

极谱络合吸附催化波法测定食品中痕量铁

刘辉秦杰 (徐州工程学院食品学院, 江苏徐州 221008)

摘要 [目的] 应用极谱络合吸附催化法测定食品中痕量铁。[方法] 应用单扫描示波极谱法研究 Fe^{3+} 、5-Br-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙胺基酚(5-Br-PADAP)、TEA、 NaNO_2 及其络合物的单扫描示波极谱波。选择不同 pH 值, 不同浓度 TEA、5-Br-PADAP、 NaNO_2 , 分析它们对峰电流的影响。最后, 测定了自来水、河水、啤酒、赤豆中痕量铁。[结果] 在 $0.4 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O NH}_4\text{Cl}$ 底液 ($\text{pH}=9.26$) 加入三乙醇胺 (TEA) (1+3) 和 2.0 mol/L NaNO_2 体系中得到 1 个非常灵敏的 Fe^{3+} -TEA-5-Br-PADAP- NaNO_2 配合物吸附催化波, 其峰电位为 $-0.72 \text{ V (vs. SCE)}$ 。 Fe^{3+} 浓度在 $0.01 \sim 300.00 \text{ ng/ml}$ 浓度范围内与二阶导数波高呈线性关系。[结论] 单扫描示波极谱法灵敏度高, 选择性好, 操作简单, 可成功地运用于各类水样、食品中微量或痕量铁的测定。

关键词 Fe^{3+} ; 5-Br-PADAP; TEA; NaNO_2 ; 单扫描示波极谱

中图分类号 TS207.5+1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)22-09372-02

Determination of Trace Iron in Food by Polarographic Adsorptive Catalytic Wave Method

LIU Hui et al (College of Food, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008)

Abstract [Objective] The research aimed to determine the trace iron in food by polarographic adsorptive catalytic wave method. [Method] The single sweep oscillographic wave of Fe^{3+} , 5-Br-PADAP, TEA, NaNO_2 and their complex Fe^{3+} -TEA-5-Br-PADAP- NaNO_2 were studied by single sweep oscillographic wave method. And the effects of different pH value, different concentration TEA, 5-Br-PADAP, NaNO_2 on peak current were analyzed. Finally, the trace iron of tap water, river, beer and adzuki bean was determined. [Result] The results showed that Fe^{3+} -TEA-5-Br-PADAP- NaNO_2 complex exhibited a sensitive single sweep oscillographic wave at $-0.72 \text{ V (vs. SCE)}$. A linear relationship between peak currents and concentrations of Fe^{3+} held in the range $0.01 \sim 300.00 \text{ ng/ml}$. [Conclusion] The single sweep oscillographic wave method was characterized by high sensitivity, good selectivity and simple operation, and could be used in determination of trace iron in all kinds of water sample and food.

Key words Fe^{3+} ; 5-Br-PADAP; TEA; NaNO_2 ; single sweep oscillographic wave method

铁与人类联系极为密切, 对生物体内微量或痕量铁的测定有着重要的意义。对于环境及食品样品中铁的测定已有很多报道。常用的方法有分光光度法、原子吸收光谱法、电化学方法、等离子体质谱法等。但它们均存在一定的缺点。为此, 笔者用极谱络合吸附催化波法测定食品中痕量铁, 旨在为生物体内微量或痕量铁的测定提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

(1) 仪器: JP1A 型示波极谱仪(成都仪器厂生产); PHS-3C 型酸度计。

(2) 试剂。 Fe^{3+} 标准溶液: 称取 1.078 g 硫酸铁铵, 置于 100 ml 烧杯中。加入 30 ml 水、 5 ml H_2SO_4 溶解后, 全部转移到 250 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 其浓度为 0.50 ng/ml 。使用时, 再分次稀释到 0.05 ng/ml 。

