

微波消解 - 双指示剂双波长催化分光光度法 测定食品中的铬

侯法菊¹, 苗延虹², 陈玉静¹, 徐 慧¹

(1. 鲁东大学化学与材料科学学院, 山东 烟台 264025; 2. 山东农业大学化学与材料科学学院, 山东 泰安 271000)

摘 要: 利用稀 H_2SO_4 介质中, 痕量铬(VI)对氯酸钾氧化甲基绿和结晶紫褪色的反应有较强催化作用的原理, 通过测量 550nm 和 620nm 波长处非催化体系和催化体系吸光度的变化, 计算 ΔA 值, 建立双指示剂双波长动力学光度分析法测定食品中铬的方法。结果表明: 方法检出限为 $0.003 \mu\text{g/mL}$, 回收率在 98.3%~102.0% 之间, 相对标准偏差小于 2.7%, 线性范围为 $0.045 \sim 0.200 \mu\text{g/mL}$, 方法简便快速。

关键词: 双波长分光光度法; 铬; 食品

Microwave Digestion Coupled with Dual-Wavelength Dual-Indicator Catalytic Kinetic Spectrophotometry for Determination of Chromium in Food

HOU Fa-ju¹, MIAO Yan-hong², CHEN Yu-jing¹, XU Hui¹

(1. College of Chemistry and Material Science, Ludong University, Yantai 264025, China;

2. College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an 271000, China)

Abstract: Trace chromium (VI) catalyzes the oxidation of crystallized violet and methyl green by potassium chlorate in dilute H_2SO_4 solution, which will cause the discoloring of the solution. A dual-wavelength and dual-indicator catalytic kinetic spectrophotometric method to quantify the concentration of chromium (VI) was proposed by determining the difference of absorbance (ΔA) of the reaction solution with and without trace chromium (VI) as catalyst. The results showed that limit of detection of the proposed method was 0.003 mg/L and that the recovery for chromium (VI) was between 98.3% and 102.0% with a relative standard deviation of less than 2.7%. The linear range was $0.045 \sim 0.200 \mu\text{g/mL}$. Our results demonstrate that this method is simple, convenient and applicable in practice.

Key words: dual-wavelength spectrophotometry; chromium; food

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)22-0234-03

据研究, 铬在体内可影响氧化、还原、水解过程, 并可使蛋白质变性, 沉淀核酸、核蛋白, 干扰酶系统。某些铬化合物还具有致癌作用。一般六价铬的毒性比三价铬强 100 倍, 且更易被人体吸收^[1]。

常用测定铬的方法主要有原子吸收法^[2-3]、化学发光法^[4-5]、离子色谱法^[6]、毛细管电泳^[7]、ICP-MS 法^[8], 分光光度法是目前检测铬(VI)最常用的分析方法^[9-14]。催化动力学光度法由于灵敏度高、操作简单, 在铬(VI)的测定中已有许多报道^[15-18], 但大多采用单一指示剂在单波长条件下进行测定, 双波长和双指示剂进行催化动力学光度法进行铬(VI)的报道不多。本实验拟建立微波消解 - 双指示剂双波长催化分光光度法测定食品中铬的催化动力学测定方法。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

奶粉、面粉及酸奶样品均购于当地超市。

所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。
铬标准溶液: 准确称取于 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定的重铬酸钾 2.9418g, 定容于 500mL 容量瓶中, 得 0.02 mol/L 母液, 临用时稀释; 结晶紫溶液: 称取 0.8159g 结晶紫定容至 500mL, 得 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 结晶紫溶液, 临用时稀释; 甲基绿溶液: 称取 0.2907g 甲基绿定容至 500mL, 得 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 甲基绿溶液, 临用时稀释; 氯酸钾溶液(0.01 mol/L); 硫酸溶液(1 mol/L)。

收稿日期: 2010-12-30

基金项目: 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目(BS2009SW040); 鲁东大学科研基金项目(L20082901)

作者简介: 侯法菊(1979—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为光分析化学。E-mail: houfaju2003@163.com

7200 型可见分光光度计 美国尤尼柯仪器有限公司; DELTA320 型酸度计 瑞士梅特勒-托利多仪器上海有限公司; Anton Paar Multiwave3000 微波消解仪(工作条件见表 1) 上海法威德化工科技有限公司。

