

氧化变色酸2B光度法测定料酒中的微量锰

沙 鸥^{1,2}, 陈 丽², 马卫兴^{1,2}

(1. 淮海工学院化学工程学院, 江苏 连云港 222005;

2. 江苏省海洋资源开发研究院分析测试中心, 江苏 连云港 222001)

摘 要: 建立测定料酒中微量锰的氧化变色酸2B光度法。用铋酸钠将酒中的低价锰离子全部氧化为Mn(VII), 在硫酸介质中, 室温条件下变色酸2B能被Mn(VII)氧化而褪色, 在515nm波长处褪色明显, 在该波长处体系吸光度的减少值与溶液中Mn(VII)的质量浓度成正比, Mn(VII)离子质量浓度在0.05~5.0μg/mL范围内符合朗伯比尔定律, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{515\text{nm}}=2.05 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。将该法用于市售白酒、料酒中锰的测定, 结果与电感耦合等离子原子发射光谱法的测定结果一致, 加标回收率在98.5%~101.9%之间。

关键词: 锰; 光度法; 变色酸2B; 料酒

Spectrophotometric Determination of Manganese in Cooking Wine Samples by Oxidation of Chromotrope 2B

SHA Ou^{1,2}, CHEN Li², MA Wei-xing^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China;

2. Analysis and Test Center, Jiangsu Marine Resources Development Research Institute, Lianyungang 222001, China)

Abstract: A new spectrophotometric method for determining manganese in cooking wine was established by oxidation of chromotrope 2B. In the presence of sodium bismuthate, all low-valent Mn ions in samples were oxidized to form to Mn(VII), which oxidized chromotrope 2B at room temperature in sulfuric acid medium resulting in fading. The most considerable reduction in the absorbance at 515 nm was observed, which was directly proportional to Mn(VII) concentration. The absorbance obeyed Beer's law in the Mn(VII) concentration range of 0.05 to 5.0 μg/mL with an apparent molar absorption coefficient of $2.05 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. The recovery of the developed method for spiked samples of commercial liquor and cooking wine ranged between 98.5% and 101.9%, and the results obtained were consistent with those reported with ICP-AES.

Key words: manganese; spectrophotometry; chromotrope 2B; wine

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)12-0156-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201312033

料酒用来对烹饪的食物(尤其是肉类)进行去腥、增香。我国是酒生产大国, 酒不仅作为饮品, 而且在饮食中作为调味料使用, 从理论上来说, 啤酒、白酒、黄酒、葡萄酒、威士忌都可用作料酒, 但中国家庭大多数习惯使用白酒、黄酒或市售的调味料酒作为厨房用酒。而在酒的生产过程中, 会因为生产工艺或者原料来源或多或少带入锰元素, 尽管锰是人体正常代谢必需的微量元素, 但过量的锰进入机体可引起中毒。锰的慢性中毒会导致头晕, 记忆力减退, 嗜睡、口内有金属味和精神萎靡等症状。因此在中国国家卫生标准中, 以Mn计, 要求酒含量不得超过2mg/L^[1-2]。因此民众能否食用合格料酒, 取决于对酒的严格而科学的检测, 特别是对酒中锰含量的测定。

锰的测定方法主要有滴定分析法^[3]、分光光度法^[4-7]、

原子吸收法^[8-12]、电化学法^[13-15]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[16-18]等。其中ICP-AES是国家标准方法^[13], 但该方法所用的仪器昂贵, 难以普及, 而原子吸收光度法也存在仪器昂贵, 小厂难以普及等诸多因素, 电化学法中电极处理过程繁琐, 机体干扰大。而分光光度法因其具有仪器简单、操作简便、测定快速、准确度和精密度好等优点而被广泛采用。

本实验在酸性条件下, 利用铋酸钠的强氧化能力将样品中的各种形态的低价锰全部转化为Mn(VII), 再利用强酸性条件下Mn(VII)的氧化性, 将试剂变色酸2B氧化, 氧化前后溶液吸光度的变化值和Mn(VII)的质量浓度呈正比, 据此建立测定酒中微量锰的分光光度法。

收稿日期: 2012-07-04

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21101069); 淮海工学院2011年自然科学类校内课题(Z2011020);

2012江苏省海洋资源开发研究院科技开放基金项目(JSIMR201202); 2012年连云港市科技项目(SH1209)

作者简介: 沙鸥(1979—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为食品分析与环境分析。E-mail: 7993259@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

