

粮食中微量锗分析方法的研究

任大林 王笃圣 天津医科大学 (300070)

摘要 用胶束增溶分光光度法测定粮食中微量锗的含量, 硝酸回流消化, NaOH 溶解残渣, 并对测定的条件进行了试验。方法简单, 精密度好, 回收率 92.4% ~ 102.5%。

关键词 胶束增溶分光光度法 锗 粮食

从 50 年代起, 医学研究发现锗对人体有许多作用。有机锗在抗癌、抗衰老, 治疗高血压、糖尿病, 提高人体自身免疫功能等方面已有许多研究。^[1] 市场上已出现多种有机锗保健饮品, 但粮食中锗含量的研究报告不多。食物中锗的测定方法, 主要有原子吸收光谱法^[2] 和分光光度法。^[3] 锗是易挥发元素, 食物共存物质干扰,^[4] 都影响了原子吸收光谱法测定锗的重现性和选择性。我们采用硝酸消化粮食样品, 碱溶解残渣, 胶束增溶分光光度法测定食品中微量锗。^[5] 本方法简便、准确、灵敏度较高。测定了粮食中锗含量, 结果令人满意。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

721 型分光光度计 上海分析仪器厂。

调温沙浴电热板。

锗标准溶液 精确称取 0.1441g 光谱纯 GeO₂, 加少量 NaOH 颗粒和 5mL 去离子水, 加热溶解后, 加 0.1mol/L HCl 中和并稀释到 100mL, 此溶液含锗 1mg/mL。使用前用此液稀释成 1μg/mL 为锗应用液。

硝酸(高级纯)。

硫酸(高级纯)。

10mol/L NaOH(优级)。

6mol/L HCl(优级)。

0.25% 聚乙烯醇。

2% 溴代十六烷三甲基铵(CTMAB)。

0.04% 苯基荧光酮。

1.2 校正曲线

在 10mL 比色管中加入 1μg/mL 锗标准应

用液 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0mL, 加去离子水至 5mL, 加 6mol/L HCl 1mL, 0.25% 聚乙烯醇 0.5mL, 2% CTMAB 1mL, 0.04% 苯基荧光酮 0.5mL, 混匀。放置 5min 后, 用 2cm 比色皿, 508nm 波长在 721 型分光光度计上测定吸光度。锗浓度与吸光度间回归方程为 $y = 1.944x - 7.34 \times 10^{-3}$, $r = 0.9998$ 。说明在测定范围内(锗含量 0~1.0μg)符合比尔定律, 在大量样品分析时, 只需作试剂空白和一个浓度的锗标准管(双份)即可。

1.3 样品的测定

样品的前处理 称取 1.000~3.000g 样品, 加入 100mL 凯式烧瓶中, 加硝酸 7mL, 去离子水 3mL, 瓶口盖上小漏斗。在沙浴电热板上缓慢加热, 待消化液剧烈反应过后, 升高炉温。消化液挥发减少至 0.5mL 左右时, 再加 2mL 硝酸, 并以此量不断补充酸。消解液清亮时, 加 0.2mL 硫酸。当消解液变为无色时, 大火赶酸至近干。取下烧瓶冷却。加 2mL 10mol/L NaOH, 加热溶解残渣后, 加 8mL 6mol/L HCl。

锗的测定 取 5mL 上述消解完毕的溶液, 放入 10mL 比色管中, 加 0.25% 聚乙烯醇 0.5mL, 2% CTMAB 1mL, 0.04% 苯基荧光酮 0.5mL, 混匀。按校正曲线的条件测定吸光度。

计算 每克样品中锗含量(μg)

$$= \frac{\text{标准管浓度}(\mu\text{g})}{\text{标准管吸光度}} \times \frac{\text{样品管吸光度}}{\text{取样量}} \times 2$$

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

锗是易挥发元素, 样品在干式灰化时可损

失 20% ~ 30% 以上。^[6]用硝酸在长颈的凯式烧瓶中消解样品,并盖上小漏斗,产生回流效果,减少锆的挥发损失。加入少量硫酸可使消化更完全,也防止消化的残渣过干或灰化难溶解。最后加 NaOH 和 HCl 共 10mL 定容。省去样品

转移的麻烦。锆的回收率为 92.4% ~ 102.5%。

2.2 酸度对测定的影响

取锆标准工作液 1mL,加不同量的 HCl,测定各自的吸光度,结果见表 1。酸度在很宽范围内对锆与苯基荧光酮显色反应没有影响。

表 1 酸度对测定的影响

管 号	10	11	20	21	30	31	40	41	50	51
加锆(μg)	/	1.0	/	1.0	/	1.0	/	1.0	/	1.0
6mol/L HCl (mL)	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0	2.0	3.0	3.0	4.0	4.0
吸光度	0	0.475	0	0.470	0	0.470	0	0.480	0	0.475

