

文章编号:1673-1689(2006)01-0031-04

溴酸钾氧化二甲基黄动力学光度法 测定食品中的痕量硒(Ⅳ)

王 黎, 周之荣*, 罗明标

(东华理工学院 应用化学系, 江西 抚州 344000)

摘 要: 基于 0.004 mol/L 的 HNO_3 介质中, 在乳化剂 OP 存在时, 痕量硒(Ⅳ)催化溴酸钾氧化二甲基黄的褪色反应, 建立了测定痕量硒(Ⅳ)的催化光度法。方法检出限为 0.015 $\mu\text{g/L}$, 线性范围为 0~0.8 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 98.0%~102.5%, 样品测定的相对标准偏差(RSD)为 2.6%~7.2%。用于测定食品中的痕量硒(Ⅳ)时, 结果满意。

关键词: 硒(Ⅳ); 动力学光度法; 二甲基黄; 溴酸钾; 食品

中图分类号: O 614.432; O 657.32

文献标识码: A

Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Selenium (Ⅳ) Based on Discoloring of Dimethyl Yellow Oxidized by Potassium Bromate

WANG Li, ZHOU Zhi-rong*, LUO Ming-biao

(Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: Based on the catalytic effect of trace selenium (Ⅳ) on discoloring reaction of dimethyl yellow with potassium bromate in 0.004mol/L nitric acid solution and in the presence of OP emulsifier, a method for determination of trace selenium (Ⅳ) by kinetic spectrophotometry has been developed. The detection limit is 0.015 $\mu\text{g/L}$ and the linear range of determination is 0~0.8 $\mu\text{g/L}$ for tin. The recoveries are 98.0%~102.5%, and the relative standard deviation (RSD) is 2.6%~7.2%. Combined solvent extract separation, the method has been applied to the determination of trace selenium (Ⅳ) in foodstuffs samples with satisfactory results.

Key words: selenium (Ⅳ); kinetic spectrophotometry; dimethyl yellow; potassium bromate; foodstuffs

40 多年前, 元素硒才被认为是人和动物的必需营养成分, 在生态系统中的重要性也随之被广泛关注^[1]。同时人们也认识到作为许多酶的必需组分, 硒通常以氨基酸态硒的形式存在。研究表明, 硒化合物在动物体内能够阻抑肿瘤产生, 最近的研究也

指出, 食物中提供的硒能够减少患癌症的危险性^[2]。测定硒的方法有 AAS、FS、ICP-AES、ICP-MS、CE、NA、ECA、HPLC、GC 以及分光光度法等。这些方法各具特点。催化动力学光度分析由于设备简单、灵敏度高、操作简便而受到广泛的重视。

收稿日期: 2005-03-17; 修回日期: 2005-05-09.

基金项目: 江西省自然科学基金项目(0520002); 华东理工学院院长基金项目(DHY0449).

作者简介: 王黎(1982-), 男, 江西黎川人, 分析化学硕士研究生. * 通讯作者.

近年来有关测定痕量硒的催化动力学法已有报道^[3~13],由于动力学反应的特殊性以及报道方法的灵敏度或选择性等方面的限制,建立新的测定体系仍具有一定的实际意义。

用于催化动力学光度法的指示反应必须是在均相体系中进行,如为难溶物质,由于反应速率变化而无法以光度法测定,遇到此类反应只好弃之。在难溶物质的指示反应体系中加入表面活性剂,利用表面活性剂的增溶作用,非均相体系转变为拟均相体系,从而拓宽动力学光度法选用指示反应的范围。作者通过实验表明,在 0.004 mol/L HNO_3 介质中,以二甲基黄(DMY)作为指示物质,痕量硒(IV)对溴酸钾氧化 DMY 的褪色反应有明显的催化作用,采用非离子表面活性剂乳化剂 OP 对 DMY 氧化产物增溶,研究了适宜的动力学反应条件,探索并建立了测定痕量硒(IV)的催化动力学分析法。

