-CDs 的透射电镜图, 碳量子点的大小约为  $16 \text{ nm}$ 。如图 1(b)可以看出, Eu-CDs 在  $320 \text{ nm}$  (蓝线)处有明显紫外吸收峰, 当激发波长为  $320 \text{ nm}$  时, Eu-CDs 的荧光发射峰位于  $390 \text{ nm}$  (红线)处。



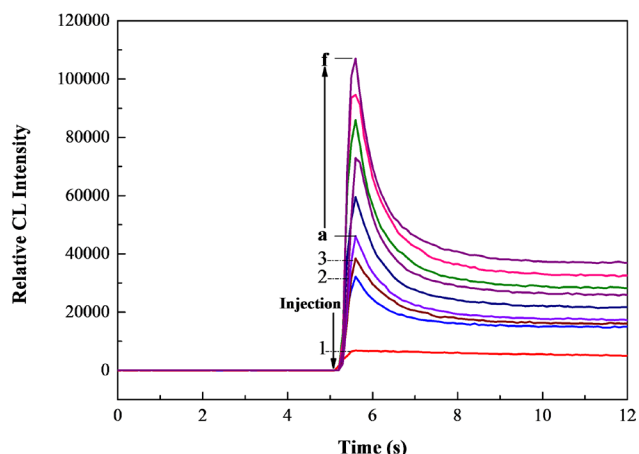
(a) TEM pattern of Eu-CDs; (b) UV-vis Absorption spectrum and fluorescence emission spectra (excited at  $320 \text{ nm}$ )

**Figure 1.** Characterization of Eu-CDs

**图 1.** Eu-CDs 的表征

### 3.2. 化学发光体系的动力学曲线

考察了化学发光体系的动力学曲线, 由图 2 看出, Eu-CDs 对 Luminol- $\text{KMnO}_4$  化学发光体系具有明显的增敏作用(曲线 2), 而  $\text{Ag}^+$  的加入进一步增敏了 Eu-CDs-Luminol- $\text{KMnO}_4$  体系的化学发光(曲线 3)。随着加入  $\text{Ag}^+$  浓度的增加, Eu-CDs-Luminol- $\text{KMnO}_4$  体系的化学发光也逐渐增加。



Luminol:  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; PB:  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{KMnO}_4$ :  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; Eu CDs: (0.2 mL);  $\text{Ag}^+$ (a~f):  $5\sim 30 \text{ ng mL}^{-1}$

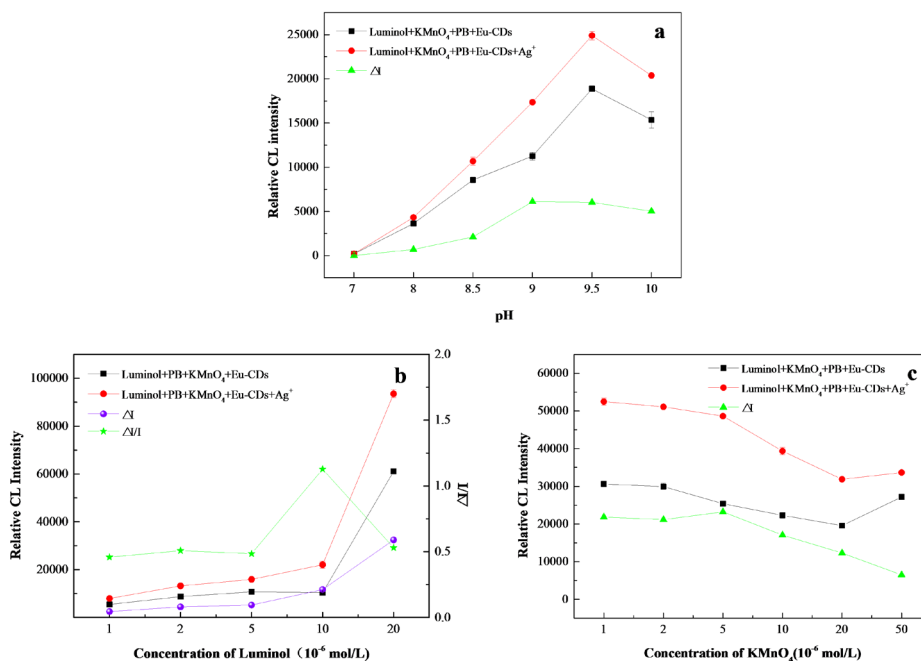
Figure 2. Chemiluminescence kinetic curves of the CL systems

