

5-Br-DMPAP 分光光度法 测定食品中微量铬

周心怡 吕小成 赵臻

(食品科学与工程系)

摘要 研究了以 5-Br-DMPAP 分光光度法测定食品中微量 Cr, 对实验条件及共存离子的干扰进行了探讨。在 C_2H_5OH 存在下, $Cr(III)$ 和 5-Br-DMPAP 在 pH4.5~5.5 范围内形成有色络合物, $\epsilon = 6.75 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, Cr 在 0~12 $\mu g/25ml$ 范围符合比耳定律, 变异系数和回收率分别在 2.6%~8.7% 和 90.2%~95.3% 之间。

关键词 5-Br-DMPAP; 分光光度法; Cr

微量元素对人体的抗衰老作用已日益引起国内外医学与营养学科学工作者的密切关注, 从 1980 年美国食品药品监督管理局(FDA)宣布 $Cr(III)$ 为基本营养物之后, 就被人们称为“葆你青春的 Cr”。科学家通过动物实验证明, 衰老过程本身与长期缺 Cr 或耗尽有关。

食品中测定微量 Cr 的常用方法是二苯氨基脲光度法^[1]和原子吸收分光光度法^[2], 前者灵敏度不高, 后者仪器昂贵。近年来, 以吡啶偶氮类试剂作为光度显色剂已显示出优越性^[3], 曾在矿物分析中应用于 Cr、Co、Ni 的测定^[4~6], 食品中 Cd 的测定也有报道^[7]。本文使用 5-Br-DMPAP 分光光度法测定食品中的微量 Cr。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

722 型分光光度计

pHS-2 型酸度计

Cr 标准溶液 称取 0.2830g 基准 $K_2Cr_2O_7$, 用水溶解, 转移入 100ml 容量瓶中定容, 成 1.0mg/ml 贮备液。

每日新鲜配制成 5 $\mu g/ml$ 的工作液。

5-Br-DMPAP 的 C_2H_5OH 溶液 $5 \times 10^{-4} mol/L$, 天津化学试剂研究所产品。

NaAc-HAc 缓冲液 pH5.0 0.1mol/L。

收稿日期:1992-11-09

1.2 试验方法

于25ml比色管中加入一定量10 μgCr 标准溶液,加3ml5%盐酸羟胺,摇匀放置片刻,调pH为5.0,依次加入2ml5-Br-DMPAP的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液,2ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,3mlpH5.0NaAc-HAc缓冲液,于沸水浴中加热30min,流水冷却,用水稀至刻度,摇匀。于580nm处,以试剂空白作参比,用1cm比色皿测定吸光度。

1.3 条件试验

按试验方法绘制试剂和有色络合物的吸收光谱,最大吸收分别为440nm和586nm,在有色络合物吸收峰处,对比度为146nm,有利于准确测量,吸收曲线见图1。

1.3.1 酸度的影响 按试验方法,用NaAc-HAc配制成pH3.0~6.0的缓冲液(0.1mol/L),在不同酸度条件下,分别测其吸光度,见图2。在pH4.5~5.5范围内其吸光度最大,比较稳定,因此选用pH5.0为最佳酸度。

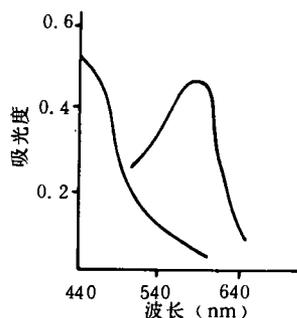


图1 吸收曲线

5-BrDMPAP- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (对水)

B. Cr(Ⅲ)-5-DMPAP- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (对试剂)

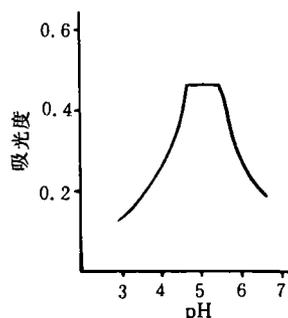


图2 酸度的影响

1.3.2 显色剂用量的影响 按试验方法,改变使用不同量的 5×10^{-4} mol/L 5-Br-DMPAP的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液,测其吸光度。见图3。图3表明,用量在2~4ml范围内吸光度较大,且较稳定,故选用2ml。

