

采用次甲基蓝催化动力学光度法测定食品中的痕量硒(Ⅳ)

赖海涛 白 月

(集美大学生物工程学院, 厦门, 361021)

摘 要 在 HCl 介质中, 硒(Ⅳ)能强烈催化溴酸钾氧化次甲基蓝使之褪色, 据此建立催化动力学光度法测定痕量硒(Ⅳ)的方法。其测定的线性范围为 $0 \sim 0.02 \mu\text{g}/\text{mL}$, 检出限 $1.25 \times 10^{-10} \text{ g}/\text{mL}$, 用于牛乳、大蒜、黑木耳等食品中硒(Ⅳ)的测定, 结果令人满意。

关键词 催化动力学, 次甲基蓝, 痕量硒测定

硒是动植物和人体内具有多种生物功能的 14 种必需微量元素之一, 近代研究证明, 硒与人体健康息息相关, 主要表现在^[1]: 清除体内过氧化物, 保护细胞和组织免受过氧化物的损害, 提高肌体的免疫力、抗衰老能力和抗化学致癌能力; 维持心血管系统的正常结构和功能, 预防心血管病; 是部分重金属元素如镉、铅的天然解毒剂; 可预防和治疗克山病和大骨节病。由于人体对硒的需求极严, 既不能太少^[2], 又不能太多^[3], 最低必需量和中毒量之间差别又极小^[4], 并且在人体内无法合成。因此, 硒的测定在食品、饲料、环保、水质等分析中有着重要意义, 特别是对食品中痕量硒的测定意义更为重大, 人们可根据食品中硒的含量, 合理安排膳食, 保证人体健康。

目前检测硒的方法有荧光法、原子吸收法、中子活化法、电化学法, 也偶有高效液相色谱法的报道。这些方法因仪器昂贵或所用试剂毒性太大在应用方面受到了一定限制; 而催化动力学光度法具有仪器价廉, 操作简便, 灵敏快速, 不用有毒有机萃取剂等优点, 其灵敏度与普通分光光度法相比又有很大提高。

催化动力学测定痕量硒已有报道^[5,6], 但大多都存在 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等共存离子的严重干扰, 在实际分析中需对样品进行分离富集等烦琐的预处理, 而本文建立的催化动力学测硒方法, 操作简便, 灵敏度高, 干扰离子少, 选择性好, 测定速度快, 便于推广运用。

1 主要仪器与试剂

1.1 主要仪器

Cary50 紫外/可见分光光度计(美国 BECKMAN 公司), Q.Plus 型超纯水系统(美国 Millipore 公司), 高速万能粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司), 超声波清洗器(上海新芝生物技术研究所以)。

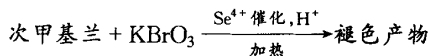
1.2 主要试剂

硒标准溶液, $1 \text{ mg}/\text{mL}$ 贮备液(天津市科密欧化学试剂开发中心), 实验时配制成 $1.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 工作液; 次甲基蓝(MB)溶液, $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 的水溶液; 盐酸溶液, $1.0 \text{ mol}/\text{L}$; 溴酸钾溶液, $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$; 实验用水均为超纯水。

2 实验方法

2.1 原理

在酸性介质中, 利用痕量硒(Ⅳ)强烈催化溴酸钾氧化次甲基蓝褪色的作用及其动力学条件, 建立催化动力学测定痕量硒(Ⅳ)的方法。



根据比尔定律 $A = 1 \text{ g}/\text{L} \cdot T = \epsilon bc$ (b , cm; c , mol/L; ϵ , L/mol·cm), 确定溶液的标准工作曲线后, 通过测定被测溶液的吸光值就可确定被测溶液的浓度。

2.2 实验方法

移取硒(Ⅳ)标准工作液 0.3 mL 于 25 mL 比色管中, 依次加入 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 次甲基蓝溶液 2.0 mL , $1.0 \text{ mol}/\text{L}$ 盐酸溶液 1.2 mL , $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$ 溴酸钾溶液 1.6 mL , 用超纯水稀释至 25 mL , 同时以相同方法配制试剂空白液, 摇匀, 置于沸水浴中加热 7 min 后于冷流水中冷却 5 min , 用 1 cm 比色皿, 以超纯水作参比, 于波长 665 nm 处测催化反应溶液体系吸光度 A 和非催化反应溶液(试剂空白液)吸光度 A_0 , 计算 $\Delta A = A_0 - A$ 值。

