

铬天青 S 瑞利光散射技术测定食品中的钙

庞向东, 张又丹, 李晓蓉, 李巍, 江虹*

(长江师范学院化学化工学院, 武陵山片区绿色发展协同创新中心, 重庆 408100)

摘要:在酸性 Tris-盐酸缓冲溶液中, 铬天青 S 与 Ca(II) 和溴化十六烷基三甲基铵反应生成离子缔合物, 使瑞利光散射 (RLS) 信号明显增强并产生瑞利散射新光谱, 最大瑞利散射峰位于 370 nm, Ca(II) 的质量浓度在 0.003~0.10 mg/L 范围内与三元体系的瑞利散射增强程度 (ΔI_{RLS}) 呈线性关系, 检出限为 2.8 ng/mL, 定量限为 0.42 g/100 g。据此建立了快速、灵敏、准确测定 Ca(II) 的 RLS 新方法, 同时还研究了三元体系的适宜反应条件、反应机理、共存物质的影响及 RLS 光谱特征。样品的加标回收率为 98.14%~102.0%, 相对标准偏差 $RSD(n=6)$ 为 1.8%~2.3%, 该方法适于市售奶制品中 Ca(II) 的测定。

关键词: 铬天青 S; 溴化十六烷基三甲基铵; Ca(II); 瑞利光散射; 食品

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0229-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.053

Determination of calcium in food by Rayleigh light scattering technique with chrome azurol S

PANG Xiang-dong, ZHANG You-dan, LI Xiao-rong, LI Wei, JIANG Hong*

(Collaborative Innovation Center for Green Development in Wuling Mountain Areas, School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: In an acid Tris-hydrochloric acid buffer solution, chrome azurol S reacts with calcium (II) and hexadecyl trimethyl ammonium bromide to form an ion association complex, which leads to a distinctly enhanced Rayleigh light scattering (RLS) signal of system and the appearance of a new Rayleigh light scattering spectrum. The maximum Rayleigh scattering peak is located at 370 nm. The mass concentration of calcium (II) in the range of 0.003 to 0.10 mg·L⁻¹ exhibits linear relationship to the Rayleigh scattering enhanced intensity (ΔI_{RLS}) of system, with a detection limit of 2.8 ng·L⁻¹ and a quantitative limit of 0.42 g/100 g. Based on these results, a rapid, sensitive and accurate new Rayleigh light scattering method is established for determining Ca(II). The suitable reaction conditions, reaction mechanism, influence of coexisting substances and RLS spectral characteristics for ternary system are discussed. The recoverable rate of samples and $RSD(n=6)$ are in the ranges of 98.14%–102.0% and 1.8%–2.3%, respectively. This method is suitable for the determination of calcium (II) in commercial milk products.

Key words: chrome azurol S; hexadecyl trimethyl ammonium bromide; Ca²⁺; Rayleigh light scattering; food

钙对婴幼儿的成长发育有着非常重要的作用, 若钙缺乏, 则会导致佝偻病, 影响骨骼发良; 若钙过量, 则会引起泌尿系统、消化系统及血清系统等的疾病。婴幼儿主要是通过饮食摄入钙质, 尤其是婴幼儿配方奶粉是其主要食品。鉴于此, 对婴幼儿配方奶粉中钙含量的测定有一定的重要性和必要性。目前, 国内外已报道的检测钙的方法主要有: 原子吸收法^[1-2]、原子发射法^[3-4]、离子色谱法^[5-6]、电感耦合等离子体发射光谱法^[7-8]、电化学法^[9]、核磁共振光谱法^[10-11]、激光诱导击穿光谱法^[12]、分光光度法^[13-14]、滴定法^[15-16]等。这些方法中有的条件要求严格, 有的仪器价格偏贵, 有的灵敏度、选择性、精密度等欠佳。笔者以铬天青 S 为探针, 表面活性剂溴化十六烷基三甲基铵为增敏剂, 利用近年新发展起来的高灵敏瑞利散射技术来研究婴幼儿配方奶粉

中钙含量的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-2500 型荧光分光光度计, 日本日立公司生产; pH S-3C 精密酸度计, 上海虹益仪器仪表有限公司生产。

