

用碘离子修饰的 B-Z 化学振荡反应 测定辣椒面中的罗丹明 B

高锦章, 曾丽娟*, 任杰

(西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 利用碘离子修饰的 B-Z 振荡体系检测辣椒面中禁用色素罗丹明 B。结果表明, 在修饰的体系中检测罗丹明 B, 比在未修饰的体系中的灵敏度有所提高; 当丙二酸浓度为 0.105 mol/L、溴酸钾浓度为 5.80×10^{-2} mol/L、硫酸铈浓度为 1.60×10^{-3} mol/L、碘化钾的浓度为 2.5×10^{-4} mol/L、硫酸的浓度为 0.7 mol/L 时, 罗丹明 B 对修饰体系的扰动最大; 罗丹明 B 浓度为 $(7.50 \times 10^{-7} \sim 7.00 \times 10^{-4})$ mol/L 时, 振荡体系振幅变化与罗丹明 B 浓度的负对数之间呈现良好的线性关系, 检出限为 8.7×10^{-8} mol/L, 相关系数为 0.998 7。

关键词: 罗丹明 B; 碘离子修饰 B-Z 振荡体系; 检测

中图分类号: O657.15

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2013)03-0327-04

Determination of rhodamine B in capsicum powder by using a modified belousov-zhabotinskii oscillating chemical reaction

GAO Jin-zhang, ZENG Li-juan*, REN Jie

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: A modified belousov-zhabotinskii (B-Z) oscillating-chemical reaction with I^- ion is used to detect the rhodamine B in capsicum powder. The results show that detection sensitivity for rhodamine B is obvious improved in the modified detection system. When the concentration of malonic acid is 0.105 mol/L, the concentration of potassium bromate is 5.80×10^{-2} mol/L, the concentration of cerous sulfate is 1.60×10^{-3} mol/L, the concentration of kalium jodatium is 2.5×10^{-4} mol/L, and the concentration of sulphuric acid is 0.7 mol/L, rhodamine B showed the greatest perturbation on the modified system. When concentration of rhodamine B is 7.5×10^{-7} mol/L to 7.0×10^{-4} mol/L, the changes of amplitude is linearly proportional to the $-\lg C$, where C is the concentration of rhodamine B. The detection limit is 8.7×10^{-8} mol/L and the respective regression coefficient is 0.998 7.

Key words: rhodamine B; I^- ion modified B-Z system; determination

罗丹明 B(Rhodamine B, 四乙基罗丹明)又名玫瑰红 B, 俗称花粉红, 是一种人工合成的染料, 曾作为食用色素使用。研究发现, 罗丹明 B 可以造成老鼠的皮下组织出现肉瘤, 有致癌作用。国家已经明令禁止罗丹明 B 作为食品添加剂使用。

对罗丹明 B 的检测, 常见的有高效液相色谱-串联质谱法^[1]、高效液相色谱法^[2]、超高效液相色谱荧光检测法^[3]、高效液相色谱荧光检测法^[4]等, 这些方法虽然仪器灵敏度高, 检出限低, 但费用高, 难以

普及。近年来出现的化学振荡分析技术, 由于其设备简单, 易于操作, 耗样量少, 更加经济实惠, 且能满足食品分析的要求, 已成功用于检测多种氨基酸^[8]和无机离子^[5-9]等。高锦章等^[10-12]用阴离子修饰了 B-Z 振荡反应, 发现修饰后的 B-Z 振荡体系更加灵敏, 且已成功用于金属离子和某些有机物的测定。笔者在此基础上, 利用碘离子修饰的 B-Z 振荡体系测定辣椒面中禁用色素罗丹明 B, 现将结果报道如下。

收稿日期: 2012-12-27

基金项目: 中国-乌克兰政府间科技合作基金项目(043-05); 西北师范大学科技创新工程(KJCXGC-01); 甘肃省自然科学基金项目(1010RJZA015)

作者简介: 高锦章(1939—), 男, 山东菏泽人, 教授, 主要从事非线性化学研究; *通信作者, zlj19820906@163.com

1 材料与方法

1.1 供试材料及主要仪器

罗丹明 B、 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 、 KBrO_3 (天津市福晨化学试剂厂出品,分析纯); $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 KI (上海化学试剂公司出品,分析纯)。

主要仪器有:CHI-832 型电化学分析仪(上海市辰华有限责任公司);SY-601 型超级恒温水浴箱(天津市欧诺有限责任公司);ML-902 型磁力搅拌器(上海市浦仪有限责任公司);带恒温夹套玻璃反应器(50 mL)。

