

核固红光度法测定乳制品中微量铬

刘英红¹, 马卫兴¹, 斯琴高娃^{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, 江苏 连云港 222005)

摘要: 建立核固红光度法测定乳制品中微量铬的新方法。在盐酸介质中, 铬(VI)能够氧化核固红而使溶液褪色, 且褪色程度与铬(VI)的质量浓度在一定范围内呈线性关系, 据此可以测定铬(VI), 若将铬(III)在NaOH溶液中以H₂O₂氧化成铬(VI), 即可测定总铬, 实现铬(VI)与铬(III)的同时测定。在最大吸收波长560nm处, Cr(VI)的质量浓度在0.2~1.6 μg/mL范围内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数为 $2.2 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。方法用于几种乳制品中Cr(III)和Cr(VI)的同时测定, 结果与二苯碳酰二肼光度法测定结果一致。

关键词: 核固红; 铬(III); 铬(VI); 分光光度法; 乳制品

Spectrophotometric Determination of Trace Chromium in Dairy Products Using Nuclear Fast Red

LIU Ying-hong¹, MA Wei-xing¹, Siqingaowa^{1,2}

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

2. Jiangsu Marine Resource Development Research Institute, Lianyungang 222005, China)

Abstract: A new spectrophotometric method for the simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI) in dairy products was proposed. This method was based on the oxidative decoloration of nuclear fast red by chromium (VI) in hydrochloric acid solution, which is linearly related to chromium (VI) concentration in a certain range. The oxidation of chromium (III) to chromium (VI) by hydrogen peroxide in sodium hydroxide solution allows the determination of total chromium and the consequent calculation of chromium (III). The wavelength of maximum absorbance was 560 nm with an apparent molar absorption coefficient of $2.2 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. The absorbance obeyed Beer-Lambert law over the range of 0.2–1.6 μg/mL for chromium (VI). The proposed method was applied to determine chromium (III) and chromium (VI) in several kinds of dairy products and the results were in good agreement with those determined by 1,5-diphenylcarbazide spectrophotometry.

Key words: nuclear fast red; chromium (III); chromium (VI); spectrophotometry; dairy products

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)24-0283-03

铬是广泛存在于自然界的一种元素, 在自然界中主要以三价铬(III)和六价铬(VI)两种形式存在。三价铬参与人体内糖与脂肪的代谢, 是人体必需的微量元素。如食物不能提供足够的铬, 人体会出现铬缺乏症, 影响糖类及脂类代谢^[1]。而铬(VI)则是一种有毒物质, 能使人体血液中某些蛋白质沉淀, 引起贫血、肾炎、神经炎等疾病, 严重的六价铬中毒还会致人死亡^[2]。美国环境保护局(EPA)将六价铬确定为17种高度危险的毒性物质之一。因此对铬的测定具有非常重要的意义。目前测定铬的方法主要有原子吸收光谱法^[3-5]、电化学分析法^[6-8]、分光光度法^[9-12]、化学发光法^[13-15]和荧光光谱法^[16-17]等, 其中分光光度法以其灵敏度高、成本低廉、操作简单、易于推广使用而成为目前检测铬最常用的分析法, 具有较强的实

用价值^[18]。本研究利用铬(VI)与核固红的氧化还原反应, 采用分光光度法测定核固红被氧化前后的吸光度变化对铬的含量进行测定。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

纯牛奶及奶粉样品 市售。

核固红、重铬酸钾、氯化铬 国药集团化学试剂有限公司; 盐酸、硝酸、氢氧化钠、过氧化氢 天津市化学试剂有限公司; 所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

Cr(III)标准溶液: 1mg/mL, 称取0.3052g氯化铬, 用

收稿日期: 2011-10-16

基金项目: 淮海工学院自然科学研究项目(2010150014; 2010150018); 江苏省海洋资源开发研究院科技开放基金项目(SIMR10E07)

作者简介: 刘英红(1978—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为分析化学。E-mail: liuyh9506@163.com