表 1 微波消解操作条件

Table 1 Microwave digestion conditions

消解步骤	功率/W	升温时间/min	保持时间/min	鼓风次数
1	800	15	10	1
2	900	10	10	1
3	900	12	20	3

注: 压力升高速度 0.3bar/s, 保持温度 190℃, 最大压力 35bar(以一次做 8 罐为例)。

1.2 方法

称取 0.20~0.30g 样品于微波消解罐中, 加入 3mL 浓 HNO_3 、0.5mL 浓 HCl 、1mL H_2O_2 , 安装好消解罐并放入微波消解仪, 按微波操作条件消化样品, 消化完成后, 定容至 100mL 容量瓶中。

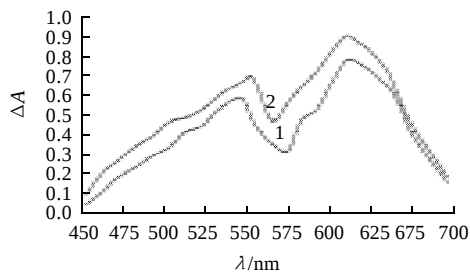
精确移取一定量消解后的样品溶液于 25mL 比色管中, 依次加入 0.6mL 硫酸、0.8mL 氯酸钾、2.5mL 甲基绿、0.6mL 结晶紫, 加水定容至 25mL, 摇匀, 放入 100℃沸水中加热 4.5min(以秒表计时), 取出, 迅速用流水冷却 3min 以终止反应, 用 1cm 比色皿在波长 550nm 和 620nm 处, 以水作参比分别测量催化体系的吸光度(A_{550} 和 A_{620})和非催化体系的吸光度(A'_{550} 和 A'_{620}), 分别计算 $\Delta A_{550} = A'_{550} - A_{550}$ 、 $\Delta A_{620} = A'_{620} - A_{620}$ 、 $\Delta A = \Delta A_{620} + \Delta A_{550}$ 。

2 结果与分析

2.1 测定方法的建立

2.1.1 吸收光谱

按实验方法, 分别测量催化反应和非催化反应体系的吸收光谱曲线, 结果见图 1, 实验表明, 在双指示剂体系中, 催化反应体系和非催化反应体系在 550nm 和 620nm 波长处出现两个吸收峰, 故本实验分别选用 550nm 和 620nm 作为测量波长。



1. 非催化反应体系; 2. 催化反应体系。

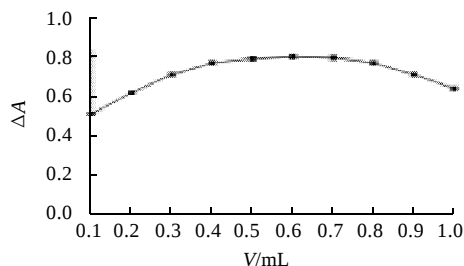
图 1 铬元素测定吸收光谱曲线

Fig.1 Absorption spectra of reaction solutions with and without Cr(VI) as catalyst

2.1.2 反应介质的选择及其用量的确定

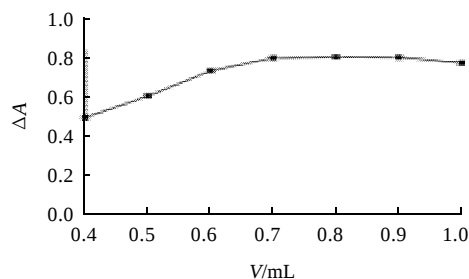
按 1.2 节方法分析不同介质对催化反应速度的影响。结果表明, 在相同酸度条件下的硫酸、盐酸、硝酸介质中, 铬(VI)对反应均有催化作用, 但催化反应速

度不同。在稀硫酸介质中, 催化作用最强, ΔA 最大, 故选用硫酸控制体系的酸度。当 1mol/L 硫酸用量为 0.4~0.8mL 时, ΔA 达到最大, 结果如图 2 所示。故本实验选用 1mol/L 硫酸作为反应介质, 其用量为 0.6mL。

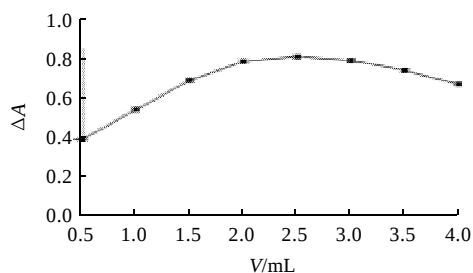
图 2 1mol/L 硫酸用量对 ΔA 的影响Fig.2 Effect of H_2SO_4 concentration on ΔA