图 2. 化学发光动力学曲线

### 3.3. 化学发光体系的优化

#### 3.3.1. pH 的影响

在碱性介质中, Luminol- $\text{KMnO}_4$  化学发光体系能够产生化学发光信号。考察了不同 Ph (7~10) 条件,  $\text{Ag}^+$  对 Eu-CDs-Luminol- $\text{KMnO}_4$  化学发光体系的增敏作用。结果如图 3(a) 所示, 随着 pH 值的增大,  $\text{Ag}^+$  对化学发光体系的增敏作用 ( $\Delta I$ ) 也逐渐增强; 当 pH 超过 9.0 时,  $\Delta I$  的变化趋于平缓。由于在 pH 9.5 时, 化学发光体系具有最高的强度值, 因此选择 9.5 为体系最佳 pH 值。



(a) Effect of pH on CL intensity; (b) Effect of Luminol concentration on CL intensity; (c) Effect of  $\text{KMnO}_4$  concentration on CL intensity, (Luminol:  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; PB:  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{KMnO}_4$ :  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; Eu-CDs, (0.2 mL);  $\text{Ag}^+$ :  $10 \text{ ng mL}^{-1}$ )

Figure 3. Effect of pH, Luminol and  $\text{KMnO}_4$  concentration on CL intensity

图 3. pH、Luminol 浓度、 $\text{KMnO}_4$  浓度对化学发光的影响

### 3.3.2. Luminol 浓度的影响

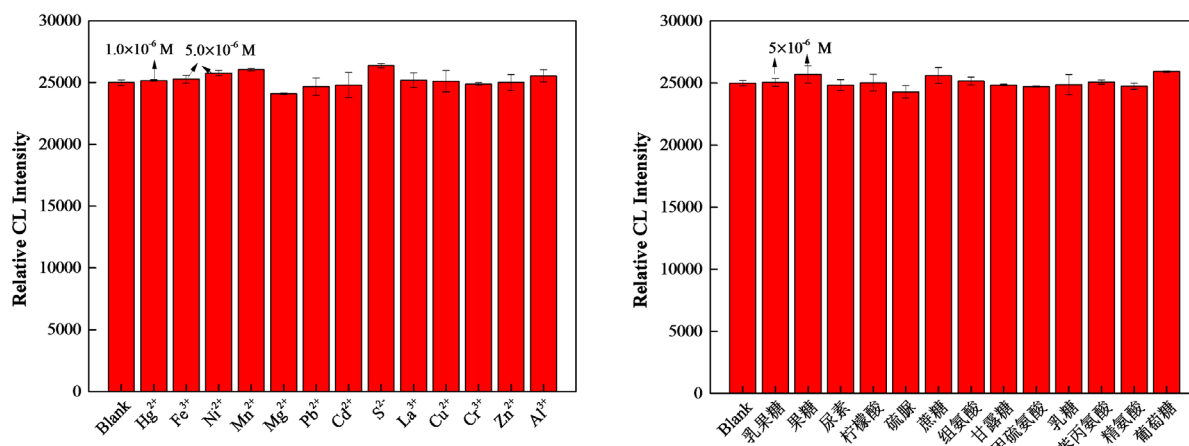
考察了 Luminol 浓度对化学发光体系  $\Delta I$  和  $\Delta I/I$  值的影响。实验结果如图 3(b)所示, 随着 Luminol 浓度的升高, 体系  $\Delta I$  随之增加, 而体系  $\Delta I/I$  随之升高后下降; 当 Luminol 浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时  $\Delta I/I$  达到最大值。故 Luminol 的最佳浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3.3.3. $\text{KMnO}_4$ 浓度的影响

考察了  $\text{KMnO}_4$  浓度对体系化学发光强度的影响。实验结果如图 3(c)所示, 随着  $\text{KMnO}_4$  浓度的增加, 化学发光强度趋于稳定, 当  $\text{KMnO}_4$  浓度大于  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 体系  $\Delta I$  也随之下降, 故  $\text{KMnO}_4$  的最佳浓度为  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 3.4. 干扰实验