3 结果与讨论

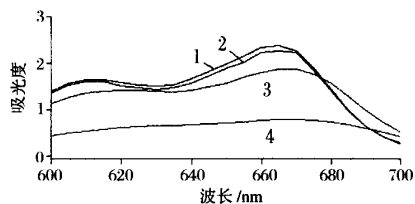
3.1 吸收曲线

配制不同组分的反应体系, 用 Cary50 紫外/可见分光光度计于波长 $600 \sim 700 \text{ nm}$ 扫描(见图 1), 从图 1 可知, 各种反应体系的最大吸收波长均在 665 nm

第一作者: 学士, 副教授。

收稿日期: 2005-11-19, 改回日期: 2005-02-14

处。而硒的加入,吸光度明显变小,说明硒的催化作用较好。



1 - MB + HCl 2 - MB + HCl + Se(IV)
3 - MB + HCl + KBrO₃ 4 - MB + HCl + KBrO₃ + Se(IV)

图1 吸收曲线

3.2 最佳介质酸及其用量的影响

3.2.1 最佳介质酸的选择

按2.2实验方法,分别加入1.0 mol/L 盐酸、1.0 mol/L 硫酸,1.0 mol/L 磷酸,1.0 mol/L 硼酸,1.0 mol/L 醋酸,配制反应体系,于波长665 nm处测其吸光度(见图2),由图2可知,盐酸为最佳介质酸。

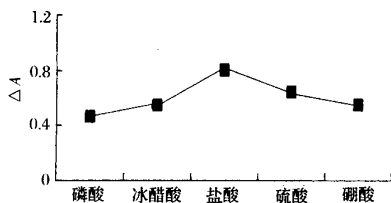


图2 介质酸的影响

3.2.2 盐酸用量的选择

按2.2实验方法,以盐酸用量分别为0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mL,配制不同反应体系,于波于665 nm处测其吸光度(见图3)。

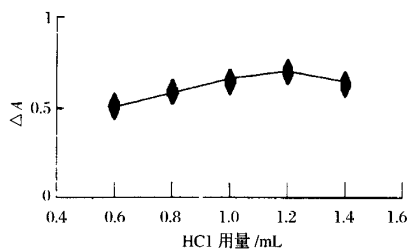


图3 盐酸用量的影响

由图3可知,当1.0 mol/L的盐酸取量为1.2 mL时,反庆体系的催化效果显为显著,故选取盐酸用量为1.2 mL。

3.3 溴酸钾用量的影响

按2.2实验方法,以溴酸钾用量分别为0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mL,配制不同反应体系,于波长665 nm处测其吸光度(见图4)。

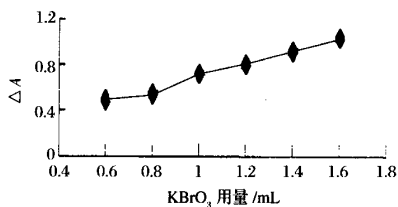


图4 溴酸钾用量的影响

实验表明,其他条件均相同的情况下,ΔA随溴酸钾用量的增加而增大,但到1.6 mL后增大较缓慢,考虑吸光度测定值在仪器误差较小范围内,故选取溴酸钾用量为1.6 mL。

3.4 反应温度的选择

按2.2实验方法,将比色管置于室温、60、70、80、90和100℃等不同温度下,于波长665 nm处测其吸光度(见图5)。

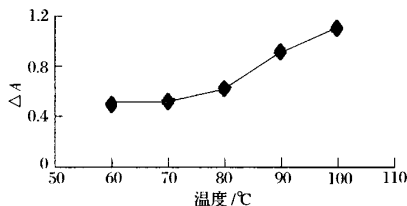


图5 温度对反应速率的影响

实验表明,催化反应体系和非催化反应体系在室温时几乎不反应,温度低于80℃时,反应缓慢进行,而高于80℃以后,反应速度明显加快(见图5)。为了便于控制温度,选择反应体系在100℃沸水浴中进行。

3.5 加热时间的影响

按实验方法,将比色管置于100℃沸水浴中加热5、6、7、8、9、10 min,于波长665 nm处测其吸光度(见图6)。

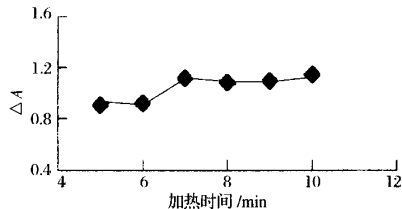


图6 加热时间的影响

图6显示,反应加热时间以7 min为好。虽然ΔA在10 min与7 min时差不多,但加热时间越长,则催化褪色反应越趋于完全,使工作曲线的斜率变小,从而影响测定的准确度。

3.6 体系稳定性

反应在温度为 100℃ 沸水浴中进行, 比较容易控制; 而在室温下几乎不反应, 所以冷流水可以有效的中止反应, 按照 2.2 实验方法, 体系在 1.5 h 内 ΔA 的变化如表 1 所示, 从表中可以看出, ΔA 在 1.5 h 内几乎没有变化, 体系稳定。这表明反应允许在一定时间内测量其吸光度。