1.3.3 还原剂用量的影响 采用盐酸羟胺作还原剂,将六价Cr还原为三价Cr,实验用量在2.5~5.0ml5%盐酸羟胺溶液范围内,吸光度较大,且较稳定,故选用3.0ml。见图4。

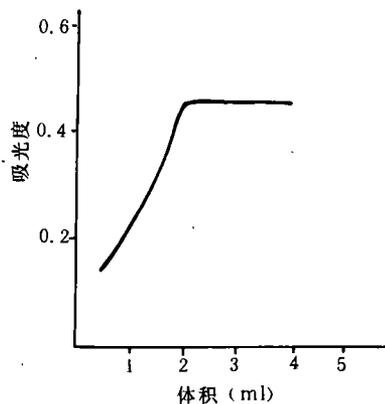


图3 显色剂用量的影响

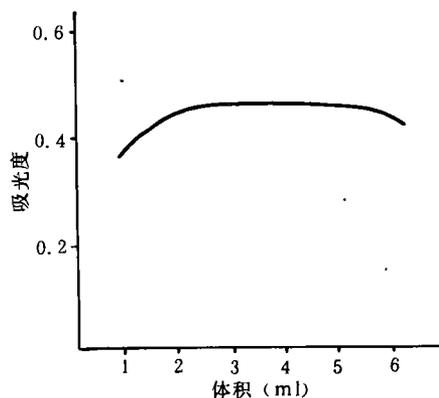


图4 还原剂用量的影响

1.3.4 温度和反应时间的选择 按照试验方法,选择了反应温度和加热时间,分别见图 5 和图 6. 选用沸水浴加热 30min.

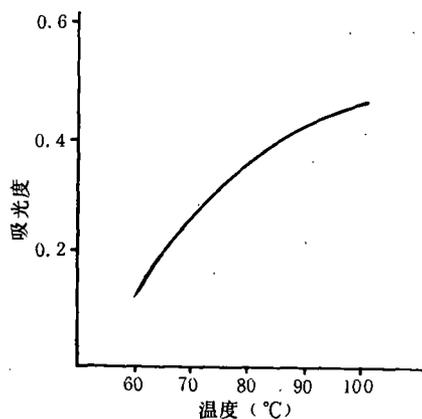


图 5 反应温度的影响

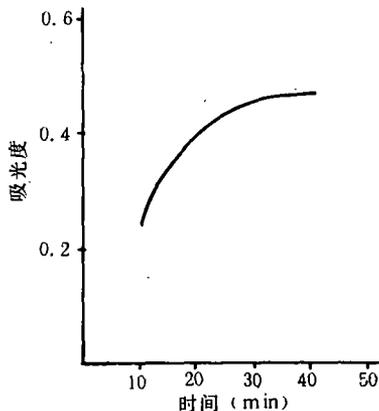


图 6 反应时间的影响

1.3.5 工作曲线 取 Cr 标准溶液 0~12 μg 于一系列 25ml 比色管中,按试验方法显色,测量其吸光度并绘制工作曲线,结果如图 7 所示。从图 7 得出表观摩尔吸光系数 $\epsilon=6.75 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,桑德尔灵敏度 $S=7.70 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$,Cr 含量在 0~12 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内符合比耳定律。

1.3.6 共存离子的影响 固定 Cr 加入量 10 μg ,按实验方法,对食品中常见的多种离子进行了干扰试验,下列离子(最大允许量, μg): Ca^{2+} (7000); Mg^{2+} (5000); Mn^{2+} 、 Zn^{2+} (2000); Pb^{2+} (1000); Al^{3+} 、 As^{5+} 、 Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} (20)。说明 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对 Cr^{3+} 的干扰较大,采用甲基异丁基酮萃取,可消除干扰,个别样品含铁量大的再使用焦磷酸钠掩蔽,如血粉。

