

离子液体作为新型光度增敏剂测定食品中微量铝(III)

沙 鸥^{1,2}, 丁军楠¹, 马卫兴¹

(1. 淮海工学院化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

摘 要: 建立以离子液体溴化十四烷基咪唑盐($C_{14}\text{minBr}$)作为新型光度增敏剂测定食品中铝(III)含量的方法。在pH值为4.8的Britton-Robinson缓冲液中, 离子液体 $C_{14}\text{minBr}$ 对 Al^{3+} -铬天青体系具有增敏作用, 形成 $\text{Al(III)-CAS-}C_{14}\text{minBr}$ 三元配合物, 并在621nm波长处有最大吸收, 铝的质量浓度在 $0.001\sim 0.150\mu\text{g/mL}$ 范围内符合朗伯比尔定律, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{621}=1.942\times 10^5\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。将该法用于粉丝与粉皮中微量铝的测定, 结果与火焰原子吸收光度法测定结果一致, 回收率在97.8%~101.8%之间。

关键词: 离子液体; 食品; 铝; 增敏

Determination of Trace Aluminum in Foods by Ionic Liquid Sensitized Spectrophotometric Method

SHA Ou^{1,2}, DING Jun-nan¹, MA Wei-xing¹

(1. School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China;

2. Department of Chemistry, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: A new ionic liquid sensitized spectrophotometric method was developed on the basis of the $\text{Al(III)-chromeazurol S (CAS)-1-}n\text{-tetradecyl-3-methylimidazolium (}C_{14}\text{minBr)}$ system. In the presence of Britton-Robinson buffer solution at pH 4.8, the color reaction of Al(III) with chromeazurol S (CAS) could be sensitized by the addition of ionic liquid, $C_{14}\text{minBr}$. The maximum absorption wavelength of the stationary ternary complex $\text{Al(III)-CAS-}C_{14}\text{minBr}$ was 621 nm and the apparent molar absorption coefficient of the complex was $1.942\times 10^5\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$. Beer's law was obeyed for Al(III) in the range of $0.001\sim 0.150\mu\text{g/mL}$. The developed method was used for the determination of vermicelli and could result in the consistent results from flame atomic absorption spectrophotometry. The recovery rates in the spiked samples were in the range of 97.8%~101.8%.

Key words: ionic liquid; food; aluminum; sensitization

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)06-0156-04

医学研究表明, 长期摄入铝元素, 可能会导致早老性痴呆、骨骼软化等病症, 且铝易蓄积在人体组织器官并产生慢性毒性, 因此准确测定食品中的微量铝有着十分重要的意义^[1-2]。目前, 已有多种技术用于铝元素的测定, 如分光光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电化学法、电感耦合等离子体光谱法等, 其中以分光光度法应用最为广泛^[3-10]。光度法显色剂可以使用苯基荧光酮、铬天青S等。铝-铬天青S是较为经典的方法, 该法选择性高, 但灵敏度相对较低。而长链离子液体由于含有亲水性的离子基和疏水性的有机支链, 具有表面活性剂的特性, 可以作为光度法的增敏剂来使用^[11-16]。本实验选择离子液体(ILs)溴化十四烷基咪唑增敏铝(III)-铬天青S(CAS)显色体系

测定铝含量, 对离子液体增敏铝(III)-铬天青S显色条件进行优化, 并将该法应用于市售粉丝、粉皮中微量铝(III)的测定, 以为食品中微量铝(III)的测定提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

粉丝、粉条购于连云港农产品批发市场。

铬天青S 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 磷酸、硫酸、硼酸、硫酸铝(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 溴代十六烷基咪唑(纯度99%) 上海成捷离子液体有限公司。

收稿日期: 2011-11-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21101069); 江苏省环保科研课题(2012010); 2012年江苏省海洋资源开发研究院科技开放基金项目(JSIMR02); 2012年度淮海工学院大学生创新训练项目(淮工院发[2012]82号)

作者简介: 沙鸥(1979—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为食品分析与环境化学分析。E-mail: 7993259@163.com

铝标准溶液：精密称取0.6167g的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，加水溶解后移至50mL容量瓶中配制成1.00g/L铝储备液，临用时稀释为1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作溶液；铬天青S溶液($5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)、溴化十四烷基咪唑溶液($\text{C}_{14}\text{minBr}$, 1.0g/L)、Britton-Robinson缓冲液(pH1.8~7.0)均为分析纯；实验用水为二次蒸馏水。