1 材料与方法

1.1 仪器和主要试剂

UV-260 型紫外可见分光光度计:日本岛津公司产品;721A 型分光光度计:厦门分析仪器厂产品;HH-S8 数显恒温水浴锅:金坛市医疗仪器厂产品;501 型超级恒温器:上海实验仪器厂产品。

硒(IV)标准溶液:称取 0.2190 g 优级纯 Na_2SeO_3 (上海第一试剂厂产品)溶于 100 mL 水中配成 1.0 g/L 硒(IV)标准储备液,用时逐级稀释至 0.01 mg/L 的工作液;二甲基黄乙醇溶液: 2.5×10^{-4} mol/L;乳化剂 OP 水溶液:1.0% (体积分数); KBrO_3 水溶液:0.05 mol/L; HNO_3 溶液:0.01 mol/L。所有试剂均为分析纯,实验用水为二次石英亚沸水。

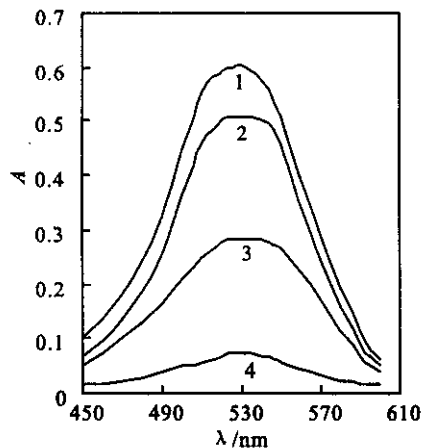
1.2 实验方法

取 2 支刻度一致的 50 mL 具塞比色管,向其中一支加入 0.02 μg 硒(IV)标准溶液,另一支不加(非催化反应),用水稀释至 10 mL。分别加入一滴质量分数 0.1% 的 2,4-二硝基苯酚乙醇溶液,用 7 mol/L 氨水溶液调至黄色,再以 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 调节黄色刚消失。加入 0.01 mol/L 的 HNO_3 溶液 2.0 mL, 2.5×10^{-4} mol/L 的二甲基黄溶液 2.0 mL, 1.0% 的乳化剂 OP 溶液 1.5 mL, 0.05 mol/L KBrO_3 溶液 1.0 mL,用水稀释至 25 mL,摇匀。半启玻塞,置于 100℃ 的沸水浴中加热 8 min,迅速取出,用流水冷却 5 min。以水为参比,用 1 cm 比色皿在分光光度计上,于 530 nm 处测定吸光度值 A_0 (非催化反应)和 A (催化反应)。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

在 UV-260 型分光光度计上扫描并绘制吸收曲线,结果见图 1。从曲线 1,2 可看出,溴酸钾能氧化二甲基黄褪色,但峰值变化不大,褪色反应速率较慢;曲线 3,4 表明痕量 Se(IV) 能催化溴酸钾氧化二甲基黄的褪色反应,且褪色程度与加入的 Se(IV) 量在一定范围内成正比。所有的曲线在 530 nm 处均有最大吸收值,故实验选择测定波长为 530 nm。



1: HNO_3 + 二甲基黄 + OP; 2: H_2SO_4 + 二甲基黄 + HNO_3 + OP; 3: H_2SO_4 + 二甲基黄 + HNO_3 + OP + 0.01 μg Se(IV) ; 4: H_2SO_4 + 二甲基黄 + HNO_3 + OP + 0.02 μg Se(IV)

图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

2.2 试剂用量对反应速率的影响

2.2.1 酸度的影响 酸对催化体系的影响较大。以稀 H_2SO_4 、 HAc 、 HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 作反应介质研究 Se(IV) 的催化作用。结果表明: Se(IV) 在稀 HNO_3 、 H_2SO_4 中催化活性最强。为避免硫酸介质中某些阳离子沉淀,选用稀 HNO_3 介质。当 0.01 mol/L HNO_3 溶液的加入量在 1.5~2.5 mL 时, ΔA 值最大且稳定。实验选用 0.01 mol/L 的 HNO_3 溶液 2.0 mL,此时体系酸度为 0.004 mol/L 的 HNO_3 。