白酒、料酒 市售。

变色酸2B 阿拉丁试剂有限公司；硫酸锰、盐酸、钼酸钠、硝酸、硫酸 国药集团化学试剂有限公司。

Mn(VII)标准溶液：准确称取高锰酸钾固体0.6644g于1L的烧杯中，加入500mL蒸馏水，使之溶解，再置于电炉上加热至沸腾，然后再保持微沸1h。冷却后静置于暗处。静置7d后，用玻璃沙芯漏斗过滤，草酸钠为基准物对其进行浓度标定，平行6次，Mn(VII)浓度为0.009987mol/L。临用时稀释为10 μ g/mL MnO $_4^-$ 标准工作溶液；**变色酸2B溶液：**5 $\times 10^{-4}$ mol/L，**H₂SO₄溶液：**1.0mol/L；所用试剂均为分析纯；实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器与设备

2550双光束紫外-可见分光光度计 日本岛津公司；pHS-25型pH计 上海精科雷磁公司；2K-82B型真空干燥箱 上海宜川仪表厂；CAP6300电感耦合等离子原子发射光谱仪 美国热电公司。

1.3 方法

1.3.1 样品的预处理方法及回收率实验

准确移取酒样100.0mL于250mL锥形瓶内，在电加热板上蒸发至干，再加入5mL 10%硝酸消化至干，取下冷却后，向该三角瓶内加入2.0mL 1.0mol/L硫酸溶液、0.050g钼酸钠固体及20mL蒸馏水，于80℃水浴中磁力搅拌20min，冷却后用5号玻璃砂芯漏斗过滤，将滤液转移至50mL容量瓶中，蒸馏水稀释至刻度，作为待测溶液。每份酒样平行配制6份，进行精密度实验。

另取相同酒样，每份中加入5mL 10 μ g/mL MnO $_4^-$ 标准液，平行配制6份，其余操作步骤同上，测定样品中锰含量，进行回收率测定。

1.3.2 测定方法

准确移取适量锰(VII)标准工作溶液于10mL比色管中，依次加入0.50mL 1.0mol/L的硫酸溶液、1.20mL 5 $\times 10^{-4}$ mol/L变色酸2B溶液，用蒸馏水稀释至刻度并摇匀，同时配制不含锰(VII)的试剂空白，以水为参比进行波长扫描，分别测定515nm波长处试剂空白溶液的吸光度 A_0 和待测溶液的吸光度 A ，并计算 $\Delta A = A_0 - A$ 。

1.3.3 ICP-AES法测定酒中锰含量

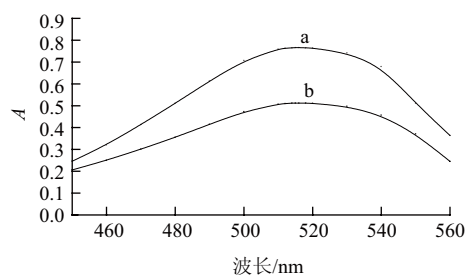
按GB/T 23545—2009《白酒中锰的测定：电感耦合等离子体原子发射光谱法》^[19]法，取100mL白酒样品于250mL锥形瓶中，在水浴中蒸至近干，加入20mL硝酸与高氯酸混合酸在电热板上消化，当棕色气体消失并冒浓白烟时，取下冷却，补加2mL硝酸继续消化，再冒白烟为止，这时溶液变清，用水定容至25mL，摇匀，待测，

同时做试剂空白，同时配制相应的锰标准曲线，用ICP-AES测定酒中锰离子含量。

2 结果与分析

2.1 吸收曲线

按测定方法配制溶液，在450~560nm波长范围内，以水为参比，分别对Mn(VII)与Mn(VII)+变色酸2B体系进行光谱扫描，结果如图1所示。由图1可见，和试剂空白溶液相比，加入Mn(VII)溶液后待测溶液产生明显的褪色，在515nm波长处褪色效果最明显，且吸光度的减少与Mn的质量浓度呈正比，因此，实验选择测定波长为515nm。



a. 变色酸2B(以水为参比); b. Mn(VII)+变色酸2B(以水为参比)。

图1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of chromotrope 2B in the presence or absence of Mn(VII)

2.2 酸度影响

由于样品处理过程中加入硝酸对样品进行消化处理，因此样品中含有硝酸根离子，由于硝酸的氧化性和盐酸的诱导作用，会使测定产生误差，因此不能选择盐酸来作为酸性介质。故本体系选择硫酸溶液作为反应介质。且Mn(VII)的氧化能力的强弱以及氧化产物与体系的酸度有很大的关系。氢离子浓度越高，Mn(VII)的氧化能力越强。考察硫酸对体系吸光度的影响，结果表明，当加入的硫酸溶液用量在0.10~1.5mL后，体系的吸光度较大且稳定，因此选择H₂SO₄溶液用量为0.50mL。

