

双波长分光光度法测定食品中的钙

王玉宝, 陈玉静*, 候法菊

(鲁东大学化学与材料科学学院, 山东 烟台 264025)

摘 要: 本实验研究偶氮胂 I 与钙的显色反应, 在平平加存在下, pH9.5 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲体系中, 钙与偶氮胂 I 形成稳定的紫色络合物, 以 480nm 为参比波长, 570nm 为测定波长, 建立了双峰双波长分光光度法测定钙含量的新方法。结果表明: 本法较单波长光度法有较高的灵敏度, 表观摩尔吸光系数为 $6.16 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$, 钙含量在 $0 \sim 1.3 \mu\text{g/ml}$ 范围内符合比尔定律。该方法用于食品中钙的测定, 结果满意。

关键词: 双波长分光光度法; 偶氮胂 I; 钙

Dual-wavelength Spectrophotometric Determination of Calcium in Food

WANG Yu-bao, CHEN Yu-jing*, HOU Fa-ju

(College of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: In the presence of peregol, calcium reacts with arsenazo I to form a stable purple complex in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ buffer solution (pH 9.5), and then with the measuring and reference wavelengths of 570 nm and 480 nm respectively, a new dual-wavelength dual-peak spectrophotometric method for the determination of calcium content was developed in this study. The results showed that the dual-wavelength spectrophotometer is more sensitive than the single-wavelength spectrophotometer, $\epsilon_0 = 6.16 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$, and the calcium content accords with Bill's law in the range of 0 to $1.3 \mu\text{g/ml}$. The method was applied in the determination of calcium in milk powder and glucose samples. The obtained results are satisfying.

Key words: dual-wavelength spectrophotometry; arsenazo I; calcium

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)06-0216-03

钙是人体内最丰富最活跃的元素之一, 在人体内发挥着极其重要的作用。研究发现, 广泛涉及内、外、妇、儿、老年及肿瘤等多个学科的 120 余种疾病均与缺钙有关^[1], 补钙成为人们越来越关心的话题, 钙的测定也引起人们的广泛关注。

目前测定钙的报道虽然很多^[2-4], 但其选择性较差或灵敏度低。本实验采用双波长光度法研究了在碱性介质中钙与偶氮胂 I 的显色反应, 建立一种测定钙的新方法, 该体系未见报道。该方法灵敏度高, 选择性也较好, 此法用于食品中钙的测定, 获得满意结果。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

钙标准溶液: 准确称取 0.2498g 碳酸钙, 1:1 的盐酸溶解后, 定容于 100ml 容量瓶中, 使用时稀释至 $10 \mu\text{g/ml}$; 0.4g/L 偶氮胂 I 溶液; pH9.5 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液;

1% 平平加。所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

7200 型可见分光光度计 上海尤尼柯仪器有限公司; HH-S 恒温水浴锅 金坛市恒丰仪器厂; FC-204 电子天平 上海精密仪器有限公司天平厂。

1.2 方法

取 2ml $10 \mu\text{g/ml}$ 的钙标准溶液置于 25ml 的比色管中, 依次加入 2.0ml 0.1% 平平加, 7.0ml pH9.5 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液, 3.0ml 0.4g/L 偶氮胂 I, 用水稀释至刻度, 摇匀。5min 后, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 于波长 570nm 处测定有色络合物的吸光度 A_{570} , 再以络合物溶液为参比, 在波长 480nm 处测定试剂空白吸光度 A_{480} , 以 $\Delta A = A_{570} + A_{480}$ 代替单波长测定中的 A。

2 结果与分析

2.1 吸收曲线

收稿日期: 2008-04-25

基金项目: 鲁东大学科研基金项目(L20082901)

作者简介: 王玉宝(1969-), 男, 高级实验师, 本科, 主要从事食品分析研究。E-mail: wyblmf1969@163.com

* 通讯作者: 陈玉静(1979-), 女, 助教, 硕士, 主要从事分析化学研究。E-mail: rabbit197968@sina.com

取适量的钙标准溶液,以实验方法显色,按单波长法测定吸光度,发现有色络合物的最大吸收波长为570nm,试剂的最大吸收波长为480nm,如图1所示。为提高灵敏度,本实验采用双峰双波长法,以570nm为测量波长,以480nm为参比波长,测定结果见图2。

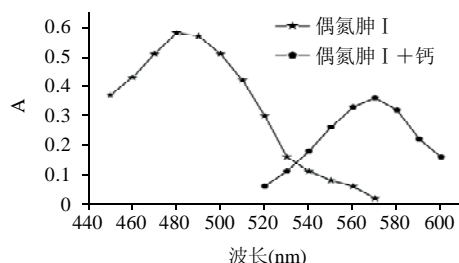


图1 吸收曲线

Fig.1 Visible absorption spectra of arsenazo I and arsenazo I-calcium

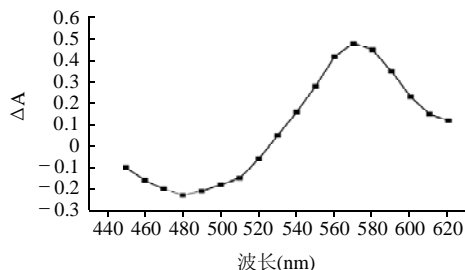


图2 双波长吸收曲线

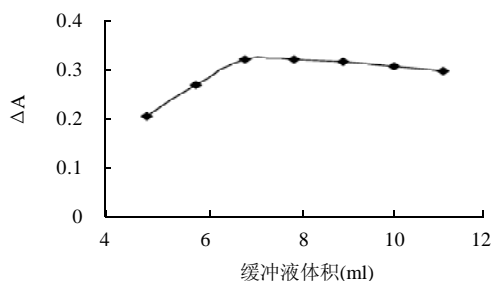
Fig.2 Dual-wavelength absorption spectra