1.0×10⁻⁴ mol/L 铬天青 S 溶液 (CAS), 上海迈瑞尔化学技术有限公司生产; Ca(II) 标准溶液: 准确称取适量的 110℃ 干燥过的 CaCO₃ (质量分数为 99.99%, 上海迈瑞尔化学技术有限公司生产) 于小烧杯中, 加少量水润湿, 盖上表面皿, 慢慢滴加 5 mL 1:1 盐酸溶液, 搅拌, 溶解后用超纯水稀释并定容至 500 mL, 即配成 40.08 mg/L Ca(II) 标准贮备液。取该贮备液适量, 用水稀释配成 0.400 8 mg/L 操作

收稿日期: 2017-09-17

基金项目: 重庆市教委科技基金资助项目 (KJ1401226); 长江师范学院科技基金资助项目 (2016CXX201)

作者简介: 庞向东 (1962-), 男, 理学学士, 副教授, 研究方向为分子光谱分析, cspdxsch123456@163.com; 江虹 (1956-), 女, 理学学士, 教授, 研究方向为分子光谱分析, 通讯联系人, jianghongch@163.com。

液。混合酸溶液:4 份硝酸与 1 份高氯酸混合,配成 4:1 的混合酸溶液。pH 3.0~9.5 的三羟甲基氨基甲烷(Tris)-盐酸溶液:将适量 0.20 mol/L Tris 溶液与适量 0.10 mol/L 盐酸溶液混合,用酸度计测定并配成不同 pH 的溶液。十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB,上海乙基化工有限公司生产)溶液:称取适量 CTMAB,用少量无水乙醇溶解后,加水配成 4.00×10^2 mg/L 溶液。所有试剂均为分析纯,水为超纯水。

样品:婴幼儿配方奶粉(1[#]~3[#]),购于当地超市。

1.2 样品处理

用固定质量称量法准确称取婴幼儿配方奶粉 1[#]~3[#]各 0.200 0 g(允许误差 $\pm 0.000 1$ g),分别置于 250 mL 烧杯中,加 20~30 mL 混合酸,盖上表面皿,在电热板上加热消化至无色透明。加 10 mL 超纯水,继续加热(除去多余的硝酸)至烧杯中的液体约 2~3 mL 时,取下,冷却,加适量超纯水,搅拌,将溶液转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。取该溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,即得待测液。

1.3 实验方法

用移液管准确移取适量的 0.400 8 mg/L Ca(II)标准溶液于 10 mL 具塞比色管中,再顺序加入 2.50 mL 1.00×10^{-4} mol/L 铬天青 S 溶液、1.00 mL pH 5.03 Tris-盐酸溶液及 0.10 mL 4.00×10^2 mg/L 十六烷基三甲基溴化铵溶液,用水定容至 10 mL,摇匀,20 min 后在荧光光度计上同步扫描瑞

利光散射光谱(RLS)($\lambda_{ex} = \lambda_{em} = 220$ nm,测定狭缝为 10 nm),根据谱图求得最大散射波长处体系的 RLS 强度 I_{RLS} 及试剂空白的瑞利光散射强度 I_0 ,计算 $\Delta I_{RLS} = I_{RLS} - I_0$ 。

2 结果与讨论

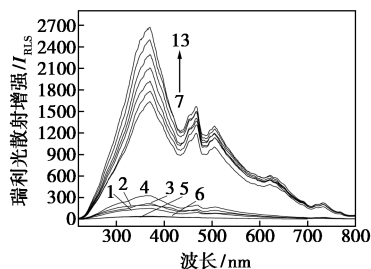
2.1 Ca(II)-CAS-CTMAB 的 RLS 光谱特征

Ca(II)-CAS-CTMAB 体系的瑞利光散射光谱图如图 1 所示。从图 1 中曲线 1~6 可以看出,单独的 Ca(II)溶液、铬天青 S(CAS)溶液、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)溶液、CAS 的酸性溶液、CTMAB 的酸性溶液及 Ca(II)-CAS 的酸性溶液的 RLS 强度均很微弱。虽然曲线 4 的 CAS 溶液与 Ca(II)溶液能以静电引力结合生成离子缔合物,但他们的 RLS 强度仍很微弱,不能用于定量分析。当在 CAS 的酸性溶液中加入 CTMAB 溶液后,RLS 信号显著增强,其 $I_0 = 1635$,最大瑞利散射峰位于 370 nm(曲线 7)。继续加入不同质量浓度的 Ca(II)标准溶液时,RLS 强度随着 Ca(II)质量浓度的增加呈线性增强,一定浓度范围内的 Ca(II)的质量浓度与体系的 RLS 增强程度 ΔI_{RLS} 呈线性关系,可用于 Ca(II)的定量分析。其反应机理:CAS 是一种酸性染料,可与 Ca(II)反应,也可与 CTMAB(阴离子表面活性剂)反应,因此该体中存在竞争反应。可能的反应为:CAS 先与 Ca(II)以静电引力结合生成带负电荷的缔合颗粒,再与 CTMAB 以静电引力作用生成三元离子缔合物;或 CAS 先与 CTMAB 以静电引力作用生成带负电荷的缔合颗粒,再与

