

催化褪色光度法测定乳粉中微量锌*

桑宏庆 陈守江 蔡华珍 武梅

(安徽技术师范学院, 凤阳, 233100)

摘 要 在硫酸介质中, 锌对过氧化氢氧化甲基橙的反应体系具有催化作用, 且甲基橙被氧化后的褪色程度 ΔA 与锌的含量有线性关系, 据此建立了甲基橙褪色光度法测定微量锌的新方法。本法最大吸收波长为 506 nm, 表观摩尔吸光系数为 $1.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 锌的浓度在 $0 \sim 5.2 \mu\text{g/mL}$ 范围内符合比尔定律, 检出限为 $0.12 \mu\text{g/mL}$, 回收率在 $92.3\% \sim 101.5\%$ 之间, 相对标准偏差为 $1.2\% \sim 3.3\%$ 。测定结果与标准方法无显著性差异。

关键词 锌, 催化, 甲基橙, 褪色光度法, 测定

锌是人体必需的微量元素, 缺锌会影响 DNA、RNA 及蛋白质的合成, 造成生长迟缓, 智力衰退等^[1]。因此, 微量锌的测定对研究生命科学和生物医学具有重要意义。

测定锌的方法主要有双硫腙比色法^[2], PAN 比色法^[3], 原子吸收分光光度法等^[4]。本文研究发现, 在硫酸介质中, Zn^{2+} 对过氧化氢氧化甲基橙的反应有催化作用, 使甲基橙溶液在 506 nm 波长处的吸光度明显降低, 甲基橙的褪色程度 ΔA 与 Zn^{2+} 的浓度在 $0 \sim 5.2 \mu\text{g/mL}$ 范围内符合比尔定律, 吸光度至少保持 2 h 不变。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

722S 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), FA2004 电子分析天平(上海精科天平厂), HH-6 数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司)。

1.1.2 试剂

锌标准贮备液, 1.3 g/L ; 锌标准使用液, $2.6 \mu\text{g/mL}$, 用锌标准贮备液逐级稀释配制质量分数 0.05% 甲基橙溶液; 硫酸溶液, 4 mol/L ; 体积分数 3% H_2O_2 溶液。以上试剂均为分析纯, 试验用水为三重蒸馏水。

1.2 试验方法

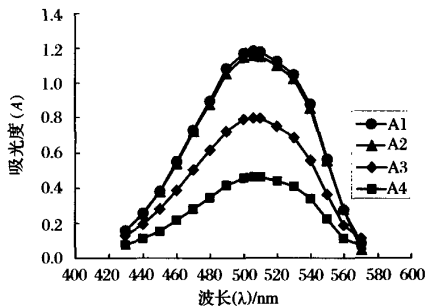
向 50 mL 容量瓶中加入 4 mol/L 硫酸 3 mL , 0.05% 甲基橙溶液 1.0 mL , 3% H_2O_2 溶液 3 mL , 锌标准使用液 1.0 mL , 用蒸馏水稀释至刻度摇匀, 置于

数显恒温水浴锅中于 100°C 反应 30 min , 然后用流水冷却至室温, 用 1 cm 比色皿, 以蒸馏水为参比, 在 506 nm 波长处测定其吸光度 A , 同时作试剂空白测定其吸光度 A_0 , 求出差值 $\Delta A = A_0 - A$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按照试验方法扫描得吸收光谱如图 1, 图 1 可见反应体系的最大吸收波长均在 506 nm 处, 且形状基本相同, 故是单纯的褪色反应, 所以本文选用 506 nm 为测定波长。



A1 - $4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 3 mL + 0.05% 甲基橙 1 mL ,
 A2 - $4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 3 mL + 0.05% 甲基橙 1 mL + $2.6 \mu\text{g/mL Zn}^{2+}$ 1 mL ,
 A3 - $4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 3 mL + 0.05% 甲基橙 1 mL + $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 3 mL ,
 A4 - $4 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 3 mL + 0.05% 甲基橙 1 mL + $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 3 mL + $2.6 \mu\text{g/mL Zn}^{2+}$ 1 mL 。