2.2.2 KBrO_3 用量的影响 按实验方法,改变 KBrO_3 的用量实验,当 0.05 mol/L KBrO_3 用量在 0.9~1.2 mL 时, ΔA 值最大且相对变化小,此时灵敏度较高。故实验选用 0.05 mol/L 的 KBrO_3 溶液 1.0 mL。

2.2.3 二甲基黄用量的影响 改变二甲基黄的用量, ΔA 随二甲基黄的用量增加而增大,同时非催化体系的吸光度亦增大。用量在 1.8~2.2 mL 时, ΔA 值最大且基本稳定。实验选用 2.5×10^{-4} mol/L

二甲基黄溶液 2.0 mL。

2.2.4 表面活性剂的影响 本催化体系采用二甲基黄作为指示物质,由于其氧化产物难溶于水,若不采用表面活性剂增溶,则试液混合后不久会出现浑浊。试验了氯化十六烷基吡啶,溴化十六烷基吡啶,十二烷基磺酸钠,聚乙烯醇,乳化剂 OP,吐温-20,吐温-80, TritonX-100 的影响。结果表明,乳化剂 OP,吐温-20, TritonX-100 有较好的增溶作用,选用乳化剂 OP 作为增溶剂。在体系中加入 1.0% 的乳化剂 OP 溶液 0.5 mL 时(相当于 3.2×10^{-4} mol/L,此浓度与乳化剂 OP 的临界胶束浓度(CMC)值 3.5×10^{-4} mol/L 相近^[8]),增溶效果不明显;加入 1.0 mL 后,溶液澄清,在 1.0~2.5 mL 时, ΔA 值最大且趋于稳定(见图 2)。通常认为,表面活性剂作为增溶剂时其浓度必须大于 CMC 值,实验结果与此相符。继续增大乳化剂 OP 溶液用量,超过 2.5 mL 时,催化反应受到抑制。选用体积分数为 1.0% 的乳化剂 OP 溶液 1.5 mL。

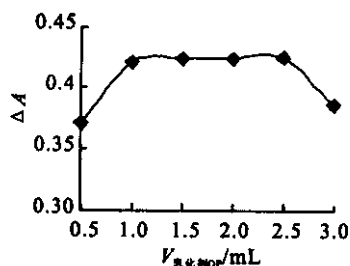


图 2 乳化剂 OP 用量的影响

Fig. 2 Effect of OP emulsifier dosages

2.3 反应温度的影响

在 60 °C 以下时,此催化反应几乎不发生,故可以用流水冷却来终止反应;在 70~90 °C 时, ΔA 随着温度的升高而缓慢增加,但不明显;90 °C 以上时,随着温度的升高催化反应速度明显加快,为便于操作和获得较高灵敏度,本实验在 100 °C 沸水浴中加热。在 90~100 °C 时,作 $(1/T) \times 10^3 \sim \lg \Delta A$ 曲线。结果表明, $-\lg \Delta A$ 与 $(1/T) \times 10^3$ 存在着线性关系,用最小二乘法处理,其线性回归方程为: $-\lg \Delta A = 3.059 \times (1/T) \times 10^3 - 7.827$ ($r = 0.9992$),根据 Arrhenius 公式计算表观活化能为: $E_a = 3.059 \times 2.303 \times 8.314 = 58.58$ kJ/mol。

2.4 反应时间的影响

实验结果表明:在 4~8 min 内 ΔA 随反应时间的延长而增大,且呈线性关系,其线性方程为: $\Delta A = 0.08275t + 0.233$ ($r = 0.998$)。反应的速率常数 $k_0 = 1.38 \times 10^{-3}$ /s。作者选用加热反应时间为 8 min。