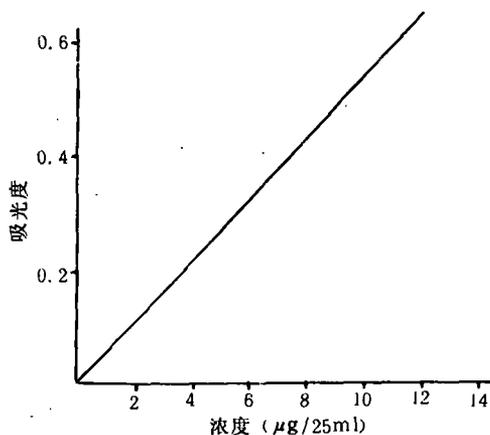


图 7 工作曲线

2 样品分析

称取一定量匀样,经干法灰化后,灰分用 10ml 6mol/LHCl 加热溶解,冷却后转移,并用水定容至 25ml,摇匀。

移取 10ml 样液于 60ml 分液漏斗中,加入 5% 盐酸羟胺 3ml,摇匀,加 5ml 6mol/LHCl,加 10ml 用 6mol/L 盐酸饱和过的甲基异丁基酮溶液,连续萃取两次,弃去有机相,将水相移

入 50ml 容量瓶中,以水定容,分取部分试液于 25ml 比色管中按试验方法显色测定。

3 测定结果

测定结果列于表 1 和表 2。

表 1 测定值

样品及产地	测定次数 (n)	平均测定值 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	标准差 (S)	变异系数 (C.V%)
凤尾鱼 (南通)	5	4.6	0.41	8.7
奶片 (无锡)	5	4.1	0.25	6.1
红糖 (市售)	5	18.0	1.50	8.3
猪血干粉*(无锡)	5	43.0	1.10	2.6
鸡蛋干粉*(无锡)	5	15.0	1.10	7.3

* 样品系冷冻干燥后制备

表 2 回收率

样品	测定次数 (n)	加标量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	平均测定值 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	平均回收率 (%)	变异系数 (C.V%)
凤尾鱼	5	4.5	8.84	94.2	9.8
奶片	5	4.7	8.44	92.3	8.1
红糖	5	19.0	36.10	95.3	5.5
猪血干粉	5	42.0	80.90	90.2	5.3
鸡蛋干粉	5	14.0	28.30	95.0	5.9

参 考 文 献

- 1 无锡轻工业学院等. 食品分析. 轻工业出版社, 1983
- 2 黄伟坤等. 食品检验与分析. 轻工业出版社, 1989
- 3 张孙玮. 有机试剂在分析化学中应用. 科学出版社, 1981
- 4 刘润平. 分析试验室, 1990, 9(2): 32
- 5 诸杏君等. 理化检验(化). 1988; 24(1): 32
- 6 文显金等. 分析试验室, 1992, 11(14): 28
- 7 钮为民. 食品卫生理化检验文集(第二集). 北京大学出版社, 1990

Spectrophotometric Determination of Trace Chromium in Food with 5-Br-DMPAP

Zhou Xinyi Lu Xiaocheng Zhou Zhen

(Dept. of Food and Food Sci. Eng.)

Abstract A spectrophotometric method for the determination of trace Chromium in food by 5-Br-DMPAP has been investigated. The experimental conditions and interference from coexisting ions were studied. In the presence of ethanol in weak acidic solution Cr(Ⅲ) and 5-Br-DMPAP forms a coloured complex. The apparent molar absorptivity of $6.75 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed when Cr concentration is in the range of $0 \sim 12 \mu\text{g}$ per 25ml. The variation and recovery rate from this method are within 2.6%~8.7% and 90.2%~95.3% respectively.

Key-words 5-Br-DMPAP; Spectrophotometry; Chromium