

溴甲酚绿探针瑞利光散射技术快速测定奶粉中的铁

庞向东, 张 梅, 江 虹*
(长江师范学院化学化工学院, 重庆 408100)

摘 要: 建立定量测Fe(III)的瑞利光散射新方法, 并研究适宜的反应条件及瑞利散射光谱特征。结果发现, 在pH 3.4~6.8的Tris-盐酸介质中, Fe(III)与溴甲酚绿结合, 导致瑞利光散射明显增强, 并产生新的瑞利散射光谱。最大瑞利散射峰位于波长339 nm处, 在此波长处, 瑞利散射增强程度(ΔI_{RLS})与Fe(III)质量浓度在0.005~0.17 mg/L范围内呈良好的线性关系, 检出限为0.002 4 mg/L。方法可用于市售奶粉中Fe含量的测定, 结果满意。

关键词: 溴甲酚绿; 铁; 奶粉; 瑞利散射

Fast Determination of Iron in Milk Powder by Rayleigh Light Scattering Technique with Bromocresol Green as Probe

PANG Xiangdong, ZHANG Mei, JIANG Hong*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: A new Rayleigh light scattering (RLS) method for quantifying Fe(III) was developed. In Tris-HCl buffer medium at pH 3.4–6.8, Fe(III) could be bound to bromocresol green to form a new product, leading to a distinctly enhanced RLS and the appearance of a new RLS. The maximum Rayleigh scattering peak was located at 339 nm. The RLS intensity (ΔI_{RLS}) was directly proportional to Fe(III) concentration in the range of 0.005 to 0.17 mg/L with the limit of detection being 0.002 4 mg/L. Therefore, a new and accurate Rayleigh light scattering method for quantifying Fe(III) was developed. The optimal reaction conditions and Rayleigh scattering spectral characteristics were investigated. The method has been applied to the determination of iron in milk powder with satisfactory results.

Key words: bromocresol green; iron; milk powder; Rayleigh scattering

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)20-0148-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201520028

铁(Fe)是自然界中的一种常见元素,也是人体内含量丰富的矿物质微量元素,它是维持生命、制造血红素的主要物质,是促进维生素B族代谢的必要物质。人体内的Fe主要来自食物,若人体缺Fe,则会引起贫血。可见,Fe在人的生长发育过程中起着非常重要的作用。牛奶富含营养物质,已被越来越多地应用于食品加工,如补充矿物质Fe等元素的婴儿配方奶粉、幼儿配方奶粉、儿童配方奶粉等,由于Fe对人体健康尤其是婴幼儿的成长起着举足轻重的作用,因此,对这类食品中Fe等矿物质元素含量的监控已日益频繁。目前,测定食品中Fe的方法主要是原子吸收法^[1-10]和紫外-可见分光光度法^[11-19],也有荧光法^[20-21]、化学发光法^[22]、电化学分析法^[23-24]和原子发射法^[25]等的报道。原子吸收法虽有较高的准确度,但存在仪器价格较贵、分析成本较高、操作繁琐、检测

时间较长、对样品前处理要求较高,还需单独配备元素灯等不足。分光光度法所需仪器价格低廉,但灵敏度不够高。荧光法简便、快速,但检出限通常比光度法差。化学发光法灵敏度高、线性范围宽、操作简便,但选择性较差。电化学分析法灵敏度高、选择性好、易于集成化、微型化,但电极与分离通道的准确定位,消除分离电场对检测的影响等有待进一步研究。原子发射光谱法快速、准确,但设备和操作费用较高。因此,为能更好地对市场中含Fe食品进行质量控制,研究快速、灵敏、准确的测定Fe含量方法有着极为重要的意义。

瑞利散射(Rayleigh scattering, RLS)技术是近年发展起来的一种高灵敏的分析方法,其灵敏度可达纳克级,所用仪器只需普通的荧光分光光度计即可。这种方法在药物分析方面已有较多应用,但溴甲酚绿

收稿日期: 2015-01-27

基金项目: 重庆市教委科技基金资助项目(KJ1401226)