2.5 工作曲线

图 3 表明, Se(IV) 质量浓度在 0~0.8 $\mu\text{g/L}$ 范围内与 ΔA 呈直线关系。用最小二乘法回归处理,得线性回归方程: $\Delta A = 532.25 C_{\text{Se(IV)}} (\mu\text{g/mL}) - 1.524 \times 10^{-3}$ ($r = 0.998$)。按实验方法对 0.02 μg Se(IV) 的试液进行 11 次测定,相对标准偏差为 2.8%,对空白进行 11 次测定,标准偏差为 2.7×10^{-3} 。由 $D_L = 3\sigma/k$ 求出方法的检出限为 0.015 $\mu\text{g/L}$ 。

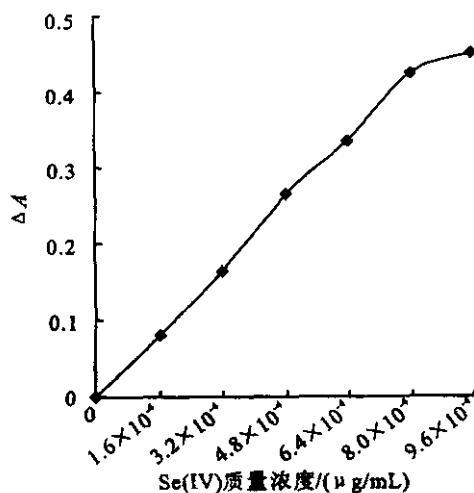


图 3 工作曲线

Fig. 3 The calibration curve

2.6 共存离子的影响

在 25 mL 体积中,测定 0.02 μg 的 Se(IV) ,相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内,共存离子的允许量(μg)为: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cl^- 、 Ac^- 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 F^- (1000); Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} (800); Li^+ 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} (400); Rb^+ 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} (200); Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 In^{3+} 、 Mn(IV) 、 Mo(IV) (200); Th(IV) (100); Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 Ti(IV) 、 Pt(IV) 、 W(IV) 、 Br^- (60); Ti^{3+} 、 La^{3+} 、 Au(IV) 、 Ce(IV) 、 Ge(IV) 、 Zr(IV) (40); Cu^{2+} 、 Fe(IV) 、 Cr(IV) 、 Te(IV) 、 V(IV) 、 I^- (20); As(IV) 、 Sb(IV) 、 Ga(IV) 、 Ru(IV) 、 Rh(IV) 、 Cr(IV) 、 NO_2^- (10); Pd(IV) 、 Sn(IV) 、 Sn(IV) (5); Fe(IV) 、 Ir(IV) 、 Os(IV) (1)。如果样品中存在 Fe(IV) 的干扰,按文献[13]方法除去。

3 样品分析实例

3.1 鸡蛋

准确称取 5 g 混匀的液体样品于烧杯中,加入浓 HNO_3 30 mL 搅拌均匀后在室温下放置过夜。在 160 °C 加热 3 h 后,加入 $V(\text{HNO}_3) : V(\text{HClO}_4) = 3 : 1$ 10 mL,在 160 °C 浓缩至 1~2 mL,冷却到室温。移入分液漏斗中,用水稀释至 10~15 mL,7 mol/L 氨水溶液调至 pH 值为 2.5~3.0。再以 0.1

mol/L 乙酰丙酮苯溶液 30 mL,分两次萃取除去 Fe(Ⅳ)。水相转入 100 mL 容量瓶中,用水定容,作为样品待测液。移取 1.0 mL 于 50 mL 比色管中,再按实验方法测定,结果见表 1。

3.2 小麦

准确称取 5 g 已粉碎的样品于烧杯中,加水 1~2 mL,加入 $V(\text{HNO}_3):V(\text{HClO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2)=(3:1:1)$ 混合液 20 mL,搅拌均匀后在室温下放置 12 h。在 160 ℃ 浓缩至 1~2 mL,冷却到室温。以下处理同鸡蛋样品,结果见表 1。

表 1 食品中硒(Ⅳ)的测定结果
Tab.1 Analysis Results and Recoveries for Foods Samples

												(μg/g)	
样品		Se(Ⅳ) 测定值						平均值	Se(Ⅳ) 测定值		Se(Ⅳ) 回收量	回收率/%	RSD/%
									加入量				
鸡蛋	0.178	0.174	0.178	0.176	0.169	0.168	0.174	0.1	0.276	0.102	102	2.6	
小麦	0.087	0.074	0.081	0.082	0.076	0.072	0.079	0.05	0.128	0.049	98.0	7.2	

参考文献:

[1] COMBS G F, COMBS J R, COMBS S B. The Role of Selenium in Nutrition [M]. Orlando:Academic Press, 1986.