1.2 仪器与设备

2550双光束紫外-可见分光光度计 日本岛津公司；pHS-25型pH计 上海精科雷磁公司；TAS-990AFG型原子吸收分光光度计 北京普析通用仪器有限公司；2K-82B型真空干燥箱 上海宜川仪表厂。

1.3 方法

1.3.1 样品的预处理

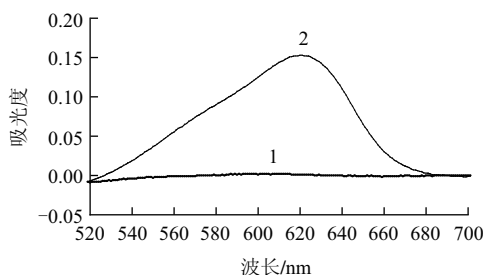
将市售粉丝或粉皮剪碎后，准确称取一定量碎粉丝或粉皮样品于瓷坩埚中，加入少量水浸润，置于电炉上慢慢炭化至不再冒烟，再于550℃电阻炉中灰化6h，取出冷却，用4.50mL 6mol/L盐酸溶液溶解灰分，定量转移至50mL容量瓶中，摇匀备用。取处理好的样品溶液1.00mL于100mL容量瓶中，用NaOH溶液调节样品溶液pH值为4.0左右，用蒸馏水稀释至刻度，作为样品溶液。

1.3.2 测定方法

准确移取适量Al(III)标准工作溶液于10mL比色管中，依次加入2.00mL pH4.8的Britton-Robinson缓冲液，1.00mL CAS溶液以及1.00mL $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 溶液，用水稀释至刻度并摇匀，室温反应30min，同时配制相应的试剂空白，以试剂空白为参比，于621nm波长处测定该体系的吸光度。

2 结果与分析

2.1 吸收曲线



1. Al(III)+CAS; 2. Al(III)+CAS+ $\text{C}_{14}\text{minBr}$; $C_{\text{Al(III)}}=0.10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

图1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra

按测定方法配制溶液，在520~700nm波长范围内，以各体系试剂空白为参比，分别对Al(III)+CAS与Al(III)+CAS+ $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 体系进行光谱扫描，结果如图1所示。Al(III)+CAS在测定波长范围内无吸收，待向Al(III)+CAS体系中

加入1.0g/L $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 后，Al(III)与CAS和 $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 形成三元络合物，在621nm波长处有最大吸收，吸光度明显增大，即 $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 有较强的增敏作用。因此，本实验选择621nm为测定波长。

2.2 pH值对体系吸光度的影响

实验考察了酸度对于体系吸光度的影响，仅改变溶液pH值，体系吸光度如图2所示，随pH值升高，体系吸光度逐渐增大，在pH4.8时体系吸光度达到最大值且稳定，随后体系吸光度逐渐减小。因此，体系选择pH4.8 Britton-Robinson缓冲液作为反应介质。

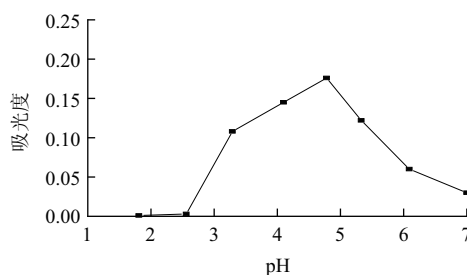


图2 pH值对体系吸光度的影响

Fig.2 Effect of pH on absorbance

2.3 CAS用量对体系吸光度的影响

固定pH4.8的B-R缓冲液用量为2.00mL，改变CAS溶液的加入体积，考察CAS用量对体系吸光度的影响，结果如图3所示。结果表明，CAS溶液的用量小于1.50mL时，吸光度随着CAS溶液体积增加而增大，说明反应不完全。CAS用量在1.50~3.00mL范围内时，体系吸光度较大且稳定，反应趋于完全，故选择加入2.00mL CAS溶液。

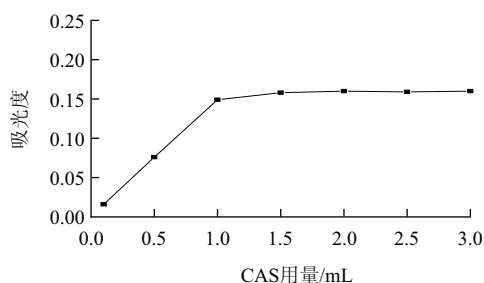
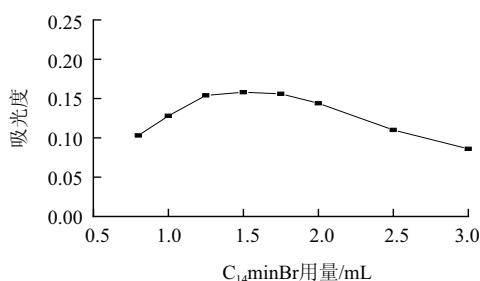