水溶解并定容至100mL容量瓶中,使用时稀释为10 μ g/mL的标准工作溶液;Cr(VI)标准溶液:1mg/mL,称取0.5667g重铬酸钾,用水溶解并定容至100mL容量瓶中,使用时稀释为10 μ g/mL的标准工作溶液;核固红溶液(0.5g/L):称取0.2503g的核固红固体,用水溶解并定容至250mL容量瓶中;6mol/L盐酸溶液。

1.2 仪器与设备

WFZ UV-2000型紫外-可见分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 Cr(VI)的测定

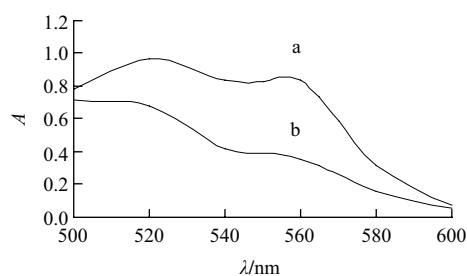
准确移取适量样品溶液于10mL具塞比色管中,依次加入1.0mL 6mol/L盐酸溶液和1.5mL 0.5g/L核固红溶液,用水定容至10mL,摇匀,室温下反应5min。同时制备不加Cr(VI)标准工作溶液的试剂空白溶液。在分光光度计上,以试剂空白溶液为参比,测定560nm处的吸光度,根据工作曲线的回归方程计算Cr(VI)的浓度。

1.3.2 Cr(III)的测定

取样品适量溶液于10mL比色管中,加入1mL 0.1mol/L氢氧化钠溶液和1mL 30%过氧化氢(H₂O₂)溶液,将Cr(III)充分氧化成Cr(VI),于沸水浴中加热5min,分解剩余的H₂O₂,冷却后,按Cr(VI)的测定方法测定Cr(总)的浓度,然后根据Cr(总)与Cr(VI)的差值计算Cr(III)的浓度。

2 结果与分析

2.1 吸收曲线



a.核固红,以水作参比;b.核固红+Cr(VI),以水作参比。

图1 吸收曲线

Fig.1 Absorption curves of nuclear fast red and its complex with chromium

在500~600nm波长范围内,分别测定核固红的酸性溶液在有Cr(VI)和无Cr(VI)条件下的吸收光谱,结果如图1所示。可以看出,Cr(VI)能够氧化核固红而使其溶液明显褪色,在波长560nm处吸光度变化值最大,所以本实验选择560nm作为测定波长。

2.2 酸度的影响

分别考察同浓度(6mol/L)的硫酸、盐酸、硝酸、磷酸以及硫磷混酸作为介质对体系吸光度的影响,结果表

明,在盐酸介质中,吸光度最大且稳定。结果如图2所示,当盐酸用量在0.5~1.0mL范围内体系灵敏度最高,选定盐酸用量为1.0mL进行后续实验。

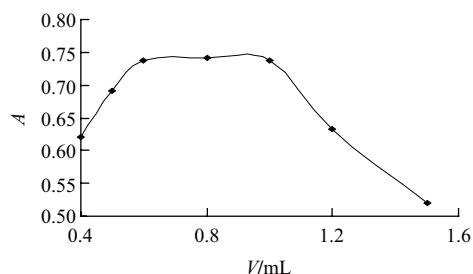


图2 盐酸用量的影响

Fig.2 Effect of HCl dosage on absorbance

2.3 核固红用量的影响

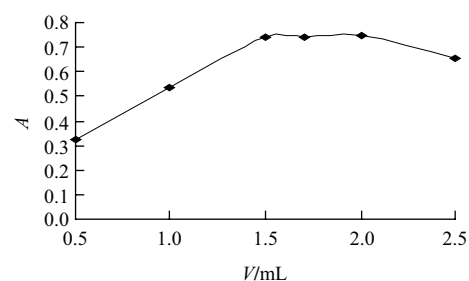


图3 核固红用量的影响

Fig.3 Effect of nuclear fast red dosage on absorbance

由图3可见,核固红用量在0.5~1.5mL范围内,吸光度随着用量的增加而增大,在1.5~2.0mL范围内,吸光度最大且稳定,当用量继续增加时,体系吸光度反而下降,可能是由于核固红分子在浓度较大时发生离子缔合等副反应。本实验选定核固红的用量为1.5mL。