在最佳条件下, 考察样品中共存的组分或离子对  $\text{Ag}^+$  的测定的影响。结果如图 4 所示, 100 倍的  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , 葡萄糖, 精氨酸, 苯丙氨酸, 乳糖, 甲硫氨酸, 甘露糖, 组氨酸, 蔗糖, 硫脲, 柠檬酸, 尿素; 50 倍的  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 果糖, 乳果糖; 10 倍的  $\text{Hg}^{2+}$  对测定没有干扰。



Luminol:  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; PB: pH 9.5; Eu-CDs: (0.2 mL);  $\text{KMnO}_4$ :  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Ag}^+$ :  $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ; 图中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、乳果糖、果糖浓度均为  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figure 4. Effect of Metal ions and organic compounds

图 4. 金属离子和有机物的干扰

## 3.5. 分析性能

在最佳实验条件下, 考察  $\text{Ag}^+$  对 Eu-CDs-Luminol- $\text{KMnO}_4$  体系化学发光信号的影响。结果如图 5 所示, 在  $0.5\text{--}30 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内, 体系  $\Delta I$  与  $\text{Ag}^+$  浓度呈良好的线性关系, 标准曲线为  $\Delta I = 651.1 + 2469.2C (\text{ng mL}^{-1})$ , 相关系数  $r$  为 0.9993。根据 IUPAC 规定, 该方法的检出限为  $0.08 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 相对标准偏差(RSD)为 2.1% ( $C = 15 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。

## 3.6. 样品测定

样品 1、2、3 均为食品抗菌塑料收纳盒, 去除表面图案后将瓶身剪碎, 称重 17.5 g 放于锥形瓶中, 加入 100 mL 双重蒸馏水(pH 6.0)浸泡 24 h 后, 整个过程避光保存。按照实验方法测定浸取液中痕量  $\text{Ag}^+$ , 同时进行加标回收实验, 样品的加标回收率在 91%~117% (表 1), 测定结果令人满意。

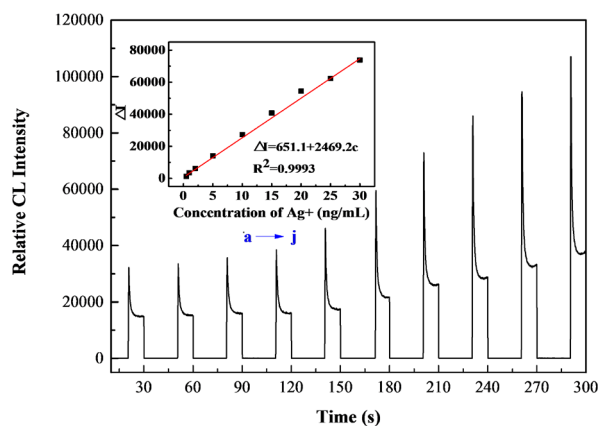


Figure 5. Calibration curve of  $\text{Ag}^+$

图 5.  $\text{Ag}^+$ 的工作曲线

Table 1. Results of the determination of  $\text{Ag}^+$  in samples ( $n = 3$ )

表 1. 标样品加标回收实验( $n = 3$ )

样品	加标量/( $\text{ng g}^{-1}$ )	测定值/( $\text{ng g}^{-1}$ )	回收率/%
食品抗菌盒(A)	0	$392.3 \pm 15.9$	
	571.4	$932.3 \pm 43.7$	95
	1142.9	$1502.9 \pm 20.1$	97
食品抗菌盒(B)	0	$390.4 \pm 25.6$	
	1666.7	$2237.7 \pm 41.6$	111
	3333.3	$3414.8 \pm 80.8$	91
食品抗菌盒(C)	0	未检出	
	333.3	$390.3 \pm 2.8$	117
	666.7	$651.5 \pm 12.5$	98

#### 4. 结论

制备的 Eu-CDs 对 Luminol- $\text{KMnO}_4$  体系增敏效果明显, 基于  $\text{Ag}^+$  对 Luminol- $\text{KMnO}_4$ -Eu-CDs 体系的增敏作用, 建立了测定食品包装材料中  $\text{Ag}^+$  的新方法。该方法操作简单, 选择性好, 分析时间短, 成功应用于食品包装材料中银溶出量的测定。