图3 CAS用量对测定结果的影响

Fig.3 Effect of CAS amount on determination results

2.4 $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 用量对测定结果的影响

固定pH4.8的B-R缓冲液用量为2.00mL，CAS用量为2.00mL，考察1.0g/L $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 溶液对体系吸光度影响，结果如图4所示，随着 $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 加入体积的增加，吸光度逐渐增大，当 $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 溶液的加入量为1.25~1.75mL时，吸光度最大且稳定，随后吸光度随着 $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 溶液体积增加而逐渐减小。因此选择1.0g/L $\text{C}_{14}\text{minBr}$ 用量为1.50mL。

图4 $C_{14}\text{minBr}$ 用量对体系吸光度的影响Fig.4 Effect of $C_{14}\text{minBr}$ amount on absorbance

2.5 温度对体系吸光度的影响

按测定方法, 仅改变体系的反应温度, 体系吸光度随温度变化如图5所示。结果表明, 该显色反应在20~60℃时吸光度稳定且较大, 温度高于60℃后, 吸光度有所减小, 并且在100℃时有少量固体颗粒析出。因此, 选择在室温条件下进行测定。

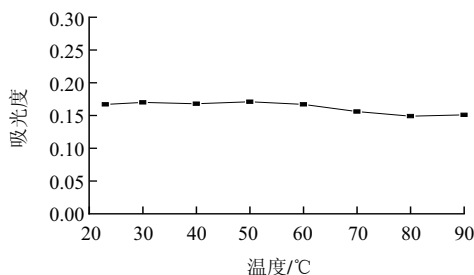


图5 温度对体系吸光度的影响

Fig.5 Effect of temperature on absorbance

2.6 显色时间对体系吸光度的影响

按测定方法, 考察反应体系的稳定性, 仅改变体系反应时间, 体系吸光度随反应时间变化如图6所示。在室温下反应30min后, 体系吸光度达到最大值并在1h内保持稳定, 故选择反应30min进行测定。

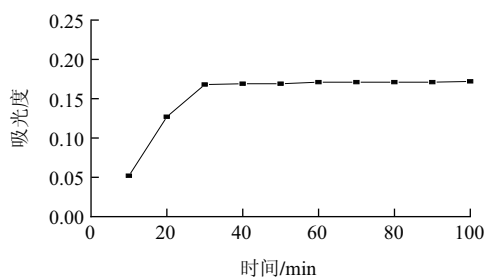


图6 反应时间对体系吸光度的影响

Fig.6 Effect of reaction time on absorbance

2.7 工作曲线与检出限

准确移取不同量的1.0μg/mL Al(III)标准溶液分别于10mL的比色管中, 依次加入2.00mL pH4.8 B-R缓冲溶

液, 2.00mL 铬天青溶液, 1.50mL 1.0g/L $C_{14}\text{minBr}$ 溶液, 蒸馏水定容至刻度, 摇匀, 静置30min, 于621nm波长处, 以试剂空白为参比, 测定吸光度, 并绘制工作曲线。铝(III)的质量浓度在0.001~0.150μg/mL范围内与吸光度A呈良好的线性关系, 线性回归方程为 $A_{621} = 3.5976c - 0.00381$, $r = 0.9996$, 络合物的摩尔吸光系数 $\epsilon_{621} = 1.942 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。对试剂空白进行11次平行测定, 利用 $3S/K$ (S为对试剂空白进行11次测定的标准偏差, K为标准曲线的斜率)求得仪器的检出限为0.0006μg/mL。

2.8 干扰离子影响

按试验方法, 加入干扰离子进行试验。结果表明, 对于测定0.050μg/mL的Al(III), 相对误差不超过±5%, 共存离子允许量(以倍数计): Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- (1000)、 Ni^{2+} (500)、 Zn^{2+} (300)、 Co^{2+} (200)、 Fe^{2+} (100)、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} (50)、 Fe^{3+} (1), Fe^{3+} 干扰严重, 但可加入1mL 5g/L的抗坏血酸作还原剂, 1mL 1.5g/L的邻菲罗啉作为掩蔽剂, 可消除此1mg Fe^{3+} 产生的干扰。故测定粉丝中微量铝时, 无需做分离预处理实验。