表 1 体系稳定性实验结果

时间/h	0	0.5	1.5
A_0	1.809 6	1.808 9	1.782 3
A	0.695 1	0.693 1	0.665 9
ΔA	1.114 5	1.115 8	1.116 4

3.7 工作曲线、精密度和检出限

3.7.1 工作曲线

按 2.2 实验方法, 当加入硒标准工作液分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mL 时, 于波长 665 nm 处测其吸光度并以 ΔA 为纵坐标、Se 浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 为横坐标绘制工作曲线(见图 7)。

结果表明, Se(IV) 在 0~0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与 ΔA 值呈线性关系, 线性回归方程为 $\Delta A = 0.172 5 + 2.929 6C_{\text{Se(IV)}}$, 相关系数 $r = 0.999 0$ 。

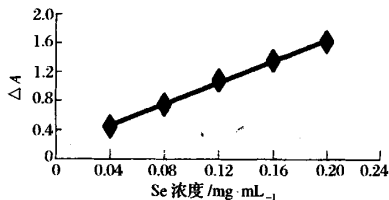


图 7 工作曲线

3.7.2 精密度与检出限

按实验方法进行 9 次平行实验(见表 2), 得相对标准偏差 $RSD = 2.5\%$ 。进行 11 次空白实验(见表 3), 得 A_0 的标准偏差 $S_0 = 3.04 \times 10^{-3}$, 根据工作曲线斜率, 可计算出检出限 $C = 3S_0/K = 1.25 \times 10^{-10} \text{ g/mL}$ 。

表 2 平行实验结果

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A_0	1.782 0	1.789 6	1.793 5	1.779 8	1.807 7	1.813 3	1.812 1	1.782 6	1.805 7
A	0.779 6	0.779 8	0.776 9	0.775 2	0.744 1	0.752 3	0.758 3	0.779 5	0.770 2
ΔA	1.002 4	1.009 8	1.016 6	1.004 6	1.063 6	1.061 0	1.053 8	1.003 1	1.035 5

表 3 空白实验结果

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A_0)	1.806 8	1.798 7	1.808 9	1.812 4	1.812 3	1.807 7	1.807 8	1.813 2	1.799 2	1.815 5	1.812 3

3.8 共存离子的影响

测定 0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Se(IV), 当相对误差控制在 $< \pm 5\%$ 以内时: 5 000 倍量的 NO_3^- , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- ; 3 000 倍量的 Mg^{2+} ; 2 000 倍量的 Cu^{2+} , SO_4^{2-} , Pb^{2+} ; 1 000 倍量的 Cd^{2+} , Al^{3+} ; 500 倍量的 Ag^+ 以及 100 倍量的 NO_2^- , Fe^{3+} 都不干扰体系的测定, 表明催化指示反应体系选择性较好。

4 样品分析

4.1 实验材料

市售大蒜, 市售黑木耳, 荷兰乳牛即溶高钙脱脂乳粉购自集美菜市场。

样品前处理: 将买来的大蒜去皮, 黑木耳去根去杂质, 洗净后切碎经 70℃ 干燥箱烘干(20 h 左右), 用高速万能粉碎机粉碎备用。牛乳粉直接称取消化即可。

4.2 样品消化

称取牛乳粉 5.0 g, 黑木耳和大蒜粉各 2.5 g, 分

别加混酸 [$V(\text{HNO}_3) : V(\text{HClO}_4) = 4 : 1$] 40 mL 浸泡 12 h 后, 进行消解至淡黄绿色清亮液体, 稍冷即为无色。

每种样品另准备同样的 1 份, 加入 1.0 mL 硒标准工作液(1.0 μg 硒), 同样条件进行消解。

在实验中, 因为所用混酸是 HNO_3 和 HClO_4 , 均不干扰硒的测定, 无需做混酸空白试验, 可直接用混酸进行消化。

4.3 样品中痕量硒的测定

将消解好的试样继续加热蒸至湿盐状, 用超纯水溶解稀释, 用 NaOH 溶液调节酸度与 Se(IV) 标准工作液酸度相同($\text{pH} = 1.0$), 同时定容 25 mL, 测定时取 5.0 mL 按实验方法进行测定。测得的吸光度如表 4 所示, 根据线性回归方程计算含硒量(见表 5)。折算回样品的量, 则得样品中硒的含量见表 6。