5-Br-PADAP[2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙胺基酚] 溶液: 称取 0.011 g 固体 5-Br-PADAP, 用 50% 乙醇稀释于 25 ml 容量瓶中, 定容, 摇匀。其浓度为 $1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 使用时再稀释至 $1.34 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

三乙醇胺 (TEA) (1+3); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O NH}_4\text{Cl}$ (0.4 mol/L); NaNO_2 (2.0 mol/L): 称取 69.0 g NaNO_2 于烧杯中, 加水 500 ml 溶解后, 转入试剂瓶中, 储存于冰箱中备用。

以上试剂除 NH_4Cl (GR) 外均为 AR 级, 所用水为去离子水。

1.2 方 法 取一定量的铁标准溶液 (0.05 mol/L) 于 50 ml 容量瓶中, 依次加入适量的 $0.4 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O NH}_4\text{Cl}$ 溶液、TEA、 $1.34 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 5-Br-PADAP、 2.0 mol/L NaNO_2 , 定容至刻度, 摇匀, 放置 5 min 。取出 20 ml 试液于电解杯中, 用 JP1A

型示波极谱仪记录二阶导数峰电流, $E_p = -0.72 \text{ V (vs. SCE)}$, 起始电位为 $-0.30 \text{ V (vs. SCE)}$ 。

2 结果与分析

2.1 Fe^{3+} 、5-Br-PADAP、TEA、 NaNO_2 及其络合物的单扫描示波极谱波 浓度为 $0.4 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O NH}_4\text{Cl}$ 溶液 + TEA 底液本身在 $-0.3 \sim -1.5 \text{ V}$ 电位内无峰, 见图 1(1)。5-Br-PADAP 在该底液 ($\text{pH}=9.26$) 在 $-0.60 \text{ V (vs. SCE)}$ 及 $-1.39 \text{ V (vs. SCE)}$ 有 2 个峰, 见图 1(2)。 Fe^{3+} + 5-Br-PADAP + TEA + $0.4 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O NH}_4\text{Cl}$ 底液中于 $-0.72 \text{ V (vs. SCE)}$ 左右产生一灵敏的导数波, 见图 1(3)。 Fe^{3+} + 5-Br-PADAP + TEA + NaNO_2 波形同图 1(3), NaNO_2 的加入只使 $-0.72 \text{ V (vs. SCE)}$ 处的峰高增加, 对 $-0.60 \text{ V (vs. SCE)}$ 及 $-1.39 \text{ V (vs. SCE)}$ 处 2 个峰无影响, 见图 1(4), 该波形为典型的吸附导数波形图。

2.2 底液条件选择

2.2.1 酸度影响。 pH 值的影响十分显著, pH 值在 $8.5 \sim 10.2$ 内峰电流较大且稳定, 为使缓冲容量大, 该文选用 pH 值为 9.26。