1.2 方法

1.2.1 碘离子修饰的 B-Z 振荡体系的建立

温度为303 K时,将9.2 mL 0.7 mol/L H_2SO_4 、4.2 mL 0.5 mol/L $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 、0.8 mL 0.04 mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 和5.8 mL 0.2 mol/L KBrO_3 依次加入带有恒温夹套和磁力搅拌器的玻璃反应器中,打开搅拌器,插入电极,记录图形,此图记作图1-A。在同一温度下,将8.4 mL 0.7 mol/L H_2SO_4 、4.2 mL 0.5 mol/L $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 、0.8 mL 0.04 mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、0.8 mL 6.25×10^{-3} mol/L KI 和5.8 mL 0.2 mol/L KBrO_3 依次加入玻璃反应器中,打开搅拌器,插入电极,记录图形,此图记作图1-B。比较2个振荡图形,体系B振荡图形的振幅增大,周期亦增大,由此建立碘离子修饰的振荡体系。

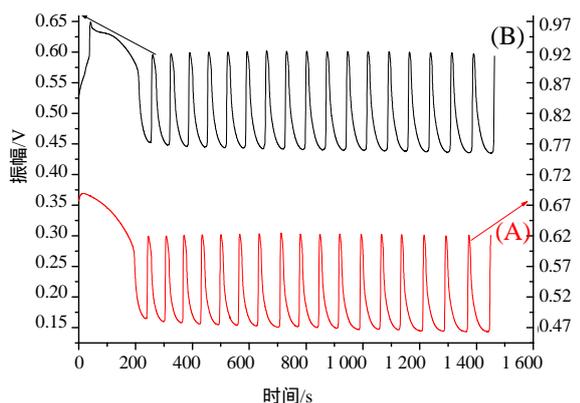


图1 B-Z 振荡体系(A)和修饰后的 B-Z 振荡体系(B)

Fig. 1 B-Z oscillating chemical system (A) and I-ion modified B-Z oscillating chemical system (B)

用 1.25×10^{-4} mol/L的罗丹明B溶液分别对2个振荡体系进行扰动时,两者的响应信号有所不同,修饰后的B-Z化学振荡体系罗丹明B更加灵敏(如图2-A和图2-B所示)。

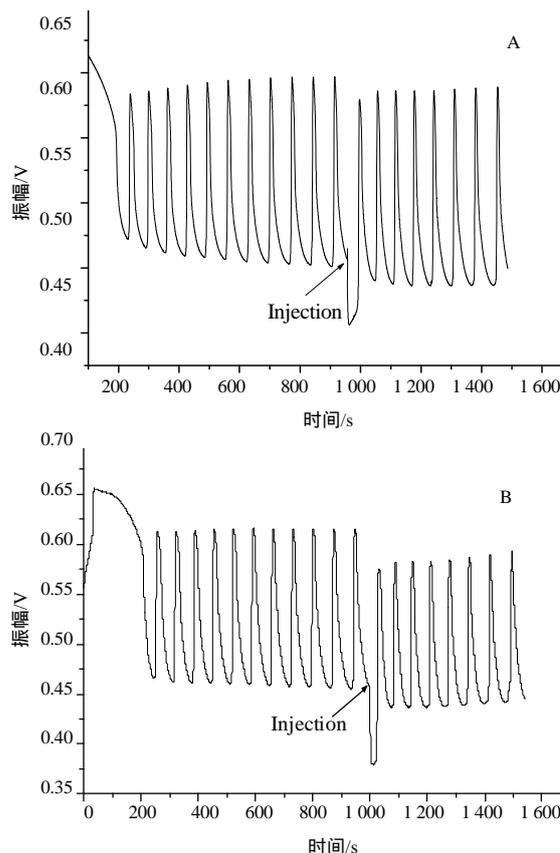


图2 罗丹明 B 对碘离子修饰的 B-Z 振荡体系(B)和原 B-Z 振荡体系(A)的扰动

Fig.2 Perturbation profile of the I-ion modified B-Z oscillating chemical system(B) and B-Z oscillating chemical system(A) added with rhodamine B

1.2.2 试验条件的优化

丙二酸浓度过高或过低都会影响体系的稳定性,随 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 浓度的减小,体系的周期增大,诱导期和振幅变化不明显,当 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 浓度为0.095 mol/L时图形失稳。考察 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 浓度为0.095 ~ 0.135 mol/L时罗丹明B对修饰体系的扰动情况。

溴酸钾浓度也会影响体系的稳定性,随 KBrO_3 浓度的减小,体系的诱导期增长,周期亦增长,考察 KBrO_3 浓度为 4.60×10^{-2} ~ 7.50×10^{-2} mol/L时罗丹明B对修饰体系的扰动情况。

随着硫酸铈浓度的增大,体系的诱导期和周期均减少,考察 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 浓度为 1.0×10^{-3} ~ 2.0×10^{-3} mol/L时罗丹明B对体系的扰动情况。