图 1 吸收光谱

从图 1 可知, A1 是甲基橙在酸性介质中的吸收曲线, A2 是在 A1 体系中加入 Zn^{2+} 后的吸收曲线, A1 和 A2 两者基本重合, 说明甲基橙与 Zn^{2+} 不反应。A3 是在 A1 体系中加入 H_2O_2 后的吸收曲线, A3 的吸光值比 A1 明显降低, 说明 H_2O_2 对甲基橙具有氧

第一作者: 学士, 讲师

* 安徽省教育厅自然科学研究项目 (No. 2004kj083)

收稿日期: 2004-11-30, 改回日期: 2005-03-02

化作用,使之褪色。A4 是在 A3 体系中加入 Zn^{2+} 后的吸收曲线,A4 的吸光值降低程度比 A3 更明显,说明 Zn^{2+} 可以催化 H_2O_2 氧化甲基橙,使该氧化反应进行的程度更深,褪色程度更大。

2.2 试验条件的选择

2.2.1 酸度的影响

试验结果表明,4 mol/L 的 H_2SO_4 加入量在 3.0 mL 时,测得的吸光度差值 ΔA 最大,所以本文选择 H_2SO_4 的加入量为 3 mL,如图 2 所示。

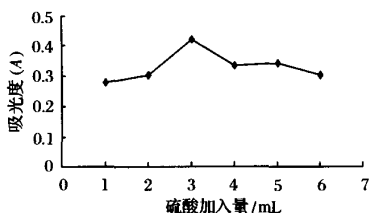


图2 酸度的影响

2.2.2 甲基橙溶液用量的影响

试验结果表明,0.05% 甲基橙用量在 1.0 mL 时,吸光度差值 ΔA 最大,如图 3。

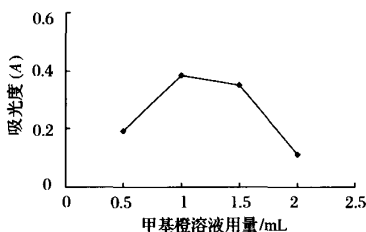


图3 甲基橙溶液用量的影响

2.2.3 H_2O_2 用量的影响

试验表明 3% H_2O_2 加入量为 3 mL 时吸光度差值 ΔA 最大,如图 4 所示。

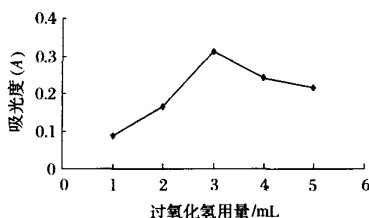


图4 H_2O_2 用量的影响

2.2.4 反应温度及时间的确定

试验表明,反应在室温下进行的速度非常缓慢,在试验观察的 1.5 h 内吸光度差 ΔA 无明显变化。

本文试验了不同温度和不同时间对此反应的影响,结果表明,在 100℃ 反应 30 min,然后用流水冷却终止反应可得到较大的吸光度差 ΔA 。

2.2.5 体系的稳定性

体系在 100℃ 反应 30 min 后迅速用流水冷却到室温, ΔA 在 2 h 内基本保持稳定,如图 5 所示。

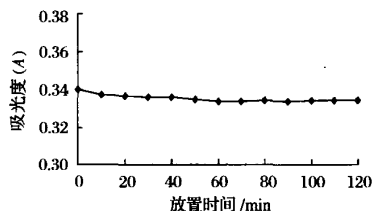


图5 体系稳定性的测定结果

2.3 共存离子的影响

本文对常见的共存离子进行了干扰试验。结果表明,在测定 2.6 $\mu\text{g/mL}$ 的 Zn^{2+} 时,相对误差控制在 $\pm 5\%$ 之内,允许 500 倍的 K^+ 、 Na^+ ,450 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,300 倍的 Cu^{2+} ,150 倍的 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} ,50 倍的 NH_4^+ 、 NO_3^- 共存。

2.4 标准曲线及精密度检验

本法表观摩尔吸光系数为 $1.2 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$,锌浓度在 0~5.2 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,其浓度与吸光度差值 ΔA 呈良好的线性关系,按文献[5]计算得线性回归方程为 $\Delta A = 0.0910 C + 0.0024$,相关系数为 0.9997。标准曲线见图 6 所示。