#### 参考文献

- [1] Cantarero, A., Gómez, M.M., Cámara, C. and Palacios, M.A. (1994) On-Line Preconcentration and Determination of Trace Platinum by Flow-Injection Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **296**, 205-211. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)80264-5](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80264-5)
- [2] Environmental Protection Agency (EPA) (1980) Ambient Water Quality Criteria for Silver. Office of Water Regulation and Standards, Washington DC.
- [3] Xiang, G., Ma, Y., Yang, J., et al. (2015) A Surface Ion Imprinted Magnetic Silica Sorbent for the Separation and Determination of Leaching Silver in Antibacterial Food Contact Products. *Canadian Journal of Chemistry*, **93**, 621-625. <https://doi.org/10.1139/cjc-2014-0428>
- [4] Xiang, G., Wang, Y., Zhang, H., et al. (2017) Polyelectrolyte Multilayers on Magnetic Silica as a New Sorbent for the Separation of Trace Silver in the Leaching Solutions of Antibacterial Products and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **36**, 109-116.

- [5] Xiang, G.Q., Li, L.L., Jiang, X.M., He, L.J. and Fan, L. (2013) Polyelectrolyte Modified Silica Gel Micro-Column Solid Phase Extraction for the Determination of Silver in Environmental Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **58**, 2182-2185. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000400060>
- [6] Väisänen, A., Suontamo, R., Silvonen, J. and Rintala, J. (2002) Ultrasound-Assisted Extraction in the Determination of Arsenic, Cadmium, Copper, Lead, and Silver in Contaminated Soil Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **373**, 93-97. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1290-2>
- [7] Shellaiah, M., Ramakrishnam Raju, M.V., Singh, A., et al. (2014) Synthesis of Novel Platinum Complex Core as a Selective Ag<sup>+</sup> Sensor and Its H-Bonded Tetrads Self-Assembled with Triarylamine Dendrimers for Electron/Energy Transfers. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 17463-17476. <https://doi.org/10.1039/C4TA04231J>
- [8] Zhang, Y., Wang, D., Sun, C., et al. (2017) A Simple 2, 6-Diphenylpyridine-Based Fluorescence “Turn-on” Chemosensor for Ag<sup>+</sup> with a High Luminescence Quantum Yield. *Dyes and Pigments*, **141**, 202-208. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.02.028>
- [9] Zhang, S., Yang, H., Ma, Y. and Fang, Y. (2016) A Fluorescent Bis-NBD Derivative of Calix[4]Arene: Switchable Response to Ag<sup>+</sup> and HCHO in Solution Phase. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **227**, 271-276. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.016>
- [10] Goh, H., Nam, T.K., Singh, A., Singh, N. and Ok Jang, D. (2017) Dipodal Colorimetric Sensor for Ag<sup>+</sup> and Its Resultant Complex for Iodide Sensing Using a Cation Displacement Approach in Water. *Tetrahedron Letters*, **58**, 1040-1045. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.01.098>
- [11] Zhang, M. and Pan, G. (2017) Porous GaN Electrode for Anodic Stripping Voltammetry of Silver(I). *Talanta*, **165**, 540-544. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.016>
- [12] El-Mai, H., Espada-Bellido, E., Stitou, M., García-Vargas, M. and Galindo-Riaño, M.D. (2016) Determination of Ultra-Trace Amounts of Silver in Water by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Using a New Modified Carbon Paste Electrode. *Talanta*, **151**, 14-22. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.008>
- [13] Zejli, H., de Cisneros, J.H., Naranjo-Rodriguez, I. and Tamsamani, K.R. (2007) Stripping Voltammetry of Silver Ions at Polythiophene-Modified Platinum Electrodes. *Talanta*, **71**, 1594-1598. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.052>
- [14] 邓皓, 李霞, 张新申. 化学发光法测定金属离子及其应用[J]. 西部皮革, 2013, 35(2): 42-46.
- [15] 肖勤, 林金明. 化学发光免疫分析新进展[J]. 分析实验室, 2011, 30(1): 111-122.
- [16] 唐雪谦. 金属有机骨架及其复合材料催化鲁米诺化学发光在生物小分子检测中的应用[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [17] 龚正君, 黄玉明, 章竹君. 鲁米诺 - 高锰酸钾 - 苯酚化学发光体系研究[J]. 分析化学, 2004, 32(6): 772-774.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询; 或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aac@hanspub.org](mailto:aac@hanspub.org)