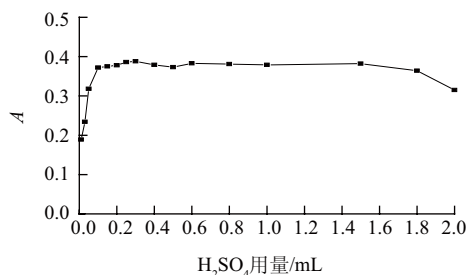


图2 H₂SO₄用量影响

Fig.2 Effect of H₂SO₄ amount on the absorbance at 515 nm

2.3 变色酸2B用量影响

固定 H_2SO_4 溶液的用量0.50mL, 改变变色酸2B溶液的加入体积, 考察变色酸2B用量对体系的吸光度的影响, 结果如图3所示。结果表明, 当变色酸2B用量小于0.80mL时, 吸光度随着变色酸2B溶液体积增加而增大, 说明反应不完全。变色酸2B用量在0.80~2.00mL范围内时, 体系吸光度较大且稳定, 反应完全, 因此选择变色酸2B用量为1.20mL。

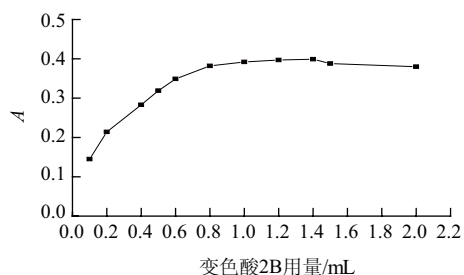


图3 变色酸2B用量影响

Fig.3 Effect of chromotrope 2B amount on the absorbance at 515 nm

2.4 显色反应选择

固定硫酸用量为0.50mL, 变色酸2B溶液的用量为1.20mL, 仅改变体系反应时间, 考察反应体系的稳定性。实验结果如图4所示。该褪色反应在室温条件下即可进行, 且反应速率很快, 配完后立即测量吸光度, 络合物的吸光度在2min中内即可达到最大值, 并且在50min内是稳定的。所以实验选取配完静置5min后立即进行测量。

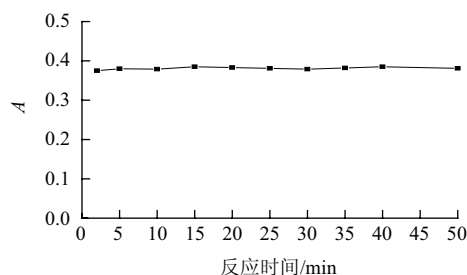


图4 反应时间影响

Fig.4 Effect of reaction time on the absorbance at 515 nm

2.5 共存离子的影响

对于测定 $2.0\mu\text{g/mL}$ 的 Mn(VII) , 按实验方法, 加入干扰离子和不加干扰离子测定的相对误差小于 $\pm 5\%$ 时, 1000 倍的 Na^+ 、 Bi^{3+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} ; 300 倍的 Cl^- 、 NO_3^- 、 Zn^{2+} ; 300 倍的 Al^{3+} ; 50 倍的 Ni^{2+} ; 30 倍的 Ag^+ ; $\text{Fe}^{2+}(25)$, $2.0\text{mL } 10\text{g/L}$ 酒石酸溶液存在条件下, 200 倍的 Fe^{3+} 不干扰测定。

2.6 工作曲线与检出限

准确移取 0.05 、 0.10 、 0.30 、 0.60 、 1.00 、 1.50 、

2.00 、 2.50 、 3.00 、 3.50 、 4.00 、 4.50mL 含 Mn(VII) $10\mu\text{g/mL}$ 标准溶液于一系列 10mL 的比色管中, 按实验方法, 依次加入 0.50mol/L 1.00mL 硫酸, $5 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 变色酸2B溶液 1.20mL , 以试剂空白为参比, 在 515nm 波长处测定吸光度, 结果表明, Mn(VII) 的质量浓度在 $0.05 \sim 5.0\mu\text{g/mL}$ 范围内与吸光度 A 有良好的线性关系, 线性回归方程为 $A=0.172c+0.0165$, 相关系数 $r=0.9994$, 缔合物的摩尔吸光系数 $\epsilon=2.05 \times 10^4\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 仪器检出限(三倍的空白值标准偏差)为 $0.018\mu\text{g/mL}$ 。

2.7 样品分析

将市场购买的几种酒按1.3.1节样品处理方法进行操作, 将酒中的低价态的锰氧化为 Mn(VII) 后, 准确移取适量处理好的样品溶液, 按照工作曲线的测定方法测定样品溶液的吸光度, 最后按照工作曲线的回归方程计算样品中锰的质量浓度, 将测定结果与ICP-AES法进行比较, 同时进行加标回收实验, 结果如表1、2所示, 6次测定相对标准偏差小于 1% , 加标回收率在 $98.5\% \sim 101.9\%$ 之间, 测定结果表明所测定的几种酒中, 锰的质量浓度均小于 2mg/L , 符合国家标准。