2.1.3 氯酸钾溶液用量的确定

考察氯酸钾溶液用量对测定的影响。结果表明, 当氯酸钾溶液用量为 0.7~0.9mL 时, ΔA 达到最大且稳定, 结果如图 3 所示。为得到较高的灵敏度, 本实验选用 0.01mol/L 氯酸钾溶液用量为 0.8mL。

图 3 0.01mol/L 氯酸钾溶液用量对 ΔA 的影响Fig.3 Effect of KClO_3 concentration on ΔA

2.1.4 甲基绿溶液用量的确定

图 4 甲基绿溶液用量对 ΔA 的影响Fig.4 Effect of methyl green concentration on ΔA

考察甲基绿溶液用量对实验的影响, 结果表明, 当 2.0×10^{-3} mol/L 甲基绿溶液用量逐渐增大时, ΔA 先增大后减小, 当甲基绿溶液用量为 2.0~3.0mL 时 ΔA 最大, 结果如图 4 所示。本实验选用甲基绿溶液用量为 2.5mL。

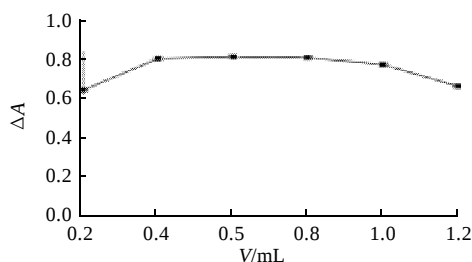
2.1.5 结晶紫溶液用量的确定

考察结晶紫溶液的用量对实验的影响, 结果表明, 当 4.0×10^{-3} mol/L 结晶紫溶液用量为 0.4~0.8mL 时 ΔA 最大, 如图 5 所示。本实验选用结晶紫溶液用量为 0.6mL。

表2 样品中铬的测定

Table 2 Results of Cr (VI) determination of in food samples

样品	样品含量/ $\mu\text{g/mL}$	加标量/ $\mu\text{g/mL}$	样品加标测定值/ $\mu\text{g/mL}$	样品加标回收平均值/ $\mu\text{g/mL}$	回收率/%	相对标准偏差/%
奶粉	0.25	0.50	0.76、0.77、0.76、0.74、0.75、0.78、0.74、0.77、0.77	0.51	102.0	2.7
面粉	0.82	0.70	1.53、1.50、1.49、1.52、1.49、1.48、1.51、1.53、1.52	0.688	98.3	2.6
酸奶	0.55	0.60	1.16、1.17、1.14、1.15、1.16、1.17、1.15、1.13、1.16	0.604	100.7	2.2

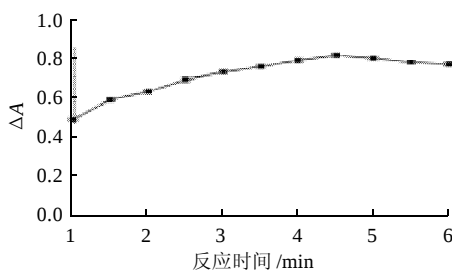
图5 结晶紫溶液用量对 ΔA 的影响Fig.5 Effect of crystallized violet concentration on ΔA

2.1.6 反应温度的确定

改变反应温度进行实验,在70℃条件下,催化作用不明显,超过70℃,随着体系温度的升高,催化反应体系和催化反应体系反应速度均加快,且催化反应速度均大于非催化反应速度,即 ΔA 随着反应温度的升高而增大,当反应温度达到100℃时,催化反应速度和 ΔA 均达到最大值,本实验选择反应温度为100℃。

2.1.7 反应时间的确定

当反应温度为100℃时,考察反应时间对体系 ΔA 的影响。结果表明,当反应时间为4.5min时 ΔA 值最大且稳定,如图6所示。故本实验选用反应时间为4.5min。

图6 反应时间对 ΔA 的影响Fig.6 Effect of reaction time on ΔA

2.1.8 共存离子对测定的影响

按1.2节方法,在25mL溶液中含有2.0mL Cr(VI)时,相对误差小于 $\pm 5\%$,下列离子的允许量(倍数)为: Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ac^- 为500; Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 为100; Mn^{2+} 为50; Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mo^{6+} 为10。