(上接第 228 页)

- [10] Manginell R P, Radhakrishnan S, Shariati M, *et al.* Two-dimensional modeling and simulation of mass transport in micro-fabricated pre-concentrators[J]. *IEEE Sens J*, 2007, 7(7): 1032-1041.
- [11] Tian W C, Chan H K L, Lu C J, *et al.* Multiple-stage micro-fabricated pre-concentrator-focuser for micro gas chromatography system[J]. *J Micro-electro-mechSyst*, 2005, 14(3): 498-507.
- [12] Whiting J J, Fix C S, Anderson J M, *et al.* Presented in part at the international conference on solid state sensors and actuators-transducers[C]. 2009, Denver, CO, June, 2009.
- [13] M S, Vasa N J, Agarwal V, Chandapillai J. UV photo-ionization based asymmetric field differential ion mobility sensor for trace gas detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 195: 44-51.
- [14] Reidy S, George D, Agah M, *et al.* Temperature-programmed GC using silicon microfabricated columns with integrated heaters and temperature sensors[J]. *Anal Chem*, 2007, (79): 2911-2917.
- [15] Mc Nair H M, Miller J M. *Basic gas chromatography*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [16] Liu J, Sun Y, Howard D J, *et al.* Fabry-perot cavity sensors for multipoint on-column micro gas chromatography detection[J]. *Anal Chem*, 2010, (82): 4370-4375.
- [17] Liu J, Gupta N K, Wise K D, *et al.* Demonstration of motionless Knudsen pump based micro-gas chromatography featuring micro-fabricated columns and on-column detectors[J]. *Lab Chip*, 2011, (11): 3487-3492.
- [18] Popiel S, Sankowska M. Determination of chemical warfare agents and related compounds in environmental samples by solid-phase micro-extraction with gas chromatography[J]. *J Chromatography A*, 2011, 1218: 8457-8479.
- [19] Kim S J, Reidy S M, Block B P, *et al.* Micro-fabricated thermal modulator for comprehensive two-dimensional micro gas chromatography: Design, thermal modeling, and preliminary testing[J]. *Lab Chip*, 2010, (10): 1647-1654. ■

Ca(II)结合生成三元离子缔合物。



1—0.040 1 mg/L Ca(II); 2— 2.50×10^{-5} mol/L CAS; 3— 2.50×10^{-5} mol/L CAS, pH 5.03; 4—0.040 1 mg/L Ca(II)— 2.50×10^{-5} mol/L CAS, pH 5.03; 5—4.00 mg/L CTMAB; 6—4.00 mg/L CTMAB, pH 5.03; 7—13—0.0, 0.008 02, 0.016 0, 0.024 1, 0.032 1, 0.040 1, 0.048 1 mg/L Ca(II)— 2.50×10^{-5} mol/L CAS—4.00 mg/L CTMAB, pH 5.03

图1 Ca(II)-CAS-CTMAB的RLS光谱

2.2 反应条件

2.2.1 溶液酸度

考察了最大散射波长处,不同pH的Tris-盐酸溶液对Ca(II)-CAS-CTMAB体系 ΔI_{RLS} 的影响,结果如图2所示。从误差线图可知,当体系 ΔI_{RLS} 较大,灵敏度较高时,最适宜的pH范围是4.6~5.5,最佳pH是5.03。大于或小于该pH时, ΔI_{RLS} 均有不同程度的降低,故实验中选用pH5.03的Tris-盐酸溶液,适宜用量为1.0 mL。