表1 精密度实验
Table 1 Results of precision experiments

样品	测定值/(mg/L)						平均值/(mg/L)	RSD/%
白酒1	0.686	0.683	0.692	0.687	0.690	0.685	0.687	0.33
白酒2	0.784	0.780	0.788	0.782	0.783	0.785	0.784	0.28

表2 样品测定结果及回收率实验($n=6$)
Table 2 Analytical results and recovery rates for commercial liquor and cooking wine ($n=6$)

样品	样品中锰含量/(mg/L)		加入量/(mg/L)	测定总量/(mg/L)	回收率/%
	本法	ICP-AES			
白酒1	0.687	0.671	1.00	1.674	98.7
白酒2	1.132	1.145	1.00	2.148	101.6
白酒3	0.976	0.985	1.00	1.965	98.9
料酒1	0.876	0.884	1.00	1.895	101.9
料酒2	0.213	0.224	1.00	1.203	99.0
料酒3	0.368	0.354	1.00	1.353	98.5

3 结论

本实验利用锰(VII)的氧化性, 采用分光光度法对微量锰进行测定。将本方法用于白酒、料酒等酒中微量锰的测定, 并与ICP-AES^[13]的测定结果相比较, 结果满意。方法采用了操作简便、仪器常见的分光光度计和普通易得的分析试剂变色酸2B, 具有较好的应用价值, 且与文献已报道的光度法^[3,5]相比, 测定灵敏度要高。

参考文献:

- [1] 吴茂江. 锰与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(6): 69-70.
- [2] 苏斌, 李青仁, 李春梅, 等. 微量元素锰与人体健康[J]. 世界元素医

- 学, 2008, 15(4): 17-20.
- [3] 王建国, 王瑞斌. 高锰酸钾滴定法快速测定蔬菜中抗坏血酸含量[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 471-473.
- [4] 刘英红, 李艳辉, 衡李娟. 氧化钙黄绿素光度法测定酒中的微量锰[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 180-182.
- [5] 刘洪, 段友构. 紫苏叶中痕量锰的催化动力学光度法测定[J]. 食品科学, 2004, 25(4): 134-136.
- [6] 郭宏杰, 张军儒, 郭永明. 甲醛脲分光光度法测定酒中锰方法的探讨[J]. 集宁师专学报, 2009, 31(4): 43-45.
- [7] 杨秀利, 曹艳萍. 滤膜溶解分光光度法测定粮食中微量锰[J]. 食品科学, 2002, 23(5): 111-113.
- [8] 陈尚龙, 刘全德, 李超, 等. 微乳液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定食用油中的锰[J]. 食品科学, 2011, 32(18): 278-281.
- [9] 张静, 耿振新, 吴建军. 酒中铅锰的同时萃取-原子吸收光谱法测定[J]. 河南预防医学杂志, 2010, 21(6): 424-424.
- [10] 王新平, 孔德颖. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定水菖蒲中的铜、锌、锰、镍[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 444-445.
- [11] 朱建丰, 陈军, 缪英. 原子吸收法测定白酒中铅和锰的方法改进[J]. 福建分析测试, 2011, 20(3): 18-21.
- [12] 杨春梅. 火焰原子吸收光度法测定白酒中锰含量的检测研究[J]. 计量与测试技术, 2011, 38(12): 6; 8.
- [13] CRAIG E B, JAANUS K, RYAN R M, et al. Manganese detection in marine sediments: anodic vs. cathodic stripping voltammetry[J]. Talanta, 2005, 65(2): 423-429.
- [14] 杜芳艳, 邓保炜, 张亚, 等. 锰(II)-OP-5-Br-PADAP极谱络合吸附波研究[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 295-299.
- [15] 李巧云, 陈爱英, 居红芳, 等. 单扫描示波极谱法连续测定榛蘑中的铁、锌、锰[J]. 食品科学, 2004, 25(8): 149-152.
- [16] 解楠, 葛宇, 徐红斌, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定香辛料中铅砷镉铬铜锰锌和镍[J]. 食品科学, 2011, 32(2): 195-197.
- [17] 阳文琼, 邓振平. 微波消解-ICP-AES法测定代用茶桂花产品中的铁锌铜锰[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 228-230.
- [18] 杨永利, 杜鹏飞, 吴卫宇, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定白酒中锰含量[J]. 酿酒科技, 2011(11): 117-119.
- [19] GB/T 23545—2009 白酒中锰的测定: 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.