2.1.9 线性范围和检出限

在最佳实验条件下,测得铬的质量浓度变化与体系 ΔA 呈良好的线性关系,线性范围为0.045~0.200 $\mu\text{g/mL}$,线性回归方程为 $\Delta A = 1.9635C(\text{Cr}) + 0.0097$,相关系数 $r = 0.9983$,检出限为0.003 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.2 食品中铬含量的测定

移取5.00mL样品,在最佳实验条件下测定市售食品中铬的含量,表2表明,本法的回收率在98.3%~102.0%之间,精密度令人满意。

3 结论

本实验表明,在硫酸介质中,铬(VI)对氯酸钾氧化甲基绿、结晶紫的褪色反应有显著的催化作用,据此本实验建立了双波长、双指示剂催化动力学光度法测定痕量铬的方法。该法用于微波消解测定食品中痕量铬,方法操作简单、灵敏度高、准确性好、分析成本低,测定结果快速且准确。实际样品的测定结果表明,样品中的含铬量符合国家标准。

参考文献:

- [1] 邓保伟. 2-(3,5-二氯-2-吡啶偶氮)-5-二氨基酚分光光度法测定啤酒中微量铬的研究[J]. 光谱实验室, 2009, 26(4): 912-914.
- [2] 韩华云, 杜斌, 郭金伏, 等. 微波溶样-石墨炉原子吸收法测定鸡蛋中的铬[J]. 食品科学, 2001, 22(8): 72-74.
- [3] 朱霞石, 江祖成, 胡斌, 等. 浊点萃取-电热原子吸收光谱分析铬的形态[J]. 分析化学, 2003, 31(11): 1312-1316.
- [4] 张小燕, 张勤, 杨德玉, 等. 食品防腐剂丙酸钙中微量元素铬的测定[J]. 食品科学, 2003, 24(2): 115-118.
- [5] 高向阳, 宫安晶, 王坤, 等. 微波程序消解-流动注射化学发光法快速测定彩色小麦中的微量铬[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 547-549.
- [6] 刘肖. 离子色谱法测定铬[J]. 环境化学, 2005, 24(6): 741-743.
- [7] 杨永坛, 康经武, 李菊白, 等. 不同价态铬离子的毛细管电泳分离与测定[J]. 分析化学, 1997, 25(6): 738.
- [8] 李爱阳, 贺惠, 李立波, 等. ICP-MS法测定食盐中痕量铅镉砷铬的研究[J]. 中国矿盐, 2003, 34(6): 43-44.
- [9] 黄梅兰, 苏艳华, 蒙丹军, 等. 二安替比林基甲烷试剂与铬(VI)的显色反应研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(8): 15-17.
- [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] 闫永胜, 李春香, 刘燕, 等. 苯溶剂浮选分光光度法测定工业废水中Cr(VI)的研究[J]. 冶金分析, 2004, 24(5): 25-27.
- [12] 曹桂萍, 杜亚峰, 张金涛, 等. 氯酸钾氧化分光光度法测定水体中总铬浓度[J]. 水资源保护, 2010, 26(4): 53-56.
- [13] 尹家元, 杨光宇, 徐其亭. 二安替比林邻溴苯基甲烷光度法测定环境水样中的Cr(III)及Cr(VI)[J]. 分析实验室, 1997, 16(6): 15-17.
- [14] 李方, 李艳廷. 用卡尔曼滤波-分光光度法测定无机铬的形态[J]. 分析化学, 2000, 28(8): 989-992.
- [15] 徐刚, 董文丽, 邱辉东. 铬(VI)-溴酸钾-乙基紫体系催化光度法测定水中痕量铬(VI)[J]. 冶金分析, 2007, 27(2): 76-78.
- [16] 陈虹, 黄湘源. N,N-二甲基苯胺-对氨基二甲替苯胺氧化偶氮反应催化分光光度法测定铬(VI)[J]. 分析化学, 2003, 31(1): 87-91.
- [17] 张志军. 催化光度法测定水中痕量铬[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(4): 444-445.
- [18] MOHAMED A A, MUBARAK A T, MARSTANI Z M H, et al. A novel kinetic determination of dissolved chromium species in natural and industrial waste water[J]. Talanta, 2006, 70(2): 460-467.