表 4 样品中硒的吸光度测定结果

样 品	乳 粉		大 蒜		黑木耳	
	不加标	加标	不加标	加标	不加标	加标
A ₀	1.806 8	1.806 8	1.806 8	1.806 8	1.806 8	1.806 8
A	1.025 0	0.453 7	0.831 6	0.298 5	1.071 9	0.518 2
ΔA	0.781 8	1.353 1	0.975 2	1.508 3	0.734 9	1.288 6

表 5 样品中硒的测定结果 μg/mL

样 品	测得量	加标量	加标测得量	回收率/%
乳 粉	0.208	0.200	0.403	97.5
大 蒜	0.274	0.200	0.456	91.0
黑木耳	0.192	0.200	0.381	94.5

表 6 样品中硒的含量 μg/g

样 品	乳 粉	大 蒜	黑木耳
含 量	0.208	0.548	0.384

结果表明,本法测定的回收率较好,结果令人满意。而原子荧光法测定牛乳标准品(GBW08509)及大蒜标准品(GBW08552)中硒含量分别为 0.22 μg/g^[7]和 0.50 μg/g^[8],紫外光度法测定黑木耳中硒含量为 0.35 μg/g^[9],与本法测定结果无显著性差异。

参 考 文 献

1 李家熙,张光弟,Appleton J D,等. 人体硒缺乏与过剩的地

球化学环境特征及其预测[M]. 北京:地质出版社,2000. 1~2
2 龚正君,张新申. 分光光度法测定硒的最新进展[J]. 皮革科学与工程,2004,14(5):38~43
3 李秀梅. 微量元素硒与人体健康[J]. 人参研究,2004,19~21
4 Liu Q, Wang D J, Jiang X J, et al. Effects of the interactions between selenium and phosphorus on the growth and selenium accumulation in rice(Oryza Sativa)[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2004, 26: 325~330
5 Gudzenko L V, Pantaler R P, Blank A B. Catalytic spectrophotometric determination of nanogram amounts of selenium(IV)[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2004, 59(10): 935~938
6 安 哲,鲁伟军,邬 冰,等. 催化动力学分光光度法测定痕量硒(Ⅳ)[J]. 中国地方病学杂志,1998,17(3):181~182
7 王国红,顾春红,贾新峰,等. 原子荧光法测定奶粉中硒的含量[J]. 石河子大学学报,2003,7(2):124
8 严淑云,杜 新,宝 塔,等. 应用氢化物原子荧光法测定大蒜中硒[J]. 仪器仪表与分析监测,2003,3:33~34
9 吴凤山,吴 涤. 光度法测定黑木耳中微量硒[J]. 光谱实验室,2004,21(4):719~721

Determination of Trace Selenium(Ⅳ)in Foods by Catalytic Kinetic Spectropotometry

Lai Haitao Bai Yue

(School of Biotechnology, Jimei University, Xiamen 361002, China)

ABSTRACT A new catalytic kinetic method for determining trace Selenium(Ⅳ)was described. Selenium(Ⅳ)can catalyze the discolouring oxidizing reaction of methylene blue by potassium bromate with hydrochloric acid medium. The linear range of determination was 0-0.02 μg/mL, The detection limit for Se(Ⅳ)was 1.25×10⁻¹⁰ g/mL. Satisfactory results have been obtained from determination of trace Se(Ⅳ)in milk, garlic and Jew's-ear foodstuff.
Key words catalytic kinetic, methylene blue, trace selenium determination

市
场
动
态

美国如新集团投资 1 亿美元进军中国保健品市场

美国最大的直销公司之一如新集团表示,该公司 2006 年将追加 2 000 多万美元投资,使在华总投资额超过 1 亿美元,以加强科技创新及新品推广,实现长期进军中国保健品市场的发展战略。

目前公司已在中国内地开设了 140 多家专卖店和 5 家工厂。其中包括上海奉贤个人保养品工厂、浙江生物萃取技术中心、上海浦东金桥第 2 代生物光子扫描仪生产基地和正在建设中的上海华茂保健品工厂以及鸡西的蜜儿餐工厂。他们已着手向中国商务部和国家工商总局申请直销牌照,同时根据计划在中国内地市场推出“G3 活能饮品”和“第 2 代生物光子扫描仪”。将在中国市场采用独有的“专卖店加专职销售员”的模式经营,严格地监管销售员工,对销售员所有涉嫌违反国家法规及公司规定的行为做出及时处理。

由中美两国科学家联合开发的“G3 活能饮品”,富含类胡萝卜素,可从根本上加强人体抗氧化能力,目前已在美国和加拿大市场上投放。与之配套的“生物光子扫描仪”则能在 2min 内测出人体内类胡萝卜素的含量,从而了解其健康状况和抗氧化能力,有针对性调整使用营养保健品。

该集团 2006 年将继续在中国内地开办新的专卖店,使总数超过 200 家,将从沿海地区城市向内地所有地区延伸。