2.2 缓冲溶液 pH 值及用量的影响

按实验方法,改变溶液的 pH 值考察溶液酸度对反应的影响。结果如表1所示,在 pH9.5 的溶液中钙和偶氮胍 I 配合物的灵敏度最高。

表1 不同 pH 值对 ΔA 的影响
Table 1 Effects of pH value on ΔA

pH	7.5	8.5	9.5	10.5	11.5
ΔA	0.21	0.43	0.70	0.32	0.23

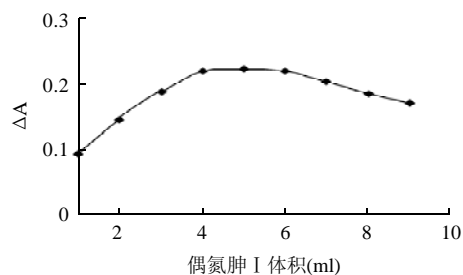
图3 ΔA 随缓冲液用量变化的吸收曲线Fig.3 Effects of volume of $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ at pH 9.5 buffer on ΔA

同时考察了缓冲液的用量对反应的影响,结果见图3。当缓冲液的用量为7.0ml时,络合物的吸光度最大,

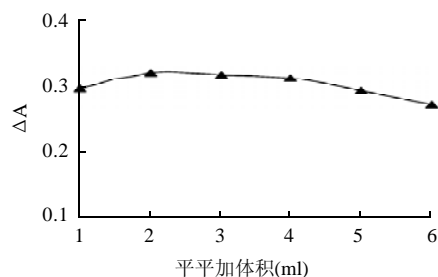
故本实验选择 pH9.5 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲体系,用量为7.0ml。

2.3 试剂用量的选择

其他条件不变,改变偶氮胍 I 的用量,结果见图4。实验表明偶氮胍 I 用量在4.0~6.0ml 之间时,吸光度较大且基本恒定,所以选择加入偶氮胍 I 4.0ml。

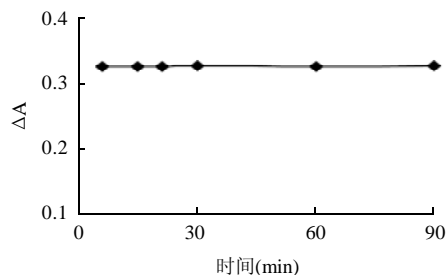
图4 ΔA 随偶氮胍 I 用量变化的吸收曲线Fig.4 Effects of arsenazo I volume on ΔA

同样,按实验方法改变平平加的用量,结果见图5。结果表明平平加对 Ca 络合物有一定的增敏作用,平平加用量在2.0~5.0ml 时吸光度基本一致,故本实验选择平平加用量2.0ml。

图5 ΔA 随平平加用量变化的吸收曲线Fig.5 Effects of peregall volume on ΔA

2.4 显色时间和稳定性

考察了不同显色时间对反应的影响,结果见图6。实验表明,在室温下,钙与偶氮胍 I 的显色反应5min 即稳定,可稳定1h 以上,本实验选择溶液混合,定容5min 后测定。

图6 ΔA 随反应时间变化的吸收曲线Fig.6 Changes of ΔA with color time

2.5 标准曲线

配制系列浓度梯度(取钙标准溶液 0.25、0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0ml)的标准溶液,按实验方法测定,得出显色反应的表观摩尔吸光系数为 $6.16 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$, 是单波长光度法的 1.3 倍。钙浓度在 $0 \sim 40 \mu\text{g}/25\text{ml}$ 的范围内符合朗伯 - 比尔定律,其双波长光度法的线性回归方程为: $\Delta A = 0.4659C + 0.0119$, 相关系数 0.9985。

2.6 共存元素的影响

在确定的实验条件下,测定含 1.0mg/L 钙的体系,分别加入不同量常见离子进行实验,控制相对误差在 $\pm 5\%$ 以下,结果表明允许 20 倍量的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} , 10 倍量的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 存在。

2.7 样品分析

准确称取 0.2000g 奶粉样品于瓷坩埚中,炭化 0.5h ,然后于 550°C 马弗炉中灰化 4h ,取出冷却至室温,润湿, 1.0ml 盐酸(1:1)溶解,转移至 100ml 容量瓶中,定容,摇匀。

准确称取 0.2000g 葡萄糖试样于烧杯中,加入 0.5ml 盐酸(1:1)溶解,转移至 100ml 容量瓶中,定容,摇匀,按实验方法进行钙含量的测定,并进行加标回收率实验,测定结果见表 2。

表 2 不同食品中钙的测定 ($n=6$)

Table 2 Determination results of calcium in infant and pregnant milk powder and middle-aged and aged and children glucose samples ($n=6$)

样品	本法测定值 (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)	标准加入量 (mg/L)	回收率 (%)
婴儿奶粉	13.76	1.8	10.0	102.7
孕妇奶粉	25.12	1.6	10.0	99.2
中老年葡萄糖	9.82	2.1	10.0	98.3
儿童葡萄糖	10.20	2.3	10.0	101.6

3 结 论

从实验结果可以看出,双波长光度法测定钙的含量,灵敏度较高,应用于实际样品的测定效果理想。

参考文献:

- [1] 高爱民. 人体必需的营养元素——钙[J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22(1): 66-67.
- [2] 张文德. 一种选择性测定微量钙的光度分析方法[J]. 理化检验: 化学分册, 1999, 35(5): 221-222.
- [3] 张美荣, 王鹏, 王林. 一阶导数吸光光度法直接测定水和食品中钙[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(6): 324-328.
- [4] 赵红伟. 火焰原子吸收光度法测定人发中的钙[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (11): 1335-1336.