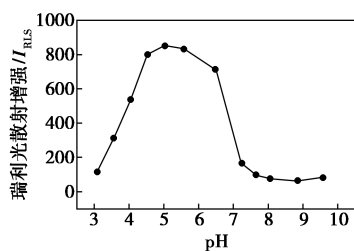


图2 pH的影响

2.2.2 CAS溶液的浓度

考察了最大散射波长处,不同浓度的CAS溶液对Ca(II)-CAS-CTMAB体系 ΔI_{RLS} 的影响,结果如图3所示。从误差线图可以看出,当体系灵敏度最

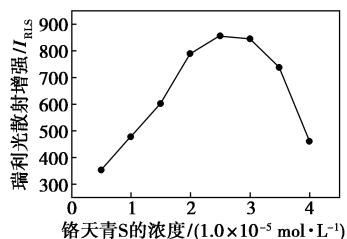


图3 铬天青S浓度的影响

高, ΔI_{RLS} 最大时,CAS溶液的最佳浓度为 2.50×10^{-5} mol/L。当CAS溶液浓度大于或小于该值时,体系的 ΔI_{RLS} 均有不同程度的降低。故实验中选用2.50 mL 1.00×10^{-4} mol/L CAS溶液。

2.2.3 CTMAB溶液的浓度

在最大瑞利散射波长处,分别考察了2种阳离子表面活性剂、2种阴离子表面活性剂及2种非离子表面活性剂对Ca(II)-CAS体系 ΔI_{RLS} 的影响。结果表明,阴离子和非离子表面活性剂对体系均无增敏性,而阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲基铵和溴代十六烷基吡啶对体系有一定的增敏性,其中以CTMAB溶液的增敏性较强,故选择用CTMAB作体系的增敏剂。随继考察了不同浓度的CTMAB溶液对Ca(II)-CAS-CTMAB体系 ΔI_{RLS} 的影响。结果表明,当体系 ΔI_{RLS} 最大,灵敏度最高时,CTMAB溶液的最佳质量浓度为4.00 mg/L,故实验中选用 4.00×10^2 mg/L CTMAB溶液0.10 mL。

2.2.4 试剂加入顺序

在最大瑞利散射波长处,考察了各试剂溶液加入顺序对Ca(II)-CAS-CTMAB体系 ΔI_{RLS} 的影响。结果表明,当体系 ΔI_{RLS} 最大,灵敏度最高时,试剂的最佳加入顺序为:Ca(II)溶液、CAS溶液、Tris-盐酸溶液、CTMAB溶液,故实验中按此最佳加入顺序加入各试剂溶液。

2.2.5 反应时间

考察了最大散射波长处,三元反应时间对Ca(II)-CAS-CTMAB体系 ΔI_{RLS} 的影响。实验表明,三元反应在开始至20 min内,随着时间的进行,体系 ΔI_{RLS} 逐渐增大, $\Delta I_{RLS}-t$ 曲线表现为一条斜线,表明从配好溶液开始~20 min内,三元反应并未进行完全;20 min以后,曲线几乎处于同一平台上,表明三元反应进行完全需20 min,三元缔合物的稳定时间至少1 h。故实验选在20 min后进行。

2.3 标准曲线的绘制

在最佳条件下,按1.3中所述实验方法配制Ca(II)标准系列溶液,并按测定方法设定仪器参数,扫描瑞利光散射光谱,作 $\Delta I_{RLS}-\rho(\rho: \text{mg/L})$ 标准曲线,结果如图4所示。由图4可以看出,Ca(II)的质量浓度在0.003~0.10 mg/L范围内与 ΔI_{RLS} 呈线性关系;该方法的一元线性回归方程为 $\Delta I_{RLS} = -21.56 + 21\ 208\rho$;相关系数 $r = 0.998\ 8$;检出限为2.8 ng/L;定量限为0.42 g/100 g。

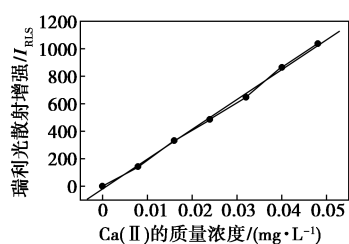


图 4 标准曲线

2.4 共存物质的影响

在最大瑞利散射波长处,考察了常见共存物质对测定 0.040 08 mg/L Ca(II)的影响。结果表明,相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时,下列物质不干扰测定:200 倍的 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、尿素、柠檬酸三钠;100 倍的 Sn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ;50 倍的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} ;30 倍的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 I^- 、 S^{2-} 。故该方法具有良好的选择性。

3 分析应用

分别准确移取 1.2 中所述的各待测样液 1.00 mL,分别按 1.3 中所述实验方法配制溶液(以样液代替标液),在仪器设定的参数下,扫描各溶液的瑞利散射光谱,根据标准曲线及谱线图求得各待测样液中 Ca 的含量($n=6$),再求出原始样品中 Ca 的含量,并与国标法 GB/T 5009.92—2016(EDTA 络合滴定法,简称为 TITRN)进行比较。同时做 3 个不同加标梯度的回收试验。结果如表 1 所示。