[2] GERALD F C, WILLIAM P G. Chemopreventive agents: selenium [J]. **Pharmacology and Therapeutics**, 1998, 79 (3): 179—192.

[3] 闫永胜,张国营,陆晓华. 溶剂浮选缔合物光度法测定痕量硒[J]. 分析试验室,2001,20(5):56—58.

[4] 王秀梅,单金媛,周海洋. 催化动力学光度法测定富硒茶叶中痕量硒[J]. 分析科学学报,2003,19(5): 480—481.

[5] 刘长久,羊细群,刘继声. 阻抑氧化甲基橙动力学光度法测定硒[J]. 分析化学,2001,29(9):1030—1032.

[6] ABBAS A, TAYYEBEH M. Kinetic - spectrophotometric determination of selenium in natural water after preconcentration of elemental selenium on activated carbon [J]. **Talanta**, 2002,58 (2): 311—317.

[7] 仇佩虹,林丽,杨小凤. 痕量硒的催化褪色法测定[J]. 分析化学,2002,30(8):935—937.

[8] 王锋,唐纪芳. 催化动力学光度法测定禽蛋中的痕量硒(Ⅳ)[J]. 光谱实验室,2003,20(3):475—478.

[9] 白林山,胡晓翠. 靛蓝胭脂红-溴酸钾催化光度法测定茶叶中微量硒[J]. 当代科学仪器,2001,30(5):56—59.

[10] SAFAVI A, MIRZAE M. Spectrofluorimetric kinetic determination of selenium (IV) by flow injection analysis in cationic micellar medium [J]. **Talanta**,2000,51 (2): 225—230.

[11] ABSALAN G, SAFAVI A, MAESUM S. Application of artificial neural networks as a technique for interference removal: kinetic - spectrophotometric determination of trace amounts of Se (IV) in the presence of Te (IV) [J]. **Talanta**, 2001,55(6): 1227—1233.

[12] 戚文彬,浦炳寅. 表面活性剂与分析化学[M]. 北京:中国计量出版社,1984. 123—124.

[13] 林新生. 复杂样品的分离和分析[M]. 北京:高等教育出版社, 1984.

(责任编辑:朱 明)

(上接第 14 页)

[12] Xing Z, Gauldie J, Cox G, et al. IL-6 is an antiinflammatory cytokine required or controlling local or systemic acute inflammatory response[J]. **J Clin Invest**,1998 ,101(2) :311—320.

[13] Mackiewicz A, Speroff T, Ganapathi MK, et al. Effects of cytokine combinations on acute phase protein production on two human hepatoma cell line[J]. **J Immunol**,1991,146(9) :3032—3037.

[14] Yoo JY, Desiderio S. Innate and acquired immunity intersect in a global view of the acute-phase response[J]. **Proc Natl Acad Sci USA**, 2003, 100(3):1157—1162.

[15] Yao R ,Copper G M. Requirement for phosphatidylinositol-3 kinase in the prevention of apoptosis by nerve growth factor [J]. **Science**,1995,267 (5206) :2003—2006.

[16] Franke TF, Yang SI, Chan TO, et al. The protein kinase encoded by the Akt proto-oncogene is a target of the PDGF -activated phosphatidylinositol-3 kinase[J]. **Cell**,1995,81 (5) :7272—7361.

[17] Burgering BM, Coffey PJ . Protein kinase B(c-Akt) in phosphatidylinositol-3-OH kinase signal transduction[J]. **Nature**, 1995, 376(6541) :5992—6021.

[18] Toker A, Cantley LC. Signalling through the lipid products of phosphoinositids-3-OH kinase[J]. **Nature**,1997 , 387 (6634):676—6761.

(责任编辑:杨 萌)