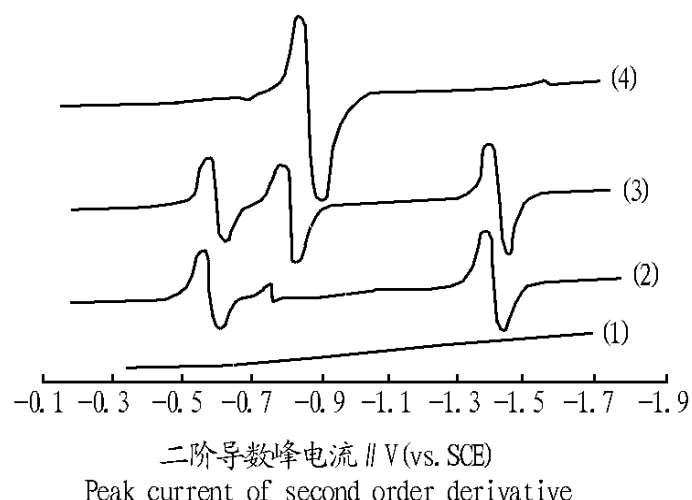


图1 各种溶液的波形图

Fig.1 Oscillogram of each kind of solution

2.2.2 TEA 浓度影响。 分别选其浓度 (TEA 水) 在 1:1、1:2、

1.3、1.4 时测定对峰电流的影响,结果表明TEA 浓度在1.3 时峰电流最大,抗其他离子干扰较强。因此,选TEA 浓度为1.3。

2.2.3 5-B-PADAP 浓度影响。5-B-PADAP 浓度在 $1.00 \times 10^{-4} \sim 1.45 \times 10^{-4}$ mol/L 内峰电流最大且较稳定。因此,该文选取5-B-PADAP 浓度为 1.34×10^{-4} mol/L。

2.2.4 NaNO₂ 浓度影响。研究了NaNO₂ 浓度在1.0 ~4.0 mol/L 内对峰电流的影响。结果随着浓度的增加,峰电流增加,当达到1.6 mol/L 时,峰电流最大且基本稳定。因此,该文选用NaNO₂ 浓度为2.0 mol/L。

2.2.5 共存离子的影响。在上述体系中,铁含量在1 μg 时,以下离子存在量对测定无干扰(以 μg 计):N²⁺(0.5)、Zn²⁺

(10)、Al³⁺(5)、Pb²⁺(10)、Cu²⁺(5)、Mg²⁺(800)、Na⁺(50)、Ca²⁺(1000)、Sn⁴⁺(150)、Se⁴⁺(1)、Mn²⁺(1000)、Mo⁵⁺(10)、Gr³⁺(10)、Ti²⁺(40)、V⁵⁺(200)、W⁶⁺(300)、Sr²⁺(1000)、Ba²⁺(1000)。

2.3 工作曲线 在上述底液条件下作标准曲线,结果线性区间为0.01 ~300.00 ng/ml,线性回归方程为:Y=0.3936 X+0.06707,相关系数r=0.9977。

2.4 样品分析 对于水样可以直接取样分析,而对于其他食品样品经微波消解后分析,与原子吸收法比较,结果如表1所示。由表1可知,该法用于测得Fe³⁺ 含量灵敏度很高,精密度和回收率都很好,与原子吸收法测定结果基本一致。因此,该法可以广泛应用于食品中微量或痕量铁的测定。

表1 食品样品中微量铁的测定结果(n=3)

Table 1 The determination results of trace Fe in food samples (n=3)

样品 Samples	原子吸收法 Atomic absorption spectrometry	极谱络合吸附催化波法 Polarographic complexation adsorption catalytic wave method	RSD %	加入量 Addition quantity	测得量 Measured quantity	回收率 % Recovery
自来水 Tap water	0.011	0.015	1.6	0.05	0.0646	99
河水 River water	0.065	0.064	1.2	0.05	0.1180	106
啤酒 Beer	0.024	0.039	4.6	0.05	0.0860	92
赤豆 Adzuki bean	0.044	0.041	2.0	0.05	0.0905	99

3 结论与讨论

该研究在TEA-5-B-PADAP-NaNO₂ 底液中于-0.62 V(vs.SCE) 处有1 极谱波,在-1.39 V(vs.SCE) 处还有1 个极谱波。上述溶液中加入微量Fe³⁺ 时在-0.72 V(vs.SCE) 处产生1 个灵敏度极高的导数波,此峰与前峰相差90 mV(vs.SCE)。该导数峰高与Fe³⁺ 浓度在0.01 ~300.00 ng/ml 下有好的线性关系。试验确定了20 种金属离子在一定比例范围对测定

无干扰。该方法应用于各类水样、食品样品中微量或痕量铁的测定,结果令人满意。

参考文献

- [1] 朱明华. 仪器分析 M. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [2] 高小霞. 极谱催化波 M. 北京: 科学出版社, 1991.
- [3] 张著森, 黄田富. Fe-中性红-NO₂⁻ 极谱催化波的研究及应用 J. 龙岩学院学报, 2007, 25(3): 61-62.
- [4] 王曙, 刘怡. Fe-络合吸附波研究 J. 冶金分析, 1995, 15(5): 22-24.