表 1 样品分析结果及回收试验 ($n=5$)

样品	样品测得值/ ($\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$)		本底值/ (10^{-4}mg)	加标量/ (10^{-4}mg)	测得 平均值/ (10^{-4}mg)	回收 率/%	RSD/ %	
	RLS	TITRN						
1 [#]	478	470	0.9560	0.4008	1.355	99.55	1.8	
					1.002	1.950	99.20	2.3
					2.004	2.948	99.40	2.0
2 [#]	562	569	1.124	0.6012	1.714	98.14	2.2	
					1.202	2.310	98.67	2.2
					2.605	3.708	99.19	2.0
3 [#]	607	600	1.214	0.4008	1.622	101.8	2.0	
					1.202	2.435	101.6	2.0
					2.605	3.872	102.0	2.1

4 结论

在酸性条件下,用铬天青 S 作探针,十六烷基三甲基溴化铵作增敏剂,利用瑞利光散射技术测定奶

制品中 Ca(II)的质量浓度。该方法简便、快速、灵敏,并具有良好的选择性、准确度(回收率为 98.14%~102.0%)和精密度(相对标准偏差为 1.8%~2.3%),能满足痕量分析要求,该方法的测定结果与国标法基本接近,适于批量婴幼儿奶粉中 Ca 的定量测定。

参考文献

- [1] 张金生,林静,李丽华,等.火焰原子吸收法测定蒙古奶茶中的钙、镁、锌[J].现代化工,2012,32(2):94-96.
- [2] 朱国忠,徐艳燕,庞燕.连续光源火焰原子吸收光谱法测定氧化镍中钴铜锌铁钙镁[J].冶金分析,2017,37(3):48-52.
- [3] Yu J,Zhang X M,Lu Q F,et al.Determination of calcium and zinc in gluconates oral solution and blood samples by liquid cathode glow discharge-atomic emission spectrometry [J]. Talanta, 2017, 175:150-157.
- [4] Nil O, Suleyman A. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca,K and Mg in various cheese varieties[J].Food Chemistry,2016,192:295-298.
- [5] 梁勇,龚淑果,樊华,等.卷烟滤嘴中钠、钾、镁、钙的检测及其迁移率的测定[J].分析试验室,2017,36(8):943-947.
- [6] 于海英,李俊婕,王小兵,等.阳离子交换离子色谱法测定钙镁片中钙、镁离子含量[J].药物分析杂志,2017,37(4):644-648.
- [7] 叶少媚,李浩洋,陈海莹,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定配合饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的方法研究[J].粮食与饲料工业,2015,(10):62-64.
- [8] 成勇.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硫酸氧钒中钙镁镍铜铝铁[J].冶金分析,2016,36(2):65-70.
- [9] Natalia A,Javier M V,Jordi S,et al.Solid contact ion sensor with conducting polymer layer copolymerized with the ion-selective membrane for determination of calcium in blood serum [J]. Analytica Chimica Acta,2016,943:50-57.
- [10] Yulia B M, Thomas K, Christopher T, et al. Rapid NMR determination of inorganic cations in food matrices: Application to mineral water [J]. Food Chemistry, 2016, 221:1828-1833.
- [11] 张玉娜,韩悦,白文强,等.3 种大蒜中矿物质元素含量的测定及分析[J].食品研究与开发,2017,38(12):140-142.
- [12] 刘涛,李青苗,梁悦,等.激光诱导击穿光谱法测定丹参中钙、镁离子含量[J].成都大学学报(自然科学版),2016,35(1):9-12.
- [13] Haller A, Zauner S, Managhebaly A, et al. Measuring calcium content of human milk on a microfluidic chip [J]. Procedia Engineering, 2016, 168:105-108.
- [14] Zolaikha R, Raouf G. Simultaneously detection of calcium and magnesium in various samples by calmagite and chemometrics data processing [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 169:72-81.
- [15] 刘建华,戴文杰,常欢. EDTA 络合滴定法联合测定硅钙钡镁合金中钙钡镁[J].冶金分析,2015,35(2):70-73.
- [16] 张敬皓,邓阿利,王会东,等.儿童补钙剂中钙含量的测定研究[J].赤峰学院学报(自然科学版),2016,32(4):7-10. ■