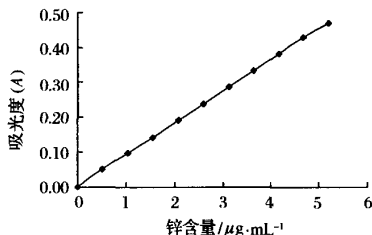


图6 标准曲线

用本方法的试剂空白重复 12 次测定,其相对标准偏差为 2.64%,说明该法有良好的精密度。结合工作曲线,按 3 δ/S 得出本法的检出限为 0.12 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.5 样品分析

2.5.1 样品中锌的测定

用本法对几种样品进行分析,样品处理按文献[6]进行。分析结果见表 1。

表 1 样品中锌的测定结果 (n = 6)

样 品	测得值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD /%
乳粉 1	112.51 117.62 111.63	113.55	2.6
	110.52 113.67 115.47		
乳粉 2	121.48 113.51 115.50	116.15	3.3
	112.50 117.50 116.51		
人的头发	80.09 81.71 82.04	81.76	1.2
	81.35 82.56 82.78		
火腿肠	31.20 32.12 32.09	31.60	1.7
	32.05 31.05 31.07		
鸡 蛋	9.97 10.11 10.25	10.09	1.2
	9.95 10.03 10.21		

表 3 含量测定结果比较

样 品	本法结果 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	双硫脲法 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对偏差(本法 对双硫脲法)/%
乳 粉 1	113.42	117.35	-3.34
乳 粉 2	115.41	119.76	-3.63
人的头发	81.76	84.15	-2.84
火腿肠	31.60	30.94	+2.13
鸡 蛋	10.09	10.34	-2.41%

3 结 论

在确定的最佳工作条件下,本法的线性范围为 0~5.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 表观摩尔吸光系数为 $1.2 \times 10^4 \text{L}/\text{mol}\cdot\text{cm}$, 检出限为 0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 相对标准偏差为 1.2%~3.3%, 回收率在 92.3%~101.5%。

参 考 文 献

1 程介克,刘锦春,江祖成等.痕量分析[M].北京:化学工业出版社,1993.13
2 中华人民共和国国家标准汇编.水质中锌的测定——双硫脲分光光度法[S].GB7472-1987,北京:中国标准出版社,1992.151~154
3 中华人民共和国国家标准汇编.硫铁矿和硫精矿中锌含量的测定[S].GB/T2468:3—1996,北京:中国标准出版社,1997.56~59
4 邱海欧,陈群丽,汤志勇.流动注射在线萃取-火焰原子吸收法测定食用盐中的锌[J].分析实验室,2002,21(2):70
5 无锡轻工业大学·天津轻工业学院合编.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,1983.369~370
6 黄孝辉,司成敏.配方乳粉中镁、锌的测定[J].质量检验,2002,2(2):44~45

2.5.2 回收率实验

在样品溶液中加入锌标准使用液,按样品分析操作进行回收率实验,测定结果见表 2 所示。

表 2 回收率测定结果

试样含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	加入量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率 /%
1.14	0.26	1.38	92.3
1.14	0.52	1.63	94.2
1.14	0.78	1.89	96.2
1.14	1.04	2.11	93.3
1.14	1.30	2.46	101.5

由表 1、表 2 可知, Zn^{2+} 催化 H_2O_2 氧化甲基橙褪色光度法测定微量锌的方法用于样品中锌的测定,其精密度和回收率都较好。

2.5.3 本法与标准法(双硫脲法)的比较

Determination of Trace Zinc
by Catalysis Discoloration Spectrophotometry

Sang Hongqing Chen Shoujiang Cai Huazhen Wu Mei

(Anhui Technical Teacher's College ,Fengyang, 233100,China)

ABSTRACT Zinc has catalysis ability in the system of H_2O_2 oxidize methyl orange in H_2SO_4 medium, and the discoloration extent of methyl orange has a linearity to the content of zinc. Based on this fact, a new photometric method for the determination of zinc was proposed. The absorptive maximum is 506 nm, with an apparent molar absorption of $1.2 \times 10^4 \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$. Beer's law was obeyed in the concentration range from 0 to 5.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The detection limit of this method was 0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the recovery was between 92.3%~101.5%, the relative standard deviation was 1.2%~3.3%.

Key words zinc, catalysis, methyl orange, discoloration spectrophotometry, determination