随着碘化钾浓度的降低,体系的周期和振幅减小,考察 KI 浓度为 1.25×10^{-4} ~ 3.5×10^{-4} mol/L时,罗丹明B对体系的扰动情况。

在B-Z振荡反应中,酸度过高或过低将直接影响体系的稳定性,硫酸浓度为0.679 ~ 0.736 mol/L

时,可以得到稳定的化学振荡图形。

2 结果与分析

2.1 振荡体系中罗丹明B的检测

在稳定的振荡体系中加入不同浓度的罗丹明B溶液,对体系的扰动不同。为了获得更好的重复性,从振荡图形趋于规则稳定的第3个周期开始进样,发现在第12个周期的低点进样对体系的扰动最明显。当一定量的罗丹明B加入到体系时引起振幅的变化,其进样前后的振幅分别记 A_0 和 A ,选择振幅变量 $\Delta A=A-A_0$ 为检测信号,振幅变量 ΔA 与加入罗丹明B浓度的负对数线性相关,线性方程为: $\Delta A=136.247-21.790(-\lg C)$ 。罗丹明B浓度为 $7.5\times 10^{-7} \sim 7.0\times 10^{-4}$ mol/L时,呈现良好的线性关系(图3),相关系数为0.998 7,检出限为 8.7×10^{-8} mol/L。

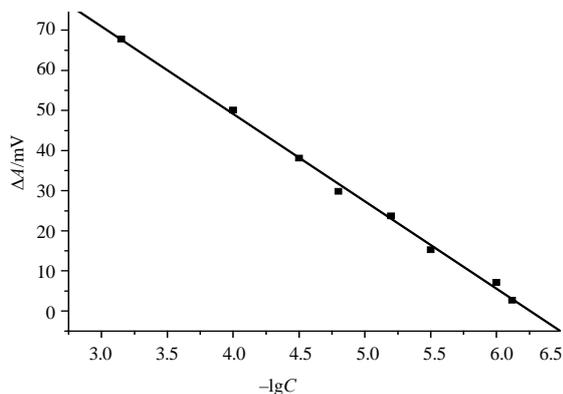


图3 振幅变量 ΔA 与加入罗丹明B的浓度负对数的关系

Fig. 3 Calibration curve for determination of rhodamine B

2.2 振荡体系的影响因素

当 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 的浓度为0.105 mol/L时,罗丹明B对修饰体系的扰动最大(图4-A),选择丙二酸的浓度为0.105 mol/L。当 KBrO_3 浓度为 5.80×10^{-2} mol/L时,罗丹明B对修饰体系的扰动最灵敏(图4-B),故选择溴酸钾的浓度为 5.80×10^{-2} mol/L。当硫酸铈浓度为 1.60×10^{-3} mol/L时,罗丹明B对修饰体系的扰动最强(图4-C),选择硫酸铈的浓度为 1.60×10^{-3} mol/L。当碘化钾浓度为 2.5×10^{-4} mol/L时,罗丹明B对修饰体系的响应最强(图4-D),选择碘化钾的浓度为 2.5×10^{-4} mol/L。当硫酸浓度为0.7 mol/L时,体系对罗丹明B的响应最大(图4-E),选择硫酸的浓度为0.7 mol/L。