2.3 CTMAB 用量对测定的影响

CTMAB 是长碳链的季铵盐,在水溶液中容易成胶体,能增强酸性染料在水中溶解能力,称为胶束增溶作用。取锆标准应用液 1mL,加不

同量 CTMAB,测定各自吸光度,结果见表 2。结果表明 CTMAB 加入量在 0.2~ 2.0mL 时显色反应比较稳定。

表 2 CTMAB 用量的影响

管 号	10	11	20	21	30	31	40	41	50	51	60	61
加锆(μg)	/	1.0	/	1.0	/	1.0	/	1.0	/	1.0	/	1.0
2% CTMAB (mL)	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0	2.0
吸光度	0.00	0.21	0.00	0.47	0.00	0.49	0.00	0.49	0.00	0.50	0.00	0.49

2.4 分析方法的精密度和准确度

标准锆测定的精密度 目前我国无锆标准参考物质。我们用锆标准液经消化后测定吸光度,与没有消化的标准液测定的吸光度进行比

较,结果见表 3。用本法消化测定的结果其精密度好,误差小,批内相对标准差 1.6% ~ 2.3%,批间 3.3%。

表 3 加锆 1 μg 消化前后测定吸光度的比较

批数	锆吸光度		RSD	S%
	消化前	消化后		
1	0.490	0.480 \pm 0.008(6)	1.6	- 2.0
2	0.495	0.505 \pm 0.012(6)	2.3	+ 2.0
3	0.490	0.475 \pm 0.010(6)	2.1	- 3.1
批间		0.487 \pm 0.016	3.3	

() 内为每批消化数量

样品测定的回收率 用不同粮食样品加入 标准锆测定回收率,结果见表 4。平均回收率为

97.8% ±4.4%。

量, 获得满意的效果。

表4 锗的回收率 μg

样品	样品锗含量	加标准锗量	加标后锗含量	回收率 %
面粉	0.2800	0.50	0.766	97.2
大米	0.1750	0.50	0.640	93.0
小米	0.2350	0.50	0.745	102.0
玉米	0.2030	0.50	0.665	92.4
绿豆	0.2165	0.50	0.729	102.5
黄豆	0.4155	0.50	0.914	99.9
平均回收率			97.8 ±4.4	

3 参考文献

- 1 顾东蕾, 等. 有机锗抗癌药物研究进展. 国外医学, 1988; 9(1): 4
- 2 板野一臣, 等. 健康饮料水中的锗化合物的分析. 食品卫生学杂志(日文), 1992; 33: 231
- 3 川又秀一, 等. 还流式酸分解, 用和铁共同沉淀法分析食品中锗含量. 食品卫生学杂志(日文), 1987; 28: 390
- 4 Johnson D J. et al. The determination of germanium by atomic absorption spectrometry with a graphite tube atomizer. Anal Chem Acta, 1973, 67: 79
- 5 张宁, 等. 胶束增溶分光光度法快速测定有机锗制剂中锗. 全国第四届医学微量元素. 全国第一届

规范化名词

编者按 随着世界科学技术的迅速发展, 出现了大批科技名词术语。统一科技名词对科学知识的传播、国内外科技交流、学科间沟通、科技图书的编纂、出版和检索等方面都是不可缺少的。世界上经济发达国家都十分重视科技名词术语的统一。经国务院批准, 我国于 1985 年 4 月正式成立了全国自然科学名词审定委员会, 根据国务院授权, 委员会审定公布的名词术语, 科研、教学、经营及新闻出版等各部门均应遵照使用。《中国食品卫生杂志》为了贯彻国务院的方针, 促进科技术语规范化, 将结合食品卫生专业陆续刊登一系列委员会公布的科技名词。希望读者积极学习并逐渐使用推荐的规范化名词代替以往人们习惯使用的非规范化名词。

规范化名词

半合成培养基

天然培养基

富集培养基

相对标准[偏]差 *RSD*

正态分布

观测值

标准[偏]差

χ^2 检验

校正曲线

非规范化名词

半合成产毒培养基

天然产毒培养基

增菌培养基

变异系数 *CV*

高斯分布

测定值

均方根偏差

卡方检验

标准曲线

注: [] 中的字使用时可省略。