作者简介: 庞向东(1962—),男,副教授,本科,研究方向为分子光谱分析。E-mail: cspdxsch123456@163.com

*通信作者: 江虹(1956—),女,教授,本科,研究方向为分子光谱分析。E-mail: jianghongch@163.com

(bromocresol green, BCG) 探针RLS技术用于食品中Fe含量的测定尚未见报道。本实验研究BCG与Fe(III)相互作用的RLS光谱、反应条件及共存物质的影响, 建立测定系列奶粉中Fe含量的RLS法。该法所需试剂易得, 操作简单易行, 适于批量样品的测定。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

全脂奶粉(1#)、中老年奶粉(2#)、幼儿配方奶粉(3#~4#)、婴儿配方奶粉(5#~6#)、儿童配方奶粉(7#~10#)、高钙高铁奶粉(11#~12#) 市售; BCG 上海化学试剂三厂; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 南京化学试剂有限公司; 所用试剂均为分析纯; 实验用水均为超纯水。

1.2 仪器与设备

F-2500型荧光分光光度计 日本日立公司; pH-3C精密酸度计 上海虹益仪器仪表有限公司。

1.3 方法

1.3.1 溶液配制

Fe(III)标准溶液: 准确称取0.2410 g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 置于烧杯中, 加少量水和2.0 mL 0.10 mol/L硫酸溶液, 定量转移到500 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 即得55.85 mg/L Fe(III)标准贮备液, 取此液稀释100倍, 即配成0.5585 mg/L Fe(III)工作液; BCG溶液: 称取适量BCG于小烧杯中, 加入适量无水乙醇溶解后, 移入1000 mL容量瓶中, 用水稀至刻度, 即配成 1.0×10^{-3} mol/L溶液。三羟甲基氨基甲烷(trihydroxymethyl aminomethane, Tris)-盐酸缓冲溶液: 0.10 mol/L盐酸和0.20 mol/L Tris溶液混合, 用酸度计测定, 配成pH 3.0、3.4、3.8、4.2、4.8、5.6、6.2、6.8、7.9、8.5缓冲溶液。

1.3.2 样品处理

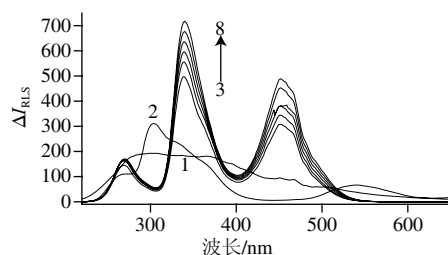
分别准确称取1#~12#奶粉各10.0000 g于瓷坩埚中, 在电炉上低温加热, 样品炭化后, 将温度调至500~550 °C灼烧灰化, 直至残灰成白色或浅灰色, 冷却后, 加入2.0 mL浓硝酸溶液, 溶解(使Fe以Fe(III)离子形式存在), 蒸干, 再加适量蒸馏水, 搅匀后过滤, 滤液用水定容至1000 mL, 即得待测液。

1.3.3 RLS测定

在10 mL具塞比色管中, 准确加入适量的0.5585 mg/L Fe(III)标准溶液或样液、1.00 mL pH 6.2 Tris-盐酸缓冲溶液和1.50 mL 1.0×10^{-3} mol/L BCG溶液, 用超纯水稀释至10 mL, 摇匀, 5 min后在荧光分光光度计上以 $\lambda_{\text{ex}}=\lambda_{\text{em}}=220$ nm, 测定狭缝10 nm, 进行同步扫描, 得RLS光谱, 在最大RLS波长处测定体系的RLS强度(I_{RLS})和试剂空白的RLS强度(I_0), 计算 ΔI_{RLS} 。

2 结果与分析

2.1 RLS光谱



1. 0.055 8 mg/L Fe(III); 2. 1.5×10^{-4} mol/L BCG溶液; 3~8. 0.0、0.011 2、0.022 3、0.033 5、0.044 7、0.055 8 mg/L Fe(III) - 1.5×10^{-4} mol/L BCG溶液, pH 6.2。