(上接第9360 页)

示。上述2 条曲线表明,中间和左下角的凝聚集团均具有不变的分形维数,且维数大致相等。各情况随机取10 次模拟结果进行平均,结果显示集团的分维数D_f 均为1.67。可见,集团与集团间的相互作用并没有影响集团的分形维数。

由此可知,集团与集团之间存在着明显的相互作用。这种影响与集团间的距离有关。为了弄清集团间距离对集团的相互影响,笔者还在该模型的基础上研究了由2 个种粒子聚集产生的“双集团”(即在生长区域的中心放置2 个距离为d 的种粒子,然后在上述模型相同的区域内产生随机运动粒子聚集而成的凝聚集团)。统计了在不同的距离d 时,集团的质心位置与集团种粒子的距离。结果发现,当距离较小时,质心偏离种粒子较远,但随着距离的增大,质心偏离种粒子的距离逐渐减小,并且逐渐趋向于零。所以,集团与集团之间的相互影响会随着距离的进一步增大而消失。然而,在整个变化过程中,集团的分形维数基本保持在1.65 ~1.70。

3 结论

经过模拟研究,发现随机运动粒子的产生、行走与凝聚规则与传统的DLA 模型相似,但由于集团与集团间存在着相互作用,不同区域的凝聚集团生长概率不同。中间集团的生长受到外部集团的抑制,而外部集团则受到内部集团的排斥,使得

不同区域的凝聚集团形态不同,在集团与集团之间形成生长概率几乎为零的“非生长区域”。区域大小与集团种子之间的距离有关,但各集团的分形维数相同,约为1.67。

参考文献

- [1] WIEN T A, SANDER L M. Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon [J]. Phys Rev Lett, 1981, 47(19): 1400-1403.
- [2] 杨展如. 分形物理学 M. 上海: 上海科技教育出版社, 1996.
- [3] 吴锋民, 王衍, 吴自勤. 一维随机成核生长模型 J. 物理学报, 1996, 45(12): 1960-1969.
- [4] 况颐, 陈彦光. DLA 和 DBM 模型与城市生长的分形模拟 J. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2007, 12(3): 303-308.
- [5] MEAKIN P. Diffusion controlled cluster formation in 2-6 dimensional space [J]. Phys Rev A, 1983, 27(3): 2616-2623.
- [6] WENG J Q. Some research on diffusion limited aggregation [J]. Chinese Phys Lett, 1987, 4(9): 417-420.
- [7] WENG J Q. The screening behavior in diffusion limited aggregation [J]. Comm Pure Theory Phys, 1987, 8(1): 113-117.
- [8] 李军民, 张义宽. 一个分形生长的计算机模拟及其维数 J. 西安科技学院学报, 2000, 20(2): 169-172.
- [9] 庞寿全, 陈乐, 陈洁, 等. 聚集生长凝聚集团平均特征长度与粒子数关系研究 J. 广西科学, 2007, 14(4): 386-388.
- [10] 谢国锋, 王德武, 应纯同. 改进的DLA 方法模拟薄膜二维生长 J. 物理学报, 2005, 54(5): 2212-2219.
- [11] 翁甲强, 孔令江, 陈光旨. 扩散控制聚集集团对无规行走粒子的屏蔽行为 J. 物理学报, 1990, 39(7): 1035-1043.
- [12] 疏学明, 方俊, 申世飞, 等. 火灾烟雾颗粒凝并分形特征性研究 J. 物理学报, 2006, 55(09): 4466-4471.
- [13] 谢云霞, 罗文峰, 李后强. 大气颗粒物的分形特征 J. 世界科技研究与发展, 2004, 26(6): 24-29.