2.4 反应温度和反应时间的影响

在不同温度的水浴中加热5min,冷却后测定体系的吸光度,考察反应温度的影响。结果表明,反应在室温下即可进行,且反应温度对吸光度影响不大。室温下反应5min后体系的吸光度达到最大值,且至少在5h内保持稳定,本实验选择室温下反应5min后测定。

2.5 工作曲线和检出限

准确移取0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6mL Cr(VI)标准工作溶液于一系列10mL比色管中,按照实验方法配制标准溶液,以试剂空白为参比,测定各标准溶液在560nm处的吸光度,绘制标准曲线,结果如图4所示。结果表明,在10mL溶液中,Cr(VI)质量浓度在0.2~1.6 μ g/mL范围内符合比尔定律,工作曲线的回归方程为: $A=0.4265C/(\mu\text{g/mL})-0.0449$,相关系数 r 为0.9990,表观摩尔吸光系数 ϵ 为 $2.2 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。对试剂空白进行11次平行测定,利用 $3S/K$ (S 为对试剂空白进行11次测定的标准偏差, K 为标准曲线的斜率)求得方法的

检出限为0.011 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.6 共存离子的影响

在实验条件下测定1 $\mu\text{g/mL}$ 的铬,当测定的相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时,以下物质不干扰测定(以倍数计): K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- (1000); Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} (500); Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} (100); Mn^{2+} 、 Co^{2+} (50); Fe^{3+} 、 BrO_3^- (5); IO_3^- (1); MnO_4^- (0.5),加入2mL 0.02mol/L的EDTA溶液, Fe^{3+} 的允许量可以提高到100倍。部分强氧化剂(如 IO_3^- 和 MnO_4^- 等)和能与Cr(VI)反应的还原剂(如I $^-$ 、抗坏血酸等)对测定有干扰。但在本实验所选的样品处理条件下,这类干扰均可消除或样品中不含这类物质。

2.7 样品分析

准确称取200g液态袋装纯牛奶于300mL坩埚中,加入10.0mL浓硝酸(或准确称取5.000g干燥后的奶粉样品于坩埚中),在小火上加热炭化后,移入马弗炉中,在700 $^{\circ}\text{C}$ 恒温4h,直至无碳粒为止。取出坩埚,放冷后加5mL的6mol/L盐酸在微火上加热至灰分完全溶解,调节pH值至7左右,转移至50mL容量瓶中用水定容,作为样品溶液。准确移取1mL样品溶液于比色管中,按实验方法分别测定样品中Cr(VI)与Cr(III)的质量浓度,并进行加标回收实验,结果见表1。采用本方法未检出样品中含有Cr(VI),说明样品中不存在Cr(VI)或其浓度低于方法的最检出限。

表1 样品分析结果($n=7$)

Fig.1 Results of determination of chromium in milk and milk powder by spectrophotometry ($n=7$)

样品	分析项目	本法		标准方法		本法回收实验		
		测定值($\mu\text{g/g}$)	RSD/%	测定值($\mu\text{g/g}$)	RSD/%	加入量($\mu\text{g/g}$)	测得量($\mu\text{g/g}$)	回收率/%
牛奶1	Cr(VI)	—	—	—	—	0.25	0.25	100.0
	Cr(III)	0.53	3.1	0.52	2.9	0.50	0.48	96.0
牛奶2	Cr(VI)	—	—	—	—	0.25	0.26	104.0
	Cr(III)	0.49	2.7	0.47	2.3	0.50	0.52	104.0
奶粉1	Cr(VI)	—	—	—	—	0.25	0.25	100.0
	Cr(III)	25.30	1.5	24.35	1.5	0.75	0.76	101.3
奶粉2	Cr(VI)	—	—	—	—	0.25	0.24	96.0
	Cr(III)	21.45	2.2	21.76	3.0	0.75	0.74	98.7