图1 BCG与Fe(III)的RLS光谱

Fig.1 RLS spectra of Fe(III) and bromocresol green

从图1可知, Fe(III)和BCG自身的RLS光谱较弱(曲线1和曲线2), 单独的BCG溶液的最大散射波长位于304 nm处, 当在Fe(III)的酸性溶液中加入BCG溶液后, 结合物的RLS明显增强, 并产生具有3个散射峰的新RLS光谱(曲线8), 其最大RLS峰位于波长339 nm处, 红移波长35 nm, 次大散射峰位于波长452 nm处, 红移波长148 nm, 最小峰位于波长270 nm, 紫移波长34 nm, 波的移动说明确实生成了新物质, 但只有在波长339 nm处, Fe(III)在一定质量浓度范围内, 随着Fe(III)质量浓度的增加, I_{RLS} 呈线性增强(曲线3~8), 故波长为339 nm时, 可用于Fe(III)的定量测定。

2.2 反应条件的选择

2.2.1 pH值

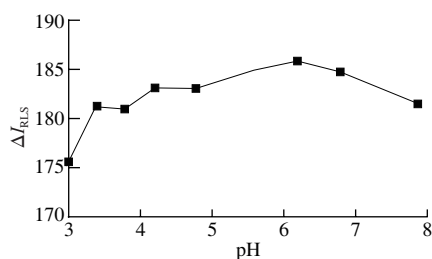


图2 pH值的影响

Fig.2 Effect of buffer pH on ΔI_{RLS}

在Fe(III)质量浓度为0.055 8 mg/L, BCG溶液浓度为 1.5×10^{-4} mol/L条件下考察不同pH值的Tris-盐酸缓冲溶液对体系 ΔI_{RLS} 强度的影响(图2)。结果表明, 当pH值在3.4~6.8范围内, 体系的 ΔI_{RLS} 较大, 实验用pH 6.2的Tris-盐酸缓冲溶液, 适宜用量为1.0 mL。

2.2.2 BCG溶液浓度

在Fe(III)质量浓度为0.055 8 mg/L, pH 6.2条件下

考察不同浓度的BCG溶液对体系 ΔI_{RLS} 的影响(图3)。结果表明:BCG溶液的浓度在 $1.2 \times 10^{-4} \sim 1.8 \times 10^{-4}$ mol/L时,体系的 ΔI_{RLS} 相对较大,灵敏度较高。实验用 1.0×10^{-3} mol/L BCG溶液1.5 mL。

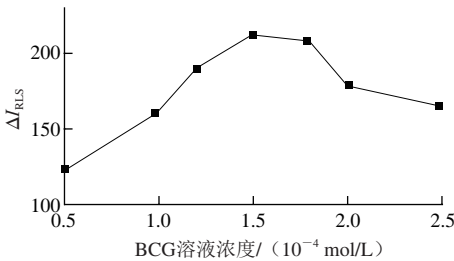


图3 BCG溶液浓度的影响

Fig.3 Effect of bromocresol green concentration on ΔI_{RLS}

2.2.3 试剂加入顺序

考察BCG溶液、Fe(III)溶液及Tris-盐酸溶液在不同加入顺序时对体系 ΔI_{RLS} 的影响。结果表明:各种不同加入顺序对体系的 ΔI_{RLS} 无影响,故以任何顺序加入试剂均可。

2.2.4 反应时间及稳定性

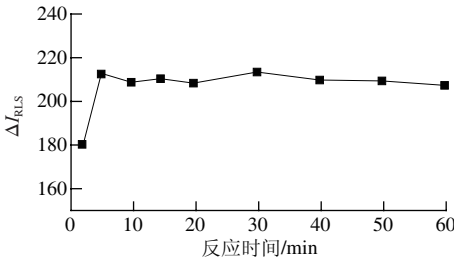


图4 反应时间的影响

Fig.4 Effect of reaction time on ΔI_{RLS}

考察不同反应时间对体系 ΔI_{RLS} 的影响(图4)。结果表明:室温条件下,体系在5 min内即可反应完全,反应产物的 ΔI_{RLS} 值至少可稳定1 h,故实验选在5 min后测定。

2.3 标准曲线

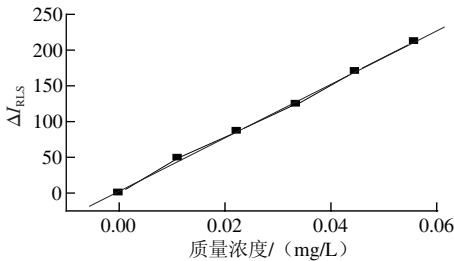


图5 标准曲线

Fig.5 Standard curves

在优化的实验条件下,测定了Fe(III)标准溶液在不同质量浓度时体系的 ΔI_{RLS} ,并以 ΔI_{RLS} 为纵坐标,Fe(III)质量浓度(ρ , mg/L)为横坐标作标准曲线