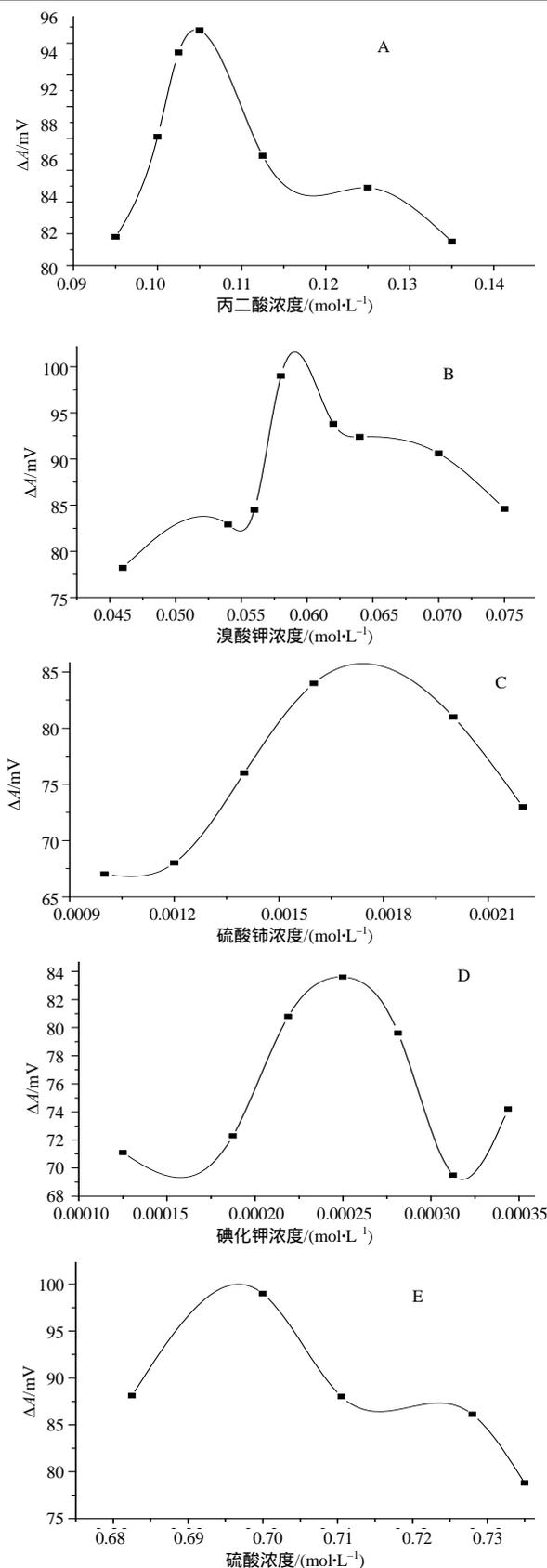


图4 各因素对罗丹明B测定的影响

Fig. 4 The influence of different conditions on determination of rhodamine B

2.3 回收率

利用碘离子修饰的 B-Z 振荡体系, 检测 4 个辣椒面样品中的罗丹明 B。当罗丹明 B 浓度为 $15.88 \times 10^{-5} \sim 20.33 \times 10^{-5}$ mol/L 时, 其回收率为 99.7% ~ 98.1%, 当浓度在 $24.48 \times 10^{-5} \sim 34.17 \times 10^{-5}$ mol/L 时, 其回收率为 100.6% ~ 101.2%(表 1)。

表 1 辣椒面中罗丹明 B 的检测

Table 1 Determination of Rhodamine B in capsicum powder mol/L

样品	原量	加入量	测定值	回收率/%
1	14.79×10^{-5}	1.09×10^{-5}	15.84×10^{-5}	99.7
2	14.79×10^{-5}	5.54×10^{-5}	19.95×10^{-5}	98.1
3	14.79×10^{-5}	9.69×10^{-5}	24.64×10^{-5}	100.6
4	14.79×10^{-5}	19.38×10^{-5}	34.60×10^{-5}	101.2

参考文献:

- [1] 龙四红, 熊瑛. 高效液相色谱-串联质谱法测定油辣椒中罗丹明 B[J]. 贵州化工, 2012, 37(4): 30-32.
- [2] 孙磊龙, 杨志华. 高效液相色谱测定食品中的罗丹明 B[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(7): 1648-1649.
- [3] 林长虹, 胡书玉, 黄达错, 等. 辣椒及其制品中罗丹明 B 的超高效液相色谱荧光检测[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 140-141.
- [4] 王传现, 韩丽, 方晓明, 等. 食品中的罗丹明 B 的高效液相色谱荧光检测[J]. 仪器分析, 2008(1): 27-30.
- [5] Jimenez-Prieto R, Silva M, Perez-Bendito D. Analyte pulse perturbation technique: A tool for analytical determination in far-from-equilibrium dynamic systems[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67: 729-734.
- [6] Jimenez-Prieto R, Silva M, Perez-Bendito D. Approaching the use of oscillating reactions for analytical monitoring[J]. Analyst, 1998, 123: 1R-8R.
- [7] Gao J Z. Application of oscillating chemical reaction to analytical chemistry: Recent developments[J]. Pakistan Journal of Biological Science, 2005, 8: 512-519.
- [8] Gao J Z, Qu J, Yang W, et al. Kinetic determination of tryptophan by using the B-Z oscillating chemical system[J]. Amino Acids, 2009, 36(4): 391-397.
- [9] 梁逸曾, 俞汝勤. 化学振荡反应用于分析测试——测定铊及汞离子的 B-Z 反应体系[J]. 高等学校化学学报, 1988, 9: 881-885.
- [10] Gao J Z, Chen H, Dai H X, et al. Improved sensitivity for transition metal ions by use of sulfide in the belousov-zhabotinskii oscillating reaction[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 571: 150-155.
- [11] Gao J Z, Wang W B, Ren J, et al. Determination of trace amounts of mercury ion by using a modified belousov-zhabotinskii oscillating chemical reaction[J]. Chemistry Journal International, 2009, 11(2): 9-14.
- [12] 王文斌, 高锦章, 任杰, 等. 8-羟基喹啉对碘离子修饰的 B-Z 化学振荡体系的扰动[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(12): 1618-1622.

责任编辑: 罗慧敏

英文编辑: 罗维