2.9 样品分析

将本方法用于市场购买的不同厂家生产的粉丝或粉皮中铝的测定。准确移取适量稀释后样品溶液, 按照工作曲线的测定方法测定样品中溶液的吸光度, 最后按照标准曲线的回归方程计算样品中铝含量, 并将测定结果与原子吸收光度法进行比较, 同时进行加标回收实验, 加标回收率在97.8%~101.8%之间, 结果如表1所示, 本法测定铝含量与火焰原子光度法测定铝含量误差在±5%以内。

表1 市售不同厂家粉丝、粉皮中Al(III)含量(n=6)

Table 1 Analytical results and recovery rates of the samples (n=6)

样品	本底值/(mg/kg)		加标量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
	本法	FAAS				
粉丝样品1	188.4	192.2	450.0	646.5	101.8	2.4
粉丝样品2	104.3	102.6	450.0	548.9	98.8	3.2
粉皮样品1	119.1	123.4	450.0	559.2	97.8	2.9
粉皮样品2	135.5	132.6	450.0	579.3	98.6	2.1

3 结论

本实验系统地考察了离子液体溴代十四烷基咪唑用量、显色剂用量、显色时间等对测定结果的影响, 在此基础上建立起测定粉丝中微量铝含量的胶束增溶分光光度法, 灵敏度较高, Al-CAS- $C_{14}\text{minBr}$ 三元络合物的表现摩尔吸光系数高达 $1.942 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。在最佳实验条件下, 对市售不同厂家粉丝和粉皮中微量铝的含量进行测定, 考察该方法的加标回收率, 并将测定结果与火焰原子吸收法进行对比, 结果表明, 该方法适用于粉丝中微量铝含量的测定。

参考文献:

- [1] 张加玲, 刘桂英. 铝对人体的危害、铝的来源及测定方法研究进展[J]. 临床医药实践杂志, 2005, 14(1): 3-6.
- [2] 郝丽, 姜俊, 闵健. 粉丝粉条行业发展与质量现状[J]. 监督与选择, 2008(4): 49-50.
- [3] 张美琴, 罗玲, 陈海仟, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水产品中的铝[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 156-159.
- [4] 熊居宏, 张潮, 题宗艳. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定面食中的铝[J]. 中国民康医学, 2011, 23(14): 1809; 1827.
- [5] 焦燕妮, 杨路平, 王国玲, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定猪肉中的硼和铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(7): 1635-1636.
- [6] 程代, 朱春秋, 许慧玲, 等. 8-羟基喹啉荧光分光光度法测定油炸食品中铝[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(4): 317-319.
- [7] 林木宁. 铭天青S-OP-CPB分光光度法测定食品中铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(6): 1568-1568.
- [8] DI Junwei, BI Shuping, YANG Tianyu, et al. Voltammetric determination of aluminum (III) using a reagentless sensor fabricated by sol-gel process[J]. Sens Actuators B: Chem, 2004, 99(2/3): 468-473.
- [9] KORENAGA T, MOTOMIZU S, TOEI K. Modified extraction procedure for the spectrophotometric determination of trace amounts of aluminum in sea-water with pyrocatechol violet and removal of excess of reagent[J]. Analyst, 1980, 105(1249): 328-332.
- [10] 陈素军, 朱力, 刘裕婷. 微波消解-石墨炉原子吸收法对食品中铝的测定[J]. 环境与职业医学, 2008, 25(2): 215-216.
- [11] THOMAS W. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99(8): 2071-2083.
- [12] ADAMS C J, EARLE M J, SEDDON K R. Catalytic cracking reactions of polyethylene to light alkanes in ionic liquids[J]. Green Chem, 2000(2): 21-24.
- [13] JIN Xiaoxia, YU Lei, GARCIA D, et al. Ionic liquid high temperature gas sensor array[J]. Anal Chem, 2006, 78(19): 6980-6989.
- [14] ANDERSON J L, ARMSTRONG D W, WEI G T. Ionic liquids in analytical chemistry[J]. Anal Chem, 2006, 78(9): 2892-2902.
- [15] BEHERA K, DAHIYA P, PANDEY S. Effect of added ionic liquid on aqueous Triton X-100 micelles[J]. Colloid Intef Sci, 2007, 307(1): 235-245.
- [16] 姜蓉蓉, 朱霞石. 微乳液/离子液体协同增敏分光光度法测定水中苯酚[J]. 分析化学, 2011, 39(6): 945-946.