注:采用的标准方法为原子吸收分光光度法。

3 结论

本研究利用铬(VI)对有机试剂核固红的氧化,通过分光光度法实现了对铬(III)和铬(VI)的同时测定。采用实验方法对市售牛奶和奶粉中的微量铬进行测定,并将测定结果与原子吸收分光光度法进行了比较。结果表明方法

简单、快速,测定结果可靠,具有较好的准确度和精密性。另外,由于采用的仪器简单,试剂易得,故方法比较容易推广。

参考文献:

- [1] 栾广忠,李宏军,张宗岩. 铬: 人体重要的保健微量元素[J]. 中国乳品工业, 1999, 27(6): 41-42.
- [2] 梁奇峰. 铬与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2006, 13(2): 67-69.
- [3] 肖亚兵, 吴延晖, 张曼, 等. 石墨炉原子吸收法直接测定鸡蛋中的六价铬[J]. 分析测试学报, 2007, 26(2): 235-238.
- [4] DURAN A, TUZEN M, SOYLAK M. Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in geological and water samples by ytterbium(III) hydroxide coprecipitation system and atomic absorption spectrometry[J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49(7): 1633-1637.
- [5] MANDIWANA K L, PANICHEV N, PANICHEVA S. Determination of chromium (VI) in black, green and herbal teas[J]. Food Chemistry, 2011, 129(4): 1839-1844.
- [6] MANOVA A, HUMENIKOVA S, STRELEC M. Determination of chromium(VI) and total chromium in water by in-electrode coulometric titration in a porous glassy carbon electrode[J]. Microchimica Acta, 2007, 159(1): 41-47.
- [7] 严规有, 高桂兰, 夏姣云, 等. 生物样品中痕量铬的直接快速极谱测定[J]. 分析化学, 2004, 32(1): 128.
- [8] JORGE A E O, ROCHAB M M, FONSECAB I T E, et al. Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode[J]. Talanta, 2010, 81(2): 556-564.
- [9] 郭金全. 5-溴-PADAP分光光度法测定水质中的铬(VI)含量[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(10): 102-104.
- [10] 王蓉, 袁东, 付大友, 等. 牛奶中铬含量分析[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 681-683.
- [11] KUMAR K G, MUTHUSELVI R. Spectrophotometric determination of chromium(III) with 2-hydroxybenzaldehydineglycine[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2006, 61(1): 28-31.
- [12] PRACHI P, AJAI K P, VINAY K G. An improved colorimetric determination of micro amounts of chromium (VI) and chromium (III) using *p*-aminoacetophenone and phloroglucinol in different samples[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2010, 65(6): 582-587.
- [13] 吕九如, 张新荣, 张八合, 等. 水中铬(VI)和铬(III)在线化学发光测定法[J]. 高等学校化学学报, 1993, 14(6): 71-77.
- [14] 韩鹤友, 何洁柯, 罗庆尧, 等. 流动注射-化学发光法同时测定痕量Cr(VI)/Cr(III)[J]. 湖北三峡学报, 1998, 20(1): 72-74.
- [15] HOSSEINI M S, BELADOR F. Cr(III)/Cr(VI) speciation determination of chromium in water samples by luminescence quenching of quercetin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(3): 1062-1067.
- [16] 徐基贵, 张俊俊, 陈志兵, 等. CdTe量子点荧光猝灭法测定痕量铬(III) [J]. 分析实验室, 2011, 30(1): 26-28.
- [17] EL-SHAHAWIA M S, AL-SAIDI H M, BASHAMMAKH A S, et al. Spectrofluorometric determination and chemical speciation of trace concentrations of chromium (III & VI) species in water using the ion pairing reagent tetraphenyl-phosphonium bromide[J]. Talanta, 2011, 84(1): 175-179.
- [18] 何家洪, 高志强, 蒋欢, 等. 分光光度法测定铬(VI)的研究进展[J]. 冶金分析, 2008, 28(8): 52-59.