(图5),其一元线性回归方程为 $\Delta I_{\text{RLS}} = 2.514 + 3\,738\rho$,相关系数为0.999 4,线性范围为0.005~0.17 mg/L,方法的检出限为0.002 4 mg/L。

2.4 方法的选择性

表1 共存物质的影响

Table 1 Effect of coexisting substances

共存物质	相对误差/%	允许倍数	共存物质	相对误差/%	允许倍数
K^+	2.0	350	Ni^{2+}	0.40	50
Na^+	1.0	500	Cl^-	-0.2	180
Pb^{2+}	-0.4	180	S^{2-}	-0.36	180
NH_4^+	-0.1	180	SO_4^{2-}	-2.4	180
Ba^{2+}	-2.3	180	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-1.9	350
Ca^{2+}	-2.2	180	SO_3^{2-}	0.2	350
Cu^{2+}	1.0	180	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2.7	180
Sr^{2+}	-1.6	350	CO_3^{2-}	-2.0	180
Mg^{2+}	-0.48	350	NO_3^-	2.0	350
Mn^{2+}	4.3	180	S^{2-}	-0.36	180
Al^{3+}	4.8	50	SO_4^{2-}	-2.4	180

在优化条件下,考察一些常见物质对测定0.055 8 mg/L Fe(III)的RLS性能的影响,结果列于表1。糖类、氨基酸及常见阴、阳离子均不干扰测定,方法有较高的选择性。

2.5 样品分析

表2 样品分析结果及回收实验(n=6)

Table 2 Analytical results of samples and recovery tests (n=6)

样品	测得值/(mg/100 g) RLS法	测得值/(mg/100 g) 对照法	本底值/ (10^{-3} mg)	加标量/ (10^{-3} mg)	测得平均值/ (10^{-3} mg)	回收率/%	相对标准 偏差/%
1	15.6	15.4	0.780	0.335	1.12	101.5	1.0
2	9.05	9.10	0.452	0.335	0.785	99.4	0.8
3	6.28	6.15	0.314	0.335	0.648	99.7	1.3
4	6.65	6.48	0.332	0.447	0.777	99.6	1.2
5	5.04	5.13	0.504	0.447	0.953	100.4	1.0
6	4.55	4.59	0.455	0.447	0.900	99.6	1.0
7	7.26	7.53	0.363	0.447	0.808	99.6	0.8
8	7.48	7.55	0.374	0.558	0.935	100.5	1.1
9	8.07	8.12	0.404	0.558	0.961	99.8	1.0
10	8.15	8.20	0.408	0.558	0.971	100.9	1.2
11	7.55	7.46	0.378	0.447	0.832	101.6	1.2
12	9.58	9.52	0.479	0.223	0.699	98.7	1.1

取1.3.2节待测样液1.0 mL于10 mL比色管中,按1.3.3节方法加入其他试剂溶液,扫描RLS光谱,各平行测定6份,并与原子吸收法^[1]对照,同时作加标回收实验(n=6),结果见表2。本法的测定结果与原子吸收法基本一致,加标回收率为98.7%~101.6%,相对标准偏差为0.8%~1.3%。结果显示,该方法有较高的准确度和精密度。

3 结 论

用BCG作探针,采用RLS技术测定铁含量,方法简便、快速、灵敏,有较高的准确度、精密度和选择性,可用于市售系列奶粉中Fe的测定,不足之处为线性范围较窄。

参考文献:

- [1] 卫生部. GB/T 5009.90—2003 食品中铁、镁、锰的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [2] 林建原, 徐亚平, 徐金炜, 等. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定海产品中铜、铁、锌[J]. 食品科学, 2008, 29(3): 396-399.
- [3] 唐文华, 蒋天智, 谭甫成, 等. 原生态从江香禾糯中Fe、Cu含量的测定[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(1): 81-82.
- [4] 唐开红, 马艳君. 微波消解-火焰原子吸收法测定黑色食品中微量元素[J]. 中国卫生工程学, 2012, 11(6): 507-509.
- [5] 潘建芳. 火焰原子吸收光谱法测定奶类食品中铜锌铁锰[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(3): 209-210.
- [6] 邱棋伟, 张海霞. 原子吸收光谱法测定婴幼儿配方食品和乳粉中钙、铁、锌[J]. 医学动物防制, 2008, 24(5): 339-340.
- [7] WANG Zhihua, CAI Min, WANG Shujun. Determination of iron in layered crystal sodium disilicate and sodium silicate by flame atomic absorption spectrometry with boric acid as a matrix modifier[J]. Chinese Chemical Letters, 2006, 17(6): 809-812.
- [8] QIAN Shahua, HUANG Ganquan, XUE Aifang, et al. Determination of trace iron in high purity sodium fluoride by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2000, 5(1): 106-108.
- [9] REN Yulan, ZHENG Wei, YING Zhiwei, et al. Determination of Fe, Ca, Mn, Cr, Ni and Cu in *Allium macrostemon* by AAS[J]. Medicinal Plant, 2012, 3(10): 87-88; 91.
- [10] CUI Xiaoli, WANG Yijun, SHE Xilin. Determination of Ca, K, Mg and Fe in four fish species by FAAS[J]. Journal of Ocean University of China, 2010, 9(3): 235-238.
- [11] PENG Yuanzhen, YUAN Dongxing, HUANG Yongming, et al. Membrane preconcentration of iron in seawater samples and on-site determination in spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2012, 30(2): 315-320.
- [12] JI Hongwei, XU Jian, XIN Huizhen, et al. A kinetic spectrophotometric method for the determination of iron (III) in water samples[J]. Journal of Ocean University of China, 2008, 7(2): 161-165.
- [13] SAJID H G, JIN Qinhan. Simple, selective, and sensitive spectrophotometric method for determination of trace amounts of nickel (II), copper (II), cobalt (II), and iron (III) with a novel reagent 2-pyridine carboxaldehyde isonicotinyl hydrazone[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2008, 24(2): 143-147.
- [14] 吴兰菊, 陈建荣, 吴小华, 等. 1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚-OP体系吸光度法测定食品中铁的含量[J]. 浙江师范大学学报: 自然科学版, 2007, 30(3): 319-321.
- [15] 魏新军, 魏倩倩, 南海娟, 等. 过氧化氢-溴甲酚紫催化光度法测定微量铁[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 490-492.
- [16] 刘飞, 周焕英, 刘忠文, 等. 功能食品中铁含量现场快速检测方法的建立[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(1): 102-105.
- [17] 李富兰, 颜杰, 郭金全, 等. 味精中微量铁的测定[J]. 中国调味品, 2010, 35(8): 99-101.
- [18] 李卫华, 古玲, 关翠林, 等. 催化动力学光度法测定食品中铁的研究进展[J]. 山西大同大学学报: 自然科学版, 2012, 28(5): 35-38.
- [19] 涂建平. 胶束增溶光度法测定味精中微量铁[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 155-158.
- [20] 于京华, 李波, 葛慎光, 等. 新型若丹宁试剂应用于催化荧光法测定痕量铁的研究[J]. 分析化学, 2008, 36(6): 866.
- [21] 马红燕, 孙雪花, 田锐, 等. 基于酪氨酸荧光猝灭的荧光光度法测定水样和奶粉中痕量铁[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(5): 575-577.
- [22] 谢成根, 牛春敏, 容涛, 等. 流动注射化学发光增强法测定奶粉中铁[J]. 食品科学, 2005, 26(5): 208-210.
- [23] DANIELE M, ANTONELLA P, CARLO D. An analytical method for Fe(II) and Fe(III) determination in pharmaceutical grade iron sucrose complex and sodium ferric gluconate complex[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2012, 2(6): 450-453.
- [24] 王月荣, 倪永年. 微分脉冲溶出伏安法同时测定食品中的锌铁锰[J]. 南昌大学学报: 理科版, 2003, 27(2): 148-152.
- [25] 邓泽英, 应月青. 应用电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中的钙铁锌[J]. 粮油食品科技, 